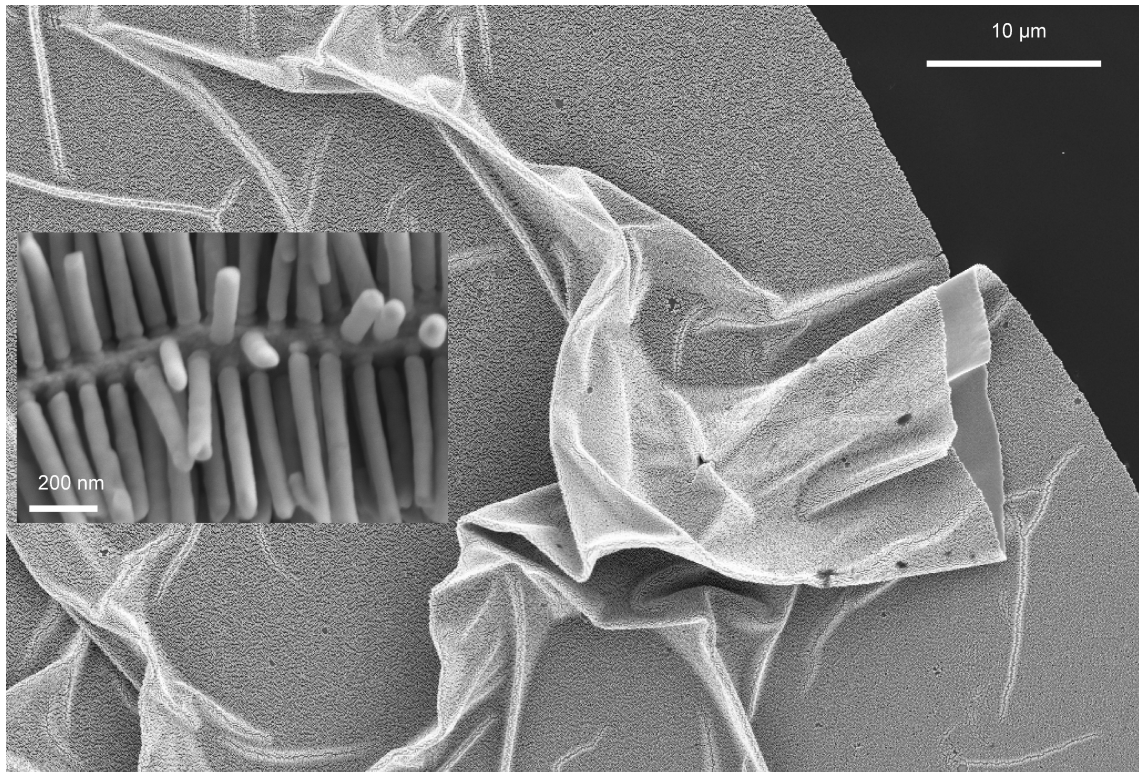


# Herstellung substratgestützter, nanoporöser Aluminiumoxid-Templates und ihre Anwendung für die Präparation von hocheffizienten SERS-Substraten



## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

(Dr.-Ing.)

der Technischen Fakultät

der Christian-Albrecht-Universität zu Kiel

**Salah Habouti**

Kiel, 2014



**1. Gutachter: Prof. Dr. Franz Faupel**

**2. Gutachter: Prof. Dr. Mohammed Es-Souni**

Tag der mündliche Prüfung: 19.12.2014





## Kurzfassung

Nanostrukturen aus Gold und Silber haben sich als hochwirksame Substrate für die Oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) erwiesen. Die hohe Verstärkung des elektromagnetischen Felds an solchen Strukturen erlaubt es, adsorbierte Moleküle in sehr geringer Konzentration bis hin zu einem Einzelmolekül mittels Ramanspektroskopie nachzuweisen und zu charakterisieren. Die praktische Umsetzung zu SERS-basierten Sensoren ist jedoch dadurch erschwert, dass es noch keine einfache und kostengünstige Herstellungsmethode von großflächig geordneten, nanostrukturierten Substraten mit hohen und reproduzierbaren Raman-Verstärkungsfaktoren gibt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Anfertigung von Edelmetallnanostrukturen mittels Templateverfahren und deren Verwendung als SERS-Substrate.

Im ersten Teil der Arbeit wurde das Verfahren zur Herstellung von Templaten aus anodischem Aluminiumoxid (AAO) untersucht und weiterentwickelt. Durch Anodisierung von hochreiner Al-Folie entstand eine dünne Schicht aus AAO-Nanoporen, die anschließend vom Al-Rest befreit wurde. Die 10 bis 40  $\mu\text{m}$  dicken AAO-Membrane wurden nach weiteren Vorbereitungsschritten (Öffnen der Poren, einseitiges Metallisieren und Verstärken) als Template für die elektrochemische Abscheidung von Gold- und Silber-Nanodrähten eingesetzt. Der zentrale Nachteil der Verwendung von freien AAO-Membranen für die Erzeugung metallischer Nanostrukturen ist der mühsame und langwierige Herstellungsprozess. Es kommt hinzu, dass Nanomaterialien mit hohen Formfaktoren beim Freilegen mechanisch kollabieren können. Eine bessere Alternative zu den freien Membranen sind "substratgestützte" AAO-Template. Für ihre Herstellung wurden zunächst umfangreiche Arbeiten zwecks Optimierung der Herstellungsbedingungen der Multischichten aus Gold, Titan und Aluminium mit Gasphasenabscheidung (PVD) auf dem gewünschten Substrat durchgeführt. Die Au- und Ti-Schichten wurden im hochfrequenten Modus bei optimalen Ar-Partialdrücken und Abscheideraten gesputtert. Aluminium wurde mit dem Elektronenstrahlaufdampfverfahren abgeschieden. Die Herstellung erfolgte sukzessiv ohne Unterbrechung des Vakuums. Die Goldschicht an der Unterseite der Nanoporen bildet den elektrischen Kontakt für die nachfolgende Anodisierung und im weiteren Verlauf für die elektrochemische Abscheidung der Nanodrähte. Die Ti-Schichten zwischen Substrat und Au, bzw. zwischen Au und Al, dienen der Schichtadhäsion. Die paarweise Haftung der Multischichten, die Topographie und die innere Struktur entscheiden, ob und zu welchem Grad die Al-Schicht anodisiert werden kann, sowie über die Qualität und die Stabilität der Template während der weiteren Herstellungsschritte. Mit glatten und gut haftenden Al-Schichten konnten durch Anodisierung erfolgreich breitflächige Template (bis zu  $100\text{ cm}^2$ ) auf Glas- oder Si-Substraten angefertigt werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden robuste und stabile SERS-Substrate mit hohen und reproduzierbaren Verstärkungsfaktoren präpariert. Sowohl freie als auch substratgestützte AAO-Template wurden für die elektrochemische Abscheidung von Gold- und Silber-Nanodrähten eingesetzt. Zusätzlich zum quasi-eindimensionalen (1D) Wachstum von Gold und Silber in den Poren konnte die Morphologie der Au- und Ag-Nanodrähte durch die Modifizierung der elektrochemischen Abscheidebedingungen kontrolliert werden. Dadurch konnte ein Übergang von eindimensionaler zu mehrdimensionaler Architektur der Nanodrähte erreicht werden, einschließlich der Ausformung von Spitzen und der Bildung von Verzweigungen. Mit diesen komplexen Au- und Ag-Nanostrukturen konnten Raman-Bänder von Rhodamin 6G um Faktoren bis zu  $10^9$  und  $10^{12}$  verstärkt werden. Speziell die Lücken zwischen den einzelnen Zweigen bzw. die Spitzen der Nanodrähte wirken als sogenannte „Hot Spots“. Die starke Konzentration der Hot Spots an der Oberfläche führt zu den gigantisch hohen Verstärkungsfaktoren.



## Abstract

Nanostructures of gold and silver have proven to be highly effective substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The high enhancement of the electromagnetic field in such nanostructures allows detecting and characterizing adsorbed molecules in very low concentrations up to single molecules using Raman spectroscopy. A time- and cost-effective production method of large surface with ordered nanostructures allowing high and reproducible Raman enhancement factors is a prerequisite for the implementation of SERS-based sensors. This work deals with the preparation of noble metal nanostructures by template method and their use as SERS substrates.

In the first part of this work, the process for the preparation of templates with anodic aluminum oxide (AAO) has been studied and refined. By anodization of highly pure aluminum foil, a thin layer of AAO nanopores was formed, which was then detached from the rest of Al. The 10 to 40  $\mu\text{m}$  thick AAO membranes were prepared and used after further processing steps (such as opening the pores, one-sided metallization) as template for the electrochemical deposition of gold and silver nanowires. The main disadvantage of free-standing AAO membranes for the production of metallic nanostructures is the laborious and time-consuming manufacturing process. Furthermore, nanomaterials with high aspect ratio can collapse mechanically during template removal. A better alternative towards handling of the AAO free membranes are those supported by an underlying substrate. Firstly, extensive work was conducted in order to optimize the deposition conditions of the multi-layer structure of gold, titanium and aluminum using physical vapor deposition (PVD). The Au and Ti layers were deposited using radio frequency (RF) sputtering at optimum Ar- partial pressures. Aluminum was deposited using electron beam evaporation with appropriate deposition rates. The deposition of Ti/Au/Ti/Al heterostructure was carried out sequentially without breaking the vacuum. The gold layer acts as rear-contact for the subsequent electrochemical processes (anodization and electrochemical deposition). The titanium layers are used to improve adhesion at the different interfaces. The adhesion of the multi-pairs of layers, the topography and the internal structure influence whether and to what degree the Al layer may be anodized as well as the quality and the stability of the template during the further processing steps. With smooth and well adherent Al layers large-area templates (up to 100  $\text{cm}^2$ ) were successfully prepared on glass or on Si substrates by anodization and pores opening.

In the second part of this work robust and stable SERS substrates were prepared with high and reproducible enhancement factors. Both free and substrate supported AAO templates were used for the electrochemical deposition of gold and silver nanowires. In addition to the quasi-one-dimensional (1D) growth of gold and silver in the pores, the morphology of Au and Ag nanowires could be controlled by the modification of the electrochemical deposition conditions. This allowed a transition from a one-dimensional to multi-dimensional architecture of the nanowires, including the formation of tips, twigs and corrugated nanostructures. With these complex morphologies of the Au and Ag nanostructures, Raman bands of rhodamine 6G could

be enhanced by factors up to  $10^9$  and  $10^{12}$ . Specifically, the gaps between the individual branches or the tips of the nanowires act as "hot spots". The high concentration of hot spots on the surface leads to the huge enhancement factors obtained .

# Inhaltsverzeichnis

<i>Kurzfassung</i> .....	<i>i</i>
<i>Inhaltsverzeichnis</i> .....	<i>v</i>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>6</b>
<b>2 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Grundlagen der Raman-Streuung</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2 Grundlage der oberflächenverstärkten Raman-Streuung</b> .....	<b>13</b>
2.2.1 Elektromagnetische Verstärkung.....	13
2.2.2 Chemische Verstärkung.....	20
<b>2.3 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>23</b>
<b>3 Template aus porösem Aluminiumoxid</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1 Grundlagen</b> .....	<b>28</b>
3.1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung.....	29
3.1.2 Elektrochemische Oxidation von Aluminium .....	32
3.1.3 Bildungsprozess der Aluminiumoxid-Nanoporen .....	34
<b>3.2 Herstellung von freien AAO-Templaten</b> .....	<b>37</b>
<b>3.3 Herstellung von substratgestützten AAO-Templaten</b> .....	<b>39</b>
3.3.1 Abscheidung und Charakterisierung der Multischichten .....	40
<b>3.4 Elektrochemische Abscheidung in substratgestützte AAO-Membrane</b> .....	<b>46</b>
3.4.1 Abscheidung in Template aus Al-Sputterschichten .....	46
3.4.2 Abscheidung in Template aus aufgedampften Al-Schichten .....	48
<b>3.5 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>51</b>

4	<i>„Synthesis of silver nano-fir-twigs and application to single molecules detection“</i>	55
	Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.....	63
5	<i>„On-substrate, self-standing Au-nanorod arrays showing morphology controlled properties“</i> .....	65
	Ergänzende Materialien zu Kapitel 5.....	75
6	<i>„Self-standing corrugated Ag and Au-nanorods for plasmonic applications“</i> .....	77
7	<i>„Au-NR/VO<sub>2</sub>-NP nanocomposites supported on glass substrates: microstructure and optical properties“</i> .....	85
	Ergänzende Materialien zu Kapitel 7.....	93
8	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i> .....	99
	<i>Liste weiterer Publikationen mit eigener Beteiligung:</i> .....	103
	<i>Danksagung</i> .....	109

# 1 Einleitung

Edelmetallnanostrukturen (EMNS) erfahren eine zunehmende Bedeutung als Funktionsstrukturen für eine Reihe von Anwendungen in Querschnittstechnologien. Sie finden Einsatz in der Biotechnologie (Biosensorik, Biomarker, Antikörperkopplung, etc.), in der Katalyse und in der Gassensorik [1-9]. Au- und Ag-Nanostrukturen (Nanoteilchen und 1D-Nanostrukturen) werden unter anderem für die Detektion von Spuren aus organischen und anorganischen Stoffen verwendet [10,11]. Solche hochempfindliche Sensoren können z.B. in der Raumluftüberwachung oder zur Detektion von Spuren von Sprengstoffen eingesetzt werden. Au-Nanostrukturen sind auch Kandidaten für eine Behandlung von Tumoren durch plasmonische lokale Überhitzung [12,13].

Grundlegend für obige Anwendungen sind die außerordentlichen optischen Eigenschaften der EMNS, u.U. gepaart mit der Oberflächenaffinität solcher Nanostrukturen für bestimmte Funktionsgruppen von Molekülen bzw. Chromophoren (Nano-Biosensorik). Durch die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den lokalisierten Plasmonen an der Oberfläche der Nanostrukturen können Resonanzen (engl. Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) auftreten [14,15]. Die Intensität des elektrischen Feldes, die Streuung und auch die Absorption können dabei verstärkt werden. Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit die Plasmonenresonanz in einem breiten Bereich zu tunen. Dies erreicht man durch die Wahl des Metalls oder durch die Kontrolle von Geometrie, Formfaktor und Abstand zwischen den Nanostrukturen [1,16-18]. Daraus ergeben sich Verschiebungen von Plasmonenpeaks (größenabhängig), Intensitätsänderungen (formabhängig) und Kopplungsvorgänge (formfaktorabhängig). Weiterhin ist die Lage der Plasmonenpeaks vom umgebenden dielektrischen Medium abhängig, worauf die Nano-Biosensorik beruht.

Im Bereich der erneuerbaren Energien versprechen plasmonische Strukturen ein großes Potential. Beispielsweise ermöglicht der Einsatz von Edelmetallnanoteilchen in Verbindung mit Halbleiteroxiden beim Lichteintrag (Engl. Light Harvesting) eine große Ausbeute an Energie im sichtbaren Wellenlängenbereich [19-23]. Dabei werden entweder in einer Oxidschicht eingebettete Edelmetallnanoteilchen oder Core-Shell-Strukturen verwendet. Durch die LSPR an Edelmetallnanoteilchen wird das Absorptionsmaximum in den sichtbaren Bereich verschoben, was eine höhere Lichtausbeute ermöglicht. Dieses Prinzip findet Verwendung in plasmonenverstärkten Solarzellen [23,24], Farbstoffsolarzellen (DSSC) [25] und Elektroden für die Elektrolyse [20].

Eine sehr interessante Anwendung finden EMNS (vor allem aus Gold oder Silber) in den Bereichen der biologischen und chemischen Sensorik, die sich auf der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (engl. Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) stützen. Moleküle zeigen ein verstärktes Raman-Signal wenn sie sich in der unmittelbaren Nähe von EMNS aufhalten. Die Höhe der Verstärkung, der sogenannte Verstärkungsfaktor, hängt von den geometrischen Eigenschaften einzelner EMNS und von der elektromagnetischen Kopplung zwischen benachbarten EMNS ab.

Das Fehlen einfacher Strategien zur Herstellung von robusten SERS-Substraten mit reproduzierbarem Raman-Verstärkungsfaktor erschwert die praktische Verwendung von SERS-basierten Sensoren [26]. Mit Hilfe der modernen Nanotechnologie zur Kontrolle nanodimensionaler Strukturen und Materialien wurden in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Edelmetallnanostrukturen können in vielen Geometrieformen und Größen über Redoxreaktionen in kolloidalen Lösungen [27] oder über Ionen- bzw. Elektronenstrahlolithographie auf einem Substrat hergestellt werden. Die Beschichtung von Substraten mit einer kolloidalen Lösung führt dazu, dass die Nanostrukturen agglomerieren oder kollabieren. Bisher lassen sich keine geordneten Nanostrukturen mit definierten Abständen zwischen den Kolloidteilchen realisieren. Lithographie ermöglicht zwar die Nanostrukturierung von Substratoberflächen mit Teilchen



definierter Geometrie, Abstand und Größe, aber das Verfahren ist zeit- und kostenintensiv.

Ein alternatives, kostengünstigeres Verfahren stellt das direkte Abscheiden von Nanostrukturen in feste Schablonen dar. Bei diesem sogenannten Template-Verfahren bestimmt die Schablone die Dimension, den Formfaktor und den Abstand der abgeschiedenen Nanoteilchen. Großflächige Substrate lassen sich mit geringem Zeitaufwand strukturieren.

Der Schwerpunkt in dieser Arbeit liegt in der Herstellung von Templaten aus anodisiertem Aluminiumoxid (AAO), der elektrochemischen Abscheidung von EMNS und deren Verwendung hauptsächlich als SERS-Substrate. Es wurden sowohl freitragende als auch substratgestützte AAO-Template hergestellt und verwendet. Während die freitragenden AAO-Membrane bereits intensiv für die elektrochemische Abscheidung von Nanoröhrchen (NR) und Nanodrähten (ND) verschiedenster Metalle, Oxide und Legierungen eingesetzt wurden [28] existieren nur wenige vergleichbare Studien zu den substratgestützten AAO-Membranen [29-34]. Substratgestützte Membrane sind zwar schwieriger in der Herstellung als die freistehende Membrane, aber sie vereinfachen eine nachfolgende Synthese metallischer Nanostrukturen. Die Herstellungsschritte der substratgestützten AAO-Membrane, bestehend aus der Gasphasenabscheidung der Schichtheterostruktur (Adhäsionsschicht, Elektrode und Al-Film), der Anodisierung der Aluminiumschicht, der Porenöffnung und der Entfernung der Sperrschicht, wurden optimiert und das nachfolgende Wachstum metallischer Nanostrukturen untersucht. Hierzu wurden Glas, Silizium-Wafer und ITO-beschichtetes Glas als Trägersubstrate für die AAO-Template eingesetzt. Bei der elektrochemischen EMNS-Synthese lag der Schwerpunkt auf der Modifikation und Kontrolle der Morphologie von eindimensionalen Nanodrähten. Ziel war es SERS-Substrate mit möglichst hoher und reproduzierbarer Verstärkung des Raman-Signals über eine breite Fläche anzufertigen. Modellrechnungen und experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die Dichte an sogenannten „Heißpunkten“ (engl. Hot spots) entscheidend für den

SERS-Effekt ist [35,36]. Bei Au- und Ag-Nanodrähten mit zusätzlicher 2D und 3D Architektur (Spitzen, Zweige, scharfe Kanten, usw.) wird das Raman-Signal so verstärkt, dass die einzelnen Moleküle detektiert werden können [10,11]. Durch geschickte Optimierung der Abscheidebedingungen konnten wir die Morphologie der Nanostrukturen gezielt steuern und somit die Dichte an „Hot Spots“ signifikant steigern.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden Kapitel:

- In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der Raman-Streuung und der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) eingeführt.
- In Kapitel 3 werden die Verfahren zur Herstellung der AAO-Template vorgestellt. Zunächst werden die Grundlagen der physikalischen Gasphasenabscheidung als wichtigster Bestandteil zur Herstellung von substratgestützten Nanostrukturen erläutert. Die Gasphasenabscheidung der Multischichten, bestehen aus Al- und Gold-Schichten für den elektrischen Kontakt ist kritisch aufgrund der hohen Anforderung an der Filmheterostruktur. Während der Anodisierung der Al-Schicht bei hohen elektrischen Feldern steigt die mechanische Spannung auf der unterliegenden Schicht und kann so zum Ablösen des AAO-Filmes führen. Zusätzlich zur Haftung zwischen den abgeschiedenen Schichten und zwischen Film und Substrat bestimmen weitere Faktoren die Qualität der Template. Zu diesen Faktoren gehören unter anderem die Topographie und die innere Struktur des Al-Filmes, welche für die Homogenität in der lateralen Verteilung und für die Gleichmäßigkeit des Tiefenwachstums entscheidend sind.
- Kapitel 4 veröffentlicht als:  
*„Synthesis of silver nano-fir-twigs and application to single molecules detection“*  
Salah Habouti, Claus-Henning Solterbeck und Mohammed Es-Souni.  
*J. Mater. Chem.* **20** (2010) 5215–5219.
- Kapitel 5 veröffentlicht als:

*„On-substrate, self-standing Au-nanorod arrays showing morphology controlled properties“*

Salah Habouti, Mária Mátéfi-Tempfli, Claus-Henning Solterbeck, Martha Es-Souni, Stefan Mátéfi-Tempfli und Mohammed Es-Souni.

*Nano Today* **6** (2011) 12-19.

- Kapitel 6 veröffentlicht als:

*„Self-standing corrugated Ag and Au-nanorods for plasmonic applications“*

Salah Habouti, Mária Mátéfi-Tempfli, Claus-Henning Solterbeck, Martha Es-Souni, Stefan Mátéfi-Tempfli und Mohammed Es-Souni.

*J. Mater. Chem.* **21** (2011) 6269–6273.

- Kapitel 7 veröffentlicht als:

*„Au-NR/VO<sub>2</sub>-NP nanocomposites supported on glass substrates: microstructure and optical properties“*

Salah Habouti und Mohammed Es-Souni.

*CrystEngComm* **16** (2014) 3068-3071.

- Kapitel 8: Zusammenfassung und Ausblick

## 1.1 Literaturverzeichnis

- [1] E. C. Dreaden, A. M. Alkilany, X. H. Huang, C. J. Murphy und M. A. El-Sayed, The golden age: gold nanoparticles for biomedicine, *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 2740.
- [2] B. Sepúlveda, P. C. Angelomé, L. M. Lechuga und L. M. Liz-Marzán, LSPR-based nanobiosensors, *Nano Today* **4** (2009) 244.
- [3] G. A. Sotiriou, Biomedical applications of multifunctional plasmonic nanoparticles, *Wiley Interdiscipl. Rev. Nanomed. Nanobiotechnol.* **5** (2013) 19.
- [4] S. Q. Liu und Z. Y. Tang, Nanoparticle assemblies for biological and chemical sensing, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 24.
- [5] F. Favier, E. C. Walter und R. D. Penner, Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays, *Science* **293** (2001) 2227.
- [6] C. Zhang, L. Liu, X. Cui, L. Zheng, Y. Deng, und F. Shi, Chlorine as an Indicator in the Controllable Preparation of Active Nano-Gold Catalyst, *SCIENTIFIC REPORTS* **3** (2013) 1.
- [7] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwmann, Electrocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion to Oxalate by a Copper Complex, *Science* **327** (2010) 313.
- [8] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney und R. W. Murray, Gold Nanoparticles: Past, Present, and Future, *Langmuir* **25** (2009) 13840.
- [9] L. Kubus, H. Erdogan, S. S. Cetin, E. Biskin, G. Demirel, Plasmon-enhanced photocatalysis on anisotropic gold nanorod arrays, *ChemCatChem* **5** (2013) 2973.
- [10] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, und M. S. Feld, Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), *Phy. Rev. Lett.* **78** (1997) 1667.
- [11] S. Nie und S. R. Emory, Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering, *Science* **275** (1997) 1102.
- [12] G. von Maltzahn, A. Centrone, J. H. Park, R. Ramanathan, M. J. Sailor, T. A. Hatton und S. N. Bhatia, SERS-Coded Gold Nanorods as a Multifunctional Platform for Densely Multiplexed Near-Infrared Imaging and Photothermal Heating, *Adv. Mater.* **21** (2009) 3175.

- 
- [13] V. Cebrian, F. Martin-Saavedra, L. Gomez, M. Arruebo, J. Santamaria, N. Vilaboa, Enhancing of plasmonic photothermal therapy through heat-inducible transgene activity, *Nanomedicine* **9** (2013) 646.
- [14] S. A. Meier, Plasmonics: Fundamentals and Applications, Springer, New York (2007).
- [15] A. V. Zayatsa, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, Nanooptics of Surface Plasmon Polaritons, *Phys. Rep.* **408** (2005) 131.
- [16] D. P. Lyvers, J.-M. Moon, A.V. Kildishev, V.M. Shalaev, A. Wie, Nanorod Arrays as Plasmonic Cavity Resonators, *ACS NANO* **2** (2008) 2569.
- [17] Y. Fang, H. Wei, F. Hao, P. Nordlander und H. Xu, Remote-Excitation Surface-Enhanced Raman Scattering Using Propagating Ag Nanowire Plasmons, *Nano Lett.* **9** (2009) 2049.
- [18] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications, *Coordination Chemistry Reviews* **249** (2005) 1870.
- [19] Z. Liu, W. Hou, P. Pavaskar, M. Aykol und S. B. Cronin, Plasmon Resonant Enhancement of Photocatalytic Water Splitting Under Visible Illumination, *Nano Lett.* **11** (2011) 1111.
- [20] E. Thimsen, F. Le Formal, M. Grätzel und S. C. Warren, Influence of Plasmonic Au Nanoparticles on the Photoactivity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes for Water Splitting, *Nano Lett.* **11** (2011) 35.
- [21] Y. Tian und T. Tatsuma, Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7632.
- [22] A. Dawson und P. V. Kamat, Semiconductor–Metal Nanocomposites. Photoinduced Fusion and Photocatalysis of Gold-Capped TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/Gold) Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 960.
- [23] H. A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.* **9** (2010) 205.
- [24] D. M. Schaadt, B. Feng, und E. T. Yu, Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles, *App. Phys. Lett.* **86** (2006) 063106.

- [25] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D. Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, H. J. Snaith, Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core–Shell Metal–Insulator Nanoparticles, *Nano Lett.* **11** (2011) 438.
- [26] M. S. Schmidt, J. Hübner and A. Boisen, Large Area Fabrication of leaning Silicon Nanopillars for Surface Enhanced Raman Spectroscopy, *Adv. Mater.* **24** (2012) OP11.
- [27] L. Zhang, W. Niu, G. Xu, Synthesis and applications of noble metal nanocrystals with high-energy facets, *Nano Today* **7** (2012) 586.
- [28] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, und C. A. Mirkin, Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures, *Chem. Rev.* **111** (2011) 3736.
- [29] J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Piraux, Electrodeposited  $L1_0$   $Co_xPt_{1-x}$  nanowires, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** (2005) 909.
- [30] W. Dickson, R. J. Pollard und A. V. Zayats, Molecular Plasmonics with Tunable Exciton–Plasmon Coupling Strength in J-Aggregate Hybridized Au Nanorod Assemblies, *Nano Lett.* **7** (2007) 1297.
- [31] T.R.B. Foong, A. Sellinger, X. Hu, Origin of the Bottlenecks in Preparing Anodized Aluminum Oxide (AAO) Templates on ITO Glass, *ACS Nano* **2** (2008) 2250.
- [32] S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, Vertically Aligned Nanowires on Flexible Silicone using a Supported Alumina Template prepared by Pulsed Anodization, *Advanced Materials* **21** (2009) 4005.
- [33] J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky und M. Moskovits, Plasmonic Photoanodes for Solar Water Splitting with Visible Light, *Nano Lett.* **12** (2012) 5014.
- [34] S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer G. D. Stucky und M. Moskovits, An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons, *Nature Nanotechnology* **8** (2013) 247.
- [35] Challa S. S. R. Kumar, Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2012) 215-260.
- [36] E. C. Le Ru und P. G. Etchegoin, Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects, Elsevier, Amsterdam (2009) Kapitel 6.

## **2 Oberflächenverstärkte Raman-Streuung (SERS)**

Die Raman-Spektroskopie ist ein etabliertes Werkzeug für die Aufnahme von Schwingungsspektren und die Betrachtung von Rotationübergängen der meisten Moleküle. Sie findet Anwendung in verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen. Der Nachweis und die Identifizierung von einzelnen Molekülen, die Bestimmung ihrer Molekülstruktur und die Änderung ihres chemischen Zustandes nach bestimmten Ereignissen sind Schlüsselaufgaben in der analytischen Chemie. Eine der spektroskopischen Methoden für den Nachweis von Einzelmolekülen ist die laserinduzierte Fluoreszenz [1]. Die daraus gewonnenen Informationen sind aber sehr limitiert. Raman-Spektroskopie bietet dagegen zahlreiche Möglichkeiten Moleküle nachzuweisen, zu charakterisieren oder ihre Änderungen zu bestimmen und stellt eine bessere Alternative für solche Untersuchungen dar. Der differentielle Raman-Querschnitt ( $d\sigma/d\Omega$ ), der für ein einfallendes Photon die Wahrscheinlichkeit zu einer bestimmten Raman-Verschiebung angibt, liegt zwischen  $10^{-30}$  und  $10^{-25}$   $\text{cm}^2$  [2]. Damit ist die Empfindlichkeit und somit die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie durch das relativ schwache Signal von nur ca. 1 Raman-Photon aus  $10^7$  einfallenden Photonen begrenzt. Das Raman-Signal wird durch mögliche Fluoreszenz zusätzlich unterdrückt. Mit der Entdeckung der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS) konnte die Empfindlichkeit deutlich verbessert werden. Die Grundlagen von Raman-Streuung und SERS werden in Abschnitt 2.1 und 2.2 eingeführt.

### **2.1 Grundlagen der Raman-Streuung**

Die Grundlagen der Raman-Streuung basieren auf dem Raman-Effekt. Der Effekt wurde von dem indischen Physiker und Nobelpreisträger Chandrasekhra Venkata Raman im Jahr 1928 entdeckt und beschreibt die inelastische Lichtstreuung an Molekülen [3].

## 2.1 Grundlagen der Raman-Streuung

Trifft Licht auf eine nichtabsorbierende Substanz, so wird ein Teil der Strahlung mit derselben Energie wie das einfallende Licht zurückgestrahlt, jedoch mit anderer Richtung oder mit anderer Polarisation (Rayleigh-Streuung). Während des Rayleigh-Streuprozesses bleiben die Energie des Photons und der Zustand des Moleküls erhalten. Bei einem sehr geringen Anteil der einfallenden Strahlung findet jedoch ein Energieübertrag zwischen Photon und Molekül statt, und das Photon wird mit einer anderen Frequenz zurückgestreut (inelastische Streuung). Raman-Streuung ist eine Form des inelastischen Stoßprozesses zwischen Licht mit definierter Wellenlänge (Laser) und einem Molekül. In Abbildung 2.1 sind die Rayleigh- und Raman-Streuungen-Prozesse energetisch und spektral dargestellt.

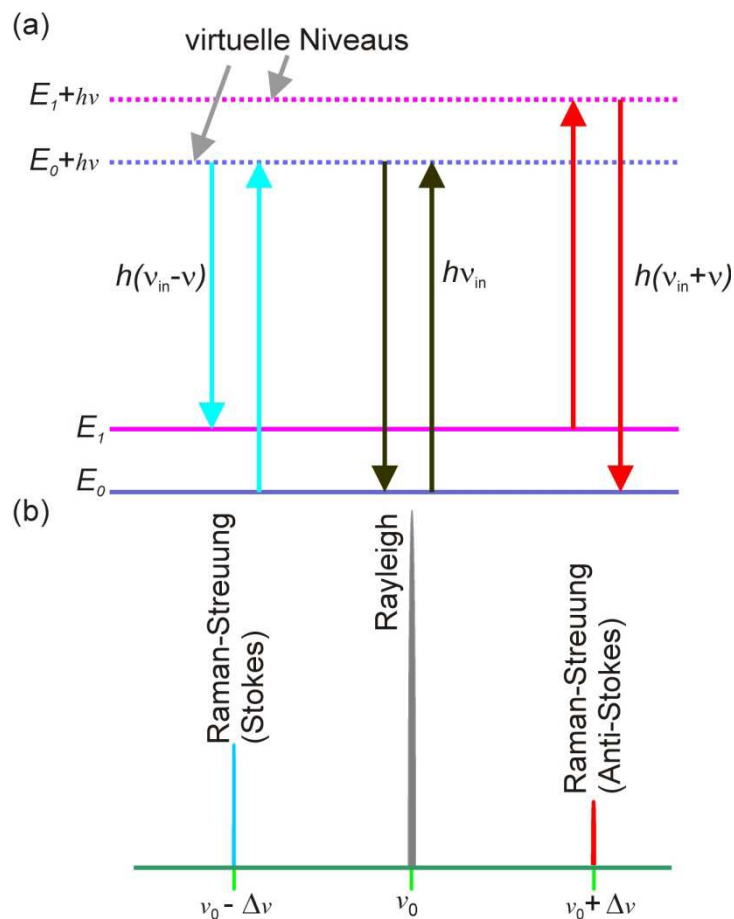


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Streuungsprozesse von Licht an Materie in Form von (a) Energiediagramm und (b) Spektrum, bearbeitet nach [4].



Im Rahmen der klassischen Beschreibung lassen sich viele interessante Eigenschaften der Raman-Streuung auf eine sehr einfache Art und Weise darstellen [5,6].

Die Wechselwirkung zwischen einem Molekül und einer elektromagnetischen Welle mit der Frequenz  $\nu_{in}$  und der elektrischen Feldstärke  $E = E_{max} \cos(2\pi\nu_{in}t)$  kann die Elektronenwolke gegenüber den Molekülrümpfen verschieben und damit ein Dipolmoment innerhalb des Moleküls erzeugen. Das Dipolmoment  $\mu$  ist proportional zum elektrischen Feld:

$$\mu = \alpha E, \quad (2.1)$$

wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit (Tensor) des Moleküls ist und angibt, wie stark sich das Molekül polarisieren lässt.

Wird das Molekül zur Schwingung angeregt, so kann die Polarisierbarkeit abhängig vom jeweiligen Schwingungszustand sein. Damit ist die Polarisierbarkeit formal eine Funktion der sogenannten Schwingungsnormalkoordinaten  $q$  des Moleküls.

Wenn die Schwingungsamplitude sehr klein ist, kann die Polarisierbarkeit in eine Taylorreihe entwickelt werden, die nach dem linearen Term abgebrochen wird:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad (2.2)$$

$\alpha_0$  ist die Polarisierbarkeit im Gleichgewicht des Moleküls.

Setzt man für die Schwingung des Moleküls eine harmonische Oszillation mit der Frequenz  $\nu$  ein, so kann sie in der Form

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (2.3)$$

geschrieben werden.

Setzt man (2.2) und (2.3) in (2.1) ein, dann folgt:

$$\mu = \alpha_0 E_{max} \cos(2\pi\nu_{in}t) + E_{max}q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \cos(2\pi\nu t) \cos(2\pi\nu_{in}t)$$

Mit  $\cos x \cos y = \frac{1}{2}(\cos(x - y) + \cos(x + y))$  gilt also:

$$\begin{aligned} \mu = \alpha_0 E_{max} \cos(2\pi\nu_{in}t) & \qquad \qquad \qquad (2.4) \\ + \frac{1}{2} E_{max}q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 & (\cos(2\pi t(\nu_{in} - \nu)) + \cos(2\pi t(\nu_{in} + \nu))) \end{aligned}$$

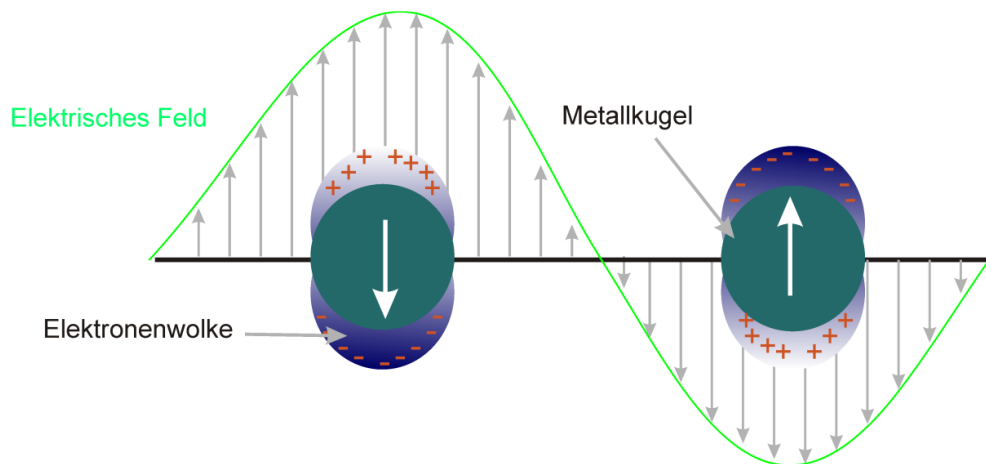
Nach Gleichung (2.4) setzt sich das Dipolmoment aus drei Summanden zusammen: Der erste Term beschreibt die elastische Streuung (Rayleigh-Streuung) und tritt bei der Frequenz  $\nu_{in}$  des einfallenden Feldes auf. Der zweite Summand beschreibt diejenige Raman-Streuung, die bei der um die Schwingungsfrequenz des Moleküls verringerte Anregungsfrequenz  $\nu_{in} - \nu$  auftritt und nach Stokes benannt ist (Blauverschiebung). Der dritte Summand steht für die Anti-Stokes-Streuung und tritt bei  $\nu_{in} + \nu$  auf. Der Rayleigh-Term in Gleichung (2.4) enthält keinen Parameter, der vom Zustand des Moleküls abhängig ist. Die Rayleigh-Streuung kann also keine Informationen über das Molekül liefern. Im Gegensatz dazu sind die Stokes und Anti-Stokes-Termen anhängig von Schwingungsfrequenz und der Polarisierbarkeit des Moleküls. Eine Bedingung für das Auftreten des Raman-Effekts (Stokes und Anti-Stokes ungleich Null) ist, dass die Polarisierbarkeit sich während der Anregung ändern muss ( $\frac{\partial\alpha}{\partial q} \neq 0$ ).

## 2.2 Grundlage der oberflächenverstärkten Raman-Streuung

Die Intensität eines Raman-Bandes ist proportional zum Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit  $\alpha$  mit den Normalkoordinaten  $q$  und proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke. Die Verstärkung des Raman-Signals bedeutet also in der klassischen Form die Verstärkung von mindestens einer der folgenden Größen: (a) die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls (Erhöhung des Raman-Querschnitts) oder (b) die Feldintensität [7]. Die Verstärkung der elektromagnetischen Feldintensität erfolgt über die Anregung der Oberflächenplasmonresonanzen und wird als elektromagnetischer Effekt (EM) bezeichnet [8,9]. Die Verstärkung der Polarisierbarkeit des Moleküls ist als chemischer Effekt bekannt [9-11].

### 2.2.1 Elektromagnetische Verstärkung

Bei der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld des Lichtes werden Elektronen einer Metalloberfläche zu kollektiven Schwingungen angeregt. Eine dabei eventuell entstehende resonante Wechselwirkung heißt Oberflächenplasmon (Surface Plasmons, SP) [12]. Man unterscheidet zwischen fortlaufenden und ortgebundenen SPs [13-16]. Fortlaufende SPs treten an der Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum und einer flachen Metalloberfläche auf. Ortsgebundene Oberflächenplasmonen (LSPs) sind Ladungsdichteschwingungen an der Oberfläche metallischer Nanostrukturen. Der elektromagnetische Effekt ist ein rein physikalischer Prozess, bei dem das einfallende Feld in der unmittelbaren Nähe der Nanostruktur-Oberfläche LSPs anregt [17]. Abbildung 2.2 stellt schematisch die Plasmonenschwingung innerhalb eines kugelförmigen Nanoteilchens und die Verschiebung der Elektronenwolke relativ zum Kern in einem elektrischen Feld dar.



**Abbildung 2.2:** Illustration der Plasmonenschwingung von Nanoteilchen in einem elektromagnetischen Feld und der Verschiebung der Elektronenwolke, bearbeitet nach [18].

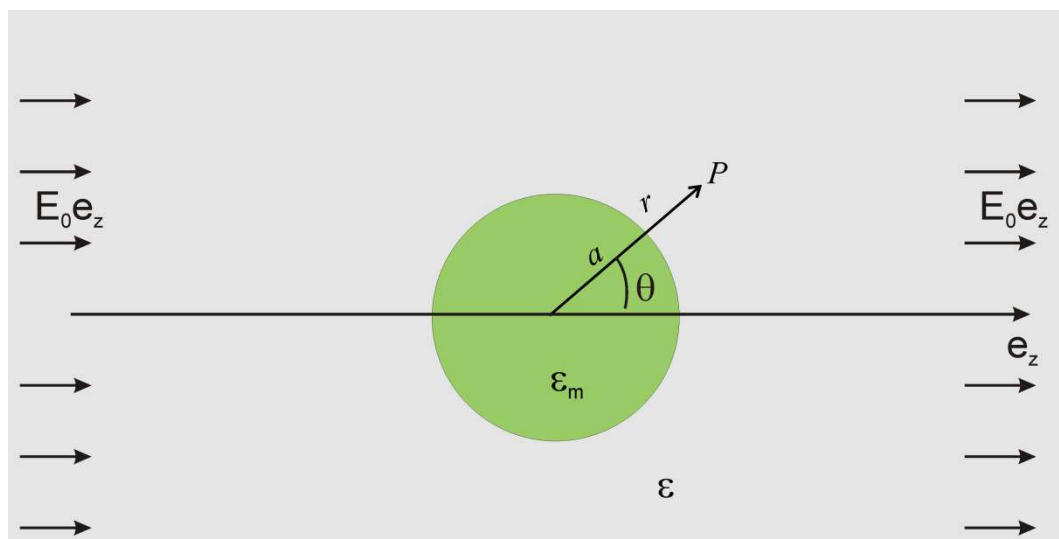
### Rayleigh-Streuung an kugelförmigen Metallteilchen

Die Wechselwirkung zwischen einem elektromagnetischen Feld im sichtbaren Bereich und sphärischen Teilchen kann über die Mie-Theorie [19] analytisch beschrieben werden. Über die Lösung der Maxwell-Gleichungen in sphärischen Koordinaten mit den üblichen Randbedingungen für das Feld hat Gustav Mie die nach ihm benannte Theorie entwickelt. In dieser Theorie wird das Problem in zwei Teile aufgespalten: die Wechselwirkung zwischen der elektromagnetischen Welle und dem kugelförmigen Teilchen wird über die Elektrodynamik exakt berechnet. Die Materialeigenschaften werden dabei über die Einführung einer phänomenologischen Dielektrizitätsfunktion ( $\varepsilon(\omega, r)$ ) beschrieben [20, 21].  $\varepsilon(\omega, r)$  kann von  $\varepsilon_{Bulk}$  unterschiedlich sein und wird aus den experimentellen Daten oder aus einer Modellrechnung erhalten. Das Modell liefert zwar eine nahezu vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften von Metallteilchen unabhängig von ihren Größen (solange die Dielektrizitätsfunktion bekannt ist), es bleiben aber die physikalischen Hintergründe unklar. Ein Zusammenhang zwischen Mie-Absorption und den kollektiven Plasmonenschwingungen von Elektronen wurde erst mit der Arbeit von Kreibig et al. [22] hergestellt.

### Lichtstreuung von Nanoteilchen in der quasistatischen Näherung

Dieser Abschnitt fasst die wichtigsten Resultate der Wechselwirkung zwischen einem elektromagnetischen Feld und einem kugelförmigen Nanoteilchen in der quasistatischen Näherung zusammen. Für eine detaillierte Darstellung siehe [23-25].

Der Durchmesser des Nanoteilchen wird als viel kleiner als die Wellenlänge des elektromagnetischen Feldes angenommen. Unter dieser Annahme bleiben die Amplitude und die Phase des elektrischen Feldes über die gesamte Kugel hinweg räumlich konstant. In der sogenannten Quasistatik-Approximation kann das Feldverteilungsproblem durch Betrachtung eines Teilchens in einem elektrostatischen Feld behandelt werden [24].



**Abbildung 2.3:** Skizze eines homogenen Nanoteilchens in einem elektrostatischen Feld. Ein homogenes metallisches Teilchen mit der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_m$  befindet sich in einem Medium der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  und in einem elektrischen Feld. Weit weg von der Kugel ist das Feld konstant und es gibt keine freien Ladungen innerhalb und außerhalb der Kugel.

Das elektrostatische Potential kann aus der Lösung der Laplace-Gleichung berechnet werden. Aufgrund der azimuthalen Symmetrie der Kugel kann das Potential ausgedrückt werden durch [25]:

$$\text{innerhalb der Kugel: } \Phi_{\text{in}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta), \quad (2.6)$$

$$\text{außerhalb der Kugel: } \Phi_{\text{out}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos \theta), \quad (2.7)$$

wobei  $P_l(\cos \theta)$  die Legendre Polynome  $l$ . Ordnung und  $\theta$  der Winkel in Abbildung 2.3 sind.

Die Potentiale  $\Phi_{\text{in}}$  und  $\Phi_{\text{out}}$  der Kugel werden aus folgenden Randbedingungen bestimmt:

- 1) Das Potential im Kugelmittelpunkt muss endlich sein.
- 2) Weit entfernt von der Kugeloberfläche ist  $\Phi_{\text{out}} = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ .
- 3) Für  $r = a$  gilt die Kontinuität der tangentialen Komponenten von E und der normalen Komponenten von D:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{\text{in}}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{\text{out}}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}$$

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi_{\text{in}}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{\text{out}}}{\partial r} \Big|_{r=a}$$

Nach diesen drei Bedingungen ergeben sich die elektromagnetischen Potentiale innerhalb und außerhalb der Kugel zu (siehe auch [24, 25]):

$$\Phi_{\text{in}} = -E_0 \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} r \cos \theta \quad (2.8)$$

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.9)$$

Das Potential  $\Phi_{out}$  außerhalb der Kugel ist die Überlagerung von zwei elektromagnetischen Potentialen. Das erste Potential ist proportional zum einfallenden Feld und das zweite Potential ist identisch mit dem Potential eines idealen Dipols am Ort des Kugelmittelpunkts. Das Dipolmoment wird über das äußere Feld  $E_0$  angeregt und durch das Moment:

$$p = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 = \varepsilon_0\varepsilon_m \alpha E_0$$

in Richtung des einfallenden Feldes beschrieben [24].  $\alpha$  ist die Polarisierbarkeit der Kugel:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

Aus den Potentialen lassen sich die folgenden elektrischen Felder berechnen:

- Innerhalb der Kugel

$$\vec{E}_{in} = -E = -\nabla\Phi_{in} = E_0 \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon} \vec{e}_z$$

Das Feld innerhalb der Kugel hat einen konstanten Betrag  $E_0 \frac{3\varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon}$  und ist in Richtung des einfallenden Feld orientiert.

- Außerhalb der Kugel

$$E_{out} = -\nabla\Phi_{out} = E_r \vec{e}_r + E_\theta \vec{e}_\theta$$

mit der radialen Komponente  $E_r = E_0 \cos \theta \left( 1 + 2 \frac{a^3}{r^3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right)$  und der tangentialen Komponente  $E_\theta = E_0 \sin \theta \left( \frac{a^3}{r^3} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} - 1 \right)$  des gesamten Feldes außerhalb der Kugel.

Der Betrag des lokalen Feldes ist maximal in Richtung des einfallenden Feldes:

$$\text{Hier gilt also } E_\theta = 0 \text{ und } E_r = E_0 + 2E_0 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \frac{a^3}{r^3} \quad (2.10)$$

Die Intensität der Streustrahlung ist dabei proportional zu dem Quadrat der lokalen elektrischen Feldstärke am Ort des Moleküls, so dass für den elektromagnetischen Verstärkungsfaktor  $A^{EM}$  folgt [26]:

$$A^{EM} = \left[ \frac{E^L(v_{in})}{E^{in}(v_{in})} \right]^2 \left[ \frac{E^L(v_{in}-v)}{E^{in}(v_{in}-v)} \right]^2 \quad (2.11)$$

wobei  $E^{in}(v_{in})$  und  $E^{in}(v_{in} - v)$  die Amplituden des Anregungsfeldes bei der Anregungsfrequenz  $v_{in}$  und bei der Stokes-Verschiebung  $v_{in} - v$  bezeichnen.  $E^L(v_{in})$  und  $E^L(v_{in} - v)$  sind die Amplituden der an den Nanoteilchen ortsgebundenen elektrischen Felder bei  $v_{in}$  und  $v_{in} - v$ .

Ist die Schwingungsfrequenz des Moleküls viel kleiner als die Anregungsfrequenz ( $v \ll v_{in}$ ) so wird die Gleichung (2.11) näherungsweise zu:

$$A^{EM} \cong \left[ \frac{E^L(v_{in})}{E^{in}(v_{in})} \right]^4 \quad (2.12)$$

Aus (2.10) und (2.12) folgt, dass der elektromagnetische Verstärkungsfaktor in einem Punkt  $P$  in Abstand  $d$  von der Kugeloberfläche ist gegeben durch [1]:

$$A^{EM} \sim \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^4 \left( \frac{a}{a+d} \right)^{12} \quad (2.13)$$

Die Gleichungen (2.11) bzw. (2.13), abgeleitet aus der einfachen quasistatischen Näherung, beschreiben die wichtigsten optischen Eigenschaften metallischer Nanoteilchen in einem elektromagnetischen Feld, welche nachfolgend erläutert werden.



In der unmittelbaren Nähe der Metallkugeloberfläche wird das einfallende Feld an einem Molekül gestreut. Nah an den Resonanzen werden sowohl das einfallende als auch das gestreute Feld durch das Nanoteilchen verstärkt (siehe Gleichung (2.11)), und der gesamte Verstärkungsfaktor ist das Produkt der Verstärkungsfaktoren der einfallenden und gestreuten Felder.

Durch Minimierung des Nenners in (2.13) erhält man die Resonanzbedingung für die Plasmonen-Anregung ( $|\varepsilon + 2\varepsilon_m| = 0$ ) und erreicht somit den maximalen Wert des Verstärkungsfaktors. Für kleine Änderung von  $Im[\varepsilon]$  um die Resonanzfrequenz herum, also bei geringer Absorption, kann die Resonanzbedingung zu  $Re[\varepsilon] = -2\varepsilon_m$  vereinfacht werden [24]. Für das Auftreten von Resonanzen spielt die Art der Materie eine große Rolle. Bei Silber, Gold und Kupfer fallen diese Frequenzen in den sichtbaren Spektralbereich. Für andere Metalle wie Platin oder Palladium ist der Imaginäranteil der Dielektrizitätsfunktion viel zu groß, um Resonanzen zu erzielen [27]. Übergangsmetalle zeigen breite und nicht gut aufgelöste Absorptionsbänder im ultravioletten Spektralbereich [28].

Die quasistatische Näherungsmethode ist beschränkt auf Nanostrukturen mit definierter Geometrie und Dimensionen viel kleiner als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes. In der Mie-Theorie werden die optischen Eigenschaften von Nanoteilchen unabhängig von ihrer Größe analytisch und ohne Approximation bestimmt. Diese Theorie lässt sich nur anwenden auf kugelförmige Nanoteilchen mit bekanntem Radius und bekannter Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon(\omega, r)$ .

Die elektromagnetische Feldtheorie stellt somit einen qualitativen und anschaulichen Zusammenhang zwischen den Oberflächenplasmonenresonanzen und der Verstärkung des lokalen Feldes dar. Nicht berücksichtigt werden jedoch viele einzelne Nanostruktureigenschaften und auch ganze Wirkmechanismen. Zum einen geht die Theorie von einer Nanostruktur mit definierter Geometrie aus und vernachlässigt die

Inhomogenität in der Teilchengröße und -form, zum anderen werden Kopplungen zwischen den einzelnen Nanostrukturen nicht berücksichtigt [29]. Die berechneten maximalen Verstärkungsfaktoren für die einzelnen isolierten kolloidalen Gold- und Silbernanoteilchen sind in der Größenordnung  $10^6$ - $10^7$  [29-31]. Die experimentellen Werte für die Verstärkungsfaktoren können unter bestimmten Bedingungen bei  $10^{10}$ - $10^{12}$  oder sogar  $10^{14}$  liegen [32]. Solche extrem hohen Verstärkungsfaktoren konnten nur bei Nanostrukturen mit komplexer Form und Geometrie beobachtet werden [33]. Die Stellen, an denen das lokale optische Feld am stärksten ist, werden als „Heißpunkte“ (engl. *Hot Spots*) bezeichnet. Solche Heißpunkte können zum Beispiel Nanostrukturen mit scharfer Spitze oder Lücken zwischen zwei Nanostrukturen sein [34-37]. Dem liegt einfache Elektrodynamik zugrunde, wie etwa die bekannt hohen Feldstärken an starken Krümmungen leitfähiger Materialien (z.B. Metallspitzen). Für ein anschauliches Verständnis der Wechselwirkung von einfallendem Feld und Nanostruktur hilft der Vergleich mit Antennen. In diesem Fall spricht man auch vom "Einkoppeln" des Feldes in die Strukturen. Das analytische und anschauliche Verständnis der Wechselwirkungen und kollektiven Eigenschaften der Plasmonen in ausreichend nahen und dicht beieinander liegenden Nanostrukturen bleibt schwierig. Hierbei können Modellrechnungen und Simulationen weiterhelfen. In den Rechnungen für einzelne Strukturen, kleine Cluster oder periodische Strukturen lassen sich die Effekte und Feldverteilungen für verschiedenste Geometrien und Konfigurationen vergleichen. Diese Rechnungen sind aber durchaus anspruchsvoll, da mit der Modellierung des Plasmonenfeldes, den Abmessungen der Geometrie und den Wellenlängen des Lichts ganz unterschiedliche Größenordnungen in einer Rechnung vereint werden müssen [38-41].

### 2.2.2 Chemische Verstärkung

Der elektromagnetische Effekt ist zwar der entscheidende Mechanismus für SERS, aber es konnten einige experimentelle Beobachtungen dadurch nicht erklärt werden. Der EM-Effekt sieht z. B. ähnliche Verstärkungsfaktoren für zwei Moleküle vor, wenn sie

ähnliche Raman-Querschnitte haben. Die Raman-Streuintensitäten von CO und N<sub>2</sub>, beide adsorbiert auf metallischen Nanostrukturen, unterscheiden sich aber um den Faktor 200 trotz ähnlicher Raman-Querschnitte [42]. Allein durch die Wechselwirkung Photon-Metalloberfläche können solche experimentellen Beobachtungen nicht erklärt werden. Der sogenannte „chemische Effekt“ (CHEM) berücksichtigt zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den Metallteilchen und den adsorbierten Molekülen. Obwohl der CHEM-Effekt immer noch Gegenstand kontroverser Diskussionen ist, wurde dieser Effekt als Resultat von Ladungstransfer-Resonanzen (engl. Charge Transfer, CT) zwischen Metallzuständen nah an dem Fermi-Niveau und den elektronischen Zuständen des Moleküls weitgehend akzeptiert. Der CT-Vorgang wird wie ein resonanter Raman-Prozess betrachtet, in dem die Übergänge in einem angeregten Zustand des Metall-Molekül-Komplexes stattfinden [43]. Nach Otto *et al.* [26, 44] bilden Defekte, Versetzungen oder Stufen auf atomaren Dimensionen in der Metalloberfläche sogenannte atomare, SERS-aktive Stellen. Rauigkeit auf atomarer Skala (Engl. Atomic Scale Roughness, ASR) begünstigt also den Ladungstransfer zwischen adsorbierten Molekülen und Metalloberfläche. Eine exakte Kontrolle der Rauheit auf atomarer Skala ist nicht möglich, so dass sich der Verstärkungsanteil nur schwer aus dem CHEM-Effekt quantitativ bestimmen lässt [45]. Für die Beschreibung des CHEM-Effektes wird das Vier-Stufenmodell bevorzugt herangezogen [1,44,46]:

- (1) das einfallende Photon mit der Energie  $h\nu_0$  regt ein Elektron an,
- (2) das angeregte Elektron tunnelt in das energieärmste unbesetzte Orbital (LUMO) des Moleküls (Ladungstransfer),
- (3) nach der Rückkehr des angeregten Elektrons in seinen Grundzustand in das Metall, relaxiert das Molekül in einen neuen Schwingungszustand, der vom Grundzustand unterschiedlich sein kann,
- (4) durch die Elektron-Loch-Rekombination im Metall wird ein Raman-Photon erzeugt, dessen Energie dem Energieunterschied zwischen dem angeregten Zustand und dem Schwingungsgrundzustand des Moleküls entspricht.

Diese Übersicht zeigt das Potenzial der SERS-Methode als hochempfindliches Analyseverfahren für den Nachweis von Spuren von organischen und anorganischen Stoffen. Ein grundlegendes Verständnis der Verstärkungsmechanismen an Edelmetallnanostrukturen ist weiterhin Gegenstand intensiver Untersuchungen. Die elektromagnetische Verstärkung an kugelförmigen Nanoteilchen liefert zwar ein theoretisches Regelwerk zum qualitativen Verständnis des SERS-Effektes, kann aber die gigantischen Verstärkungsfaktoren an komplexen Nanostrukturen nicht erklären. Diese können nur durch komplexe Modellrechnungen näherungsweise beschrieben werden. Auch der Beitrag des chemischen Verstärkungseffektes bleibt weiterhin unklar. Dennoch kann die Entwicklung von SERS-Substraten mit reproduzierbaren Verstärkungseigenschaften zum einen das Verständnis des SERS-Effektes weiter fördern und zum anderen die Etablierung des SERS-Analyseverfahrens für zahlreiche Anwendungen vorantreiben.

### 2.3 Literaturverzeichnis

- [1] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari und M. S Feld, Surface-enhanced Raman scattering and biophysics, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) R597.
- [2] K. Kneipp, Surface-enhanced Raman scattering, *Physics Today* **60** (2007) 40-46.
- [3] C. V. Raman, K. S. Krishnan, A new class of spectra due to secondary radiation *Nature* **121** (1928) 501.
- [4] E. Smith and G. Dent, Modern Raman Spectroscopy- A Practical Approach, John Wiley & Sons, Ltd, (2005).
- [5] D. Ball, Spectroscopy, 16, (2), (2001)
- [6] D. I. R. Lewis and H. G. M. Edwards, Handbook of Raman Spectroscopy, Marcel Dekker, Inc., (2001) Ball, Spectroscopy, 16, (2), 28-30 (2001)
- [7] K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp (Eds.): Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications, Topics Appl. Phys. 103 (2006) © Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 67–85
- [8] E. Burstein, C. Y. Chen, und S. Lundquist, Proceedings of the Joint US-USSR Symposium on the Theory of Light Scattering Condensed Matter, *Plenum*, New York, (1979).
- [9] J. Gersten und A. Nitzan, Spectroscopic properties of molecules interacting with small dielectric particles, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 3023.
- [10] M. Moskovits, Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on electrodes a theoretical model *Solid State Communications* **32** (1979) 59.
- [11] M. Kerker, Estimation of surface-enhanced raman scattering from surface-averaged electromagnetic intensities, *Journal of Colloid and Interface Science* **118** (1987) 417.
- [12] E. A. Stern und R. A. Ferrell, Surface Plasma Oscillations of a Degenerate Electron Gas, *Phys. Rev* **120** (1960) 130
- [13] K. A. Willets und R. P. Van Duyne, Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** (2007) 267.

- [14] J. M. Brockman, B. P. Nelson und R. M. Corn, Surface plasmon resonance imaging measurements of ultrathin organic films, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** (2000) 41.
- [15] W. Knoll, Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **49** (1998) 569.
- [16] A. Otto, The ‘chemical’ (electronic) contribution to surface-enhanced Raman scattering, *J Raman Spectrosc.* **36** (2005) 497.
- [17] E. Hutter, J. H. Fendler, Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance, *advanced Material* **16** (2004) 1685.
- [18] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao und G. C. Schatz, Erosion of graphite by hyperthermal oxygen atoms: Experiment and kinetic Monte Carlo simulations, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 668.
- [19] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik, Vierte Folge* **25** (1908) 377.
- [20] U. Kreibig und M. Vollmer, Optical properties of metal clusters, Springer, Berlin Heidelberg, 1st Auflage (1995).
- [21] M. Eichelbaum, Synchrotron- und laseraktiviertes Wachstum von Edelmetallpartikeln in Gläsern: Partikelgrößenabhängige lineare und nichtlineare Photolumineszenz, *Dissertation*, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I Humboldt-Universität zu Berlin (2008).
- [22] U. Kreibig, P. Zacharias, Surface plasma resonance in small spherical silver and gold particles, *Z. Physik* **231** (1970) 128.
- [23] L. Novotny and B. Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press, (2006) Seite 398-405.
- [24] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 3. Auflage. (1999) Kapitel 3.
- [25] S. A. Maier, Plasmonics: Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications, Springer Science LLC, (2007) Seite 65 bis 80.
- [26] A. Otto, Surface-enhanced Raman Scattering: “Classical” and “Chemical” Origins. In Light Scattering in Solids IV, M. Cardona, G. Gunttherodt, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, (1984) S. 299-306.

- [27] Tuan Vo-Dinh, Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures, *trends in analytical chemistry* **17** (1998) 557.
- [28] S. Link und M. A. El-Sayed, Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4212.
- [29] E. J. Zeman, G.C. Schatz, An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 634.
- [30] D. S. Wang und M. Kerker, Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 1777.
- [31] M. Kerker O. Siiman, L. A. Bumm, und D. S. Wang, Surface enhanced Raman scattering (SERS) of citrate ion adsorbed on colloidal silver, *Appl. Opt.* **19** (1980) 3253.
- [32] M. S. Nie und S. R. Emory, Probing Single Molecules and Single Nanoparticles by Surface-Enhanced Raman Scattering, *Science* **275** (1997) 1102.
- [33] K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp (Eds.): Surface-Enhanced Raman Scattering – Physics and Applications, *Topics Appl. Phys.* 103 (2006) 67–85 © Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [34] N. A. Hatab, C-H Hsueh, A. L. Gaddis, T. R. Scott, J-Han Li, G. Eres, Z. Zhang und G. Baohua, Free-Standing Optical Gold Bowtie Nanoantenna with Variable Gap Size for Enhanced Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* **10** (2010) 4952.
- [35] X. Xu, E. J. Bjerneld, M. Kall, L. Borjesson, Spectroscopy of Single Hemoglobin Molecules by Surface Enhanced Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 4357.
- [36] A. M. Michaels, J. Jiang, L. Brus, Ag Nanocrystal Junctions as the Site for Surface-Enhanced Raman Scattering of Single Rhodamine 6G Molecules, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11965.
- [37] J. P. Camden, J. A. Dieringer, Y. M. Wang, D. J. Masiello, L. D. Marks, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, Probing the Structure of Single-Molecule Surface-Enhanced Raman Scattering Hot Spots, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 12616.
- [38] C. Tabor, R. Murali, M. Mahmoud, M. A. El-Sayed, On the use of plasmonic nanoparticle pairs as a plasmon ruler: the dependence of the near-field dipole

- plasmon coupling on nanoparticle size and shape, *J. Phys. Chem. A* **113** (2009) 1946.
- [39] K. Zhao, H. Xu, B. Gu, Z. Zhang, One-dimensional arrays of nanoshell dimers for single molecule spectroscopy via surface-enhanced raman scattering, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 81102.
- [40] S. L. Zou, G. C. Schatz, Silver nanoparticle array structures that produce remarkably narrow plasmon lineshapes, *Chem. Phys. Lett.* **403** (2005) 62.
- [41] D. L. Qin, S. L. Zou, C. Xue A. Atkinson, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, Designing, fabricating, and imaging Raman hot spots, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103** (2006) 13300.
- [42] A. Campion, P. Kambhampati, Surface-enhanced Raman scattering, *Chem. Soc. Rev.* **27** (1998) 241.
- [43] J. F. Arenas, J. Soto, I. López Tocón, D. J. Fernández, J. C. Otero, and J. I. Marcos, The role of charge-transfer states of the metal-adsorbate complex in surface-enhanced Raman scattering, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 22.
- [44] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, Surface-enhanced Raman scattering, *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) 1143.
- [45] K. Ikeda, S. Suzuki und K. Uosaki, Enhancement of SERS Background through Charge Transfer Resonances on Single Crystal Gold Surfaces of Various Orientations, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 17387.
- [46] J. R. Lombardi, R. L. Birke, T. Lu, and J. Xu, Charge transfer theory of surface enhanced Raman spectroscopy: Herzberg–Teller contributions, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 15.



### 3 Template aus porösem Aluminiumoxid

Das Templatverfahren eignet sich zur Anfertigung von Nanostrukturen mit kontrollierbarer Größe, Geometrie und Ordnung. Die Methode stellt eine ausgezeichnete Alternative zum kostenintensiven und zeitaufwändigen Lithographie-Verfahren dar. Der Übersichtsartikel von M.R. Jones et al. diskutiert eine breite Palette an Templaten, die in der Nanostruktursynthese verwendet werden [1]. Darunter befinden sich molekulare, biologische und feste Template, oxydische Gerüste (Scaffolds) in Lösung, sowie poröse (mesoporöse und mikroporöse) Template, welche für die Abscheidung von Nanomaterialien eingesetzt werden.

Kostengünstig und weniger aufwendig in ihrer Anfertigung sind Template aus porösem Aluminiumoxid (AAO). Durch Anodisierung von hochreinem Aluminiumblech lassen sich selbstgeordnete Nanoporen erzeugen, die parallel zueinander und senkrecht zur Oberfläche wachsen (siehe Abschnitt 3.1.2). Die AAO-Poren zeichnen sich aus durch (a) kontrollierbare Dimensionen (Formfaktor, Durchmesser), (b) Regelmäßigkeit in ihrer Verteilung, (c) hohe Dichte ( $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ), (d) mechanische, thermische und chemische Stabilität und (e) selektives chemisches Auflösen der Template ohne die Metallnanostrukturen zu beschädigen. Während der Anodisierung entsteht eine Aluminiumoxidschicht zwischen Porenböden und Aluminium (Sperrschicht), welche den elektrischen und chemischen Kontakt zwischen metallischem Aluminium und Elektrolyt unterbindet und die nachträgliche elektrochemische Abscheidung von Materialien in den Poren erschwert bzw. verhindert. Es wurden drei Vorgehensweisen verfolgt um Nanostruktur-Arrays mittels AAO-Template herzustellen. In einem ersten Vorgang wird das nicht anodisierte Aluminium als Träger für die AAO-Template verwendet. Um die elektrochemische Abscheidung in den Poren zu ermöglichen wird die Dicke der Sperrschicht durch schrittweise Reduzierung der Anodisierungsspannung minimiert [2,3]. Aufgrund der Proportionalität zwischen Porendurchmesser und Spannung (siehe Abschnitt 3.1.2) enden die Nanoporen mit flaschenhalsartigen Verengungen. Die Aluminiumoxidschicht kann nur teilweise entfernt werden, was

zu geringer elektrischer Leitfähigkeit und zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Nanostrukturen über das gesamte Templat führt. Beim chemischen Auflösen des Templates können zusätzlich zu den Porenwänden auch die Porenböden entfernt werden, welche wichtig für den Halt der abgeschiedenen Nanostrukturen sind. Solche Nanostrukturen sind nicht homogen verteilt und mechanisch begrenzt stabil. In einer zweiten Vorgehensweise, wird die AAO-Membran vom Al-Rest befreit, die Barriereoxidschicht chemisch entfernt und als Schattenmaske genutzt. Das gewünschte Material wird beispielsweise über das Sol-Gel-Verfahren [4,5], über die chemische und physikalische Gasphasenabscheidung [6,7] oder über das Laserstrahlverdampfen [8,9] in die Poren eingebracht. Allerdings ist dieses Vorgehen in der Praxis sehr mühsam. Zum einen müssen die AAO-Templates ultradünn sein, damit ein Teil des abzuscheidenden Materials durch die Poren diffundiert und an das Substrat gelangt. Aufgrund der spröden Eigenschaften der AAO-Templates ist die Handhabung solcher dünnen Membrane kritisch. Zum anderen ist wegen ihrer Steifigkeit die Kontaktfläche zwischen Maske und Substrat, in der die Abscheidung stattfindet, sehr gering. Die dritte Vorgehensweise ist die elektrochemische Abscheidung in freie AAO-Membrane mit beidseitig geöffneten Nanoporen. Diese Methode ist zwar weit verbreitet [10,11], ist aber auch sehr mühsam und die Metallnanostrukturen weisen eine limitierte mechanische Stabilität nach der chemischen Auflösung der Membran auf.

Eine bessere Alternative stellen durch Substrate gestützte Templates dar. Hierbei wird ein Aluminiumfilm auf transparente oder opake Substrate durch physikalische Gasphasenabscheidung (Engl. Physical Vapor Deposition, PVD) aufgebracht. Der Film wird weiter prozessiert wie beim Aluminiumblech. Die weiteren Herstellungsschritte der Nanostrukturen werden vereinfacht, auch wenn sich einige Herausforderungen bei der Abscheidung der Filmheterostruktur ergeben. In den nächsten Abschnitten werden die PVD-Grundlagen eingeführt und die Entstehung von AAO-Nanoporen in Aluminium erläutert.

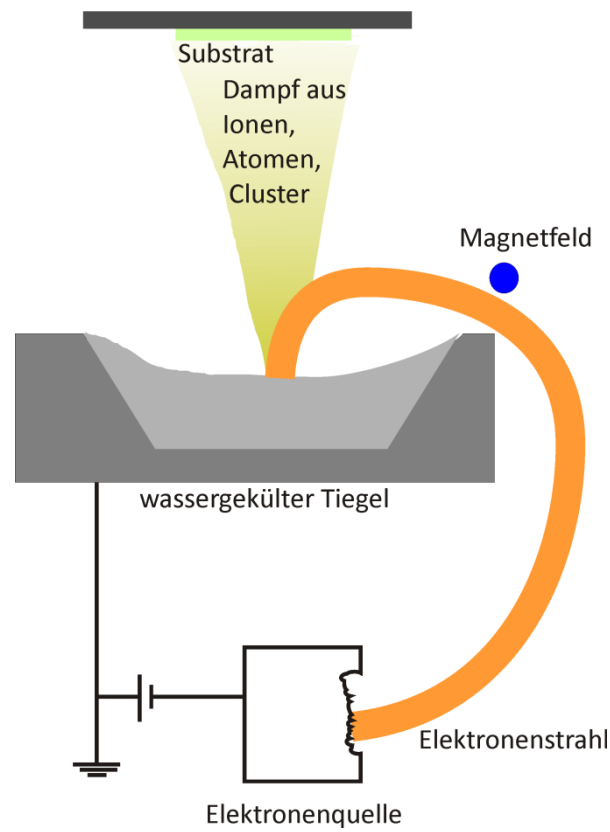
## 3.1 Grundlagen

### 3.1.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Beim physikalischen Vakuumbeschichtungsverfahren können hochqualitative dünne Schichten aus Metallen, Legierungen, Oxiden und anderen chemischen Verbindungen hergestellt werden. Das Schichtmaterial wird durch Zufuhr thermischer Energie (Aufdampfen) oder Teilchenbeschuss (Sputtern) im Hochvakuum verdampft und auf ein Substrat transportiert, an dem es sich als dünne Schicht abscheidet.

- **Aufdampfen**

In einer Hochvakuumanlage wird das Schichtmaterial in einem Tiegel solange thermisch erhitzt bis es verdampft. Die Dampfatomte breiten sich im Vakuum aus und schlagen sich auf einem Substrat sowie auf den Kammerwänden nieder. Ein Nachteil des thermischen Aufdampfens mit elektrischer Heizung als Energiequelle sind mögliche Reaktionen zwischen Tiegel und Schichtmaterial, die zu Verunreinigungen in der abgeschiedenen Schicht führen können [12]. Eine vorteilhaftere Methode ist das Elektronenstrahlaufdampfverfahren (E-Beam) bei dem das Schichtmaterial gezielt aufgeheizt und verdampft wird. Das E-Beam Verfahren ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Im Hochvakuum wird das Kathodenfilament über eine Hochspannung erhitzt und hochenergetische Elektronen erzeugt. Der Elektronenstrahl wird durch ein gepulstes magnetisches Feld abgelenkt und auf einen wassergekühlten Tiegel mit dem Beschichtungsmaterial fokussiert. Die Materie wird dadurch erhitzt, verdampft und scheidet sich auf dem Substrat ab. Eine drehbare Tellerblende verdeckt den Dampfstrahl bis die Dampfquelle die Gleichgewichtstemperatur erreicht hat.



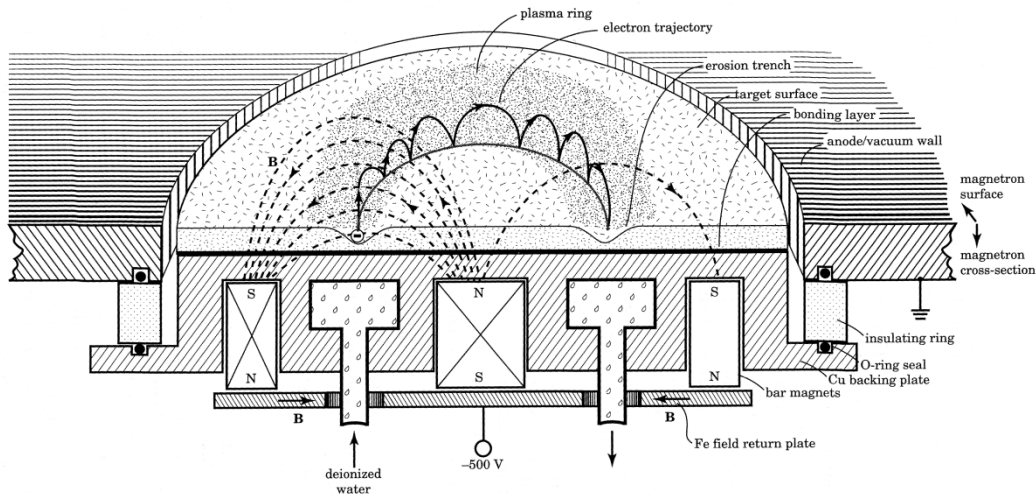
**Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Elektronenstrahl-Aufdampf-Apparats nach Mattox [13]**

- **Sputtern**

Beim physikalischen Sputter-Verfahren wird das Target mit Ionen ausreichender Energie bombardiert. Ein inertes Gas, meist Argon, wird in die evakuierte Hochvakuumanlage eingeströmt ( $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  mbar). Durch ein angelegtes elektrisches Feld zwischen Target (Kathode) und Substrat (Anode) werden die Argon-Atome ionisiert und zum negativ geladenen Target beschleunigt. Dort übertragen sie ihren Impuls auf Target-Atome oder Atomcluster, die daraufhin aus der Oberfläche herausschlagen werden und sich als dünne Schicht auf dem Substrat abscheiden [14]. Für das Sputtern von leitfähigen Substanzen wird eine Gleichspannung (DC) oder eine hochfrequente elektrische Spannung (HF) mit Frequenzen zwischen 0.5 und 30 MHz (in der Regel 13.56 MHz) verwendet [14]. Das HF-Sputtern ist auch für nichtleitende Substanzen geeignet. Im HF-Betriebsmodus können  $\text{Ar}^+$ -Ionen aufgrund des deutlich kleineren Ladung/Masse

Verhältnis der Anregung nicht folgen und werden vom Target angezogen wie im DC-Betriebsmodus [15]. Während des Bombardements gehen sekundäre Elektronen von dem Target aus, die für den Erhalt des Plasmas eine wichtige Rolle spielen [16].

Die Depositionsrates ist abhängig von der Dichte der ionisierten Argon-Atome. Wird ein zum elektrischen Feld transversales magnetisches Feld angelegt, so werden die Elektronen durch die zusätzliche Lorentzkraft nahe an der Kathode gehalten. Das Magnetfeld an der sogenannten Magnetron-Sputter-Quelle erzeugt also eine Falle für die sekundären Elektronen in der Nähe der Kathodenoberfläche [13,17]. Dies führt zur Erhöhung der Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen Elektronen und Argon-Atomen. Der Anstieg des Ionisierungswirkungsgrades führt zu einer Erhöhung der Zerstäubungsrate bei geringer Spannung (typisch 500 V gegenüber 2 bis 3 kV für das Sputtern ohne zusätzliches Magnetfeld) und somit zu einer höheren Abscheidungsrate [14]. Die Substraterwärmung, die bei vielen Materialien unerwünscht ist, ist bei der Magnetron-Sputter-Quelle kleiner als ohne Magnetfeld. Die Bewegungsbahn der  $\text{Ar}^+$ -Ionen wird aufgrund ihrer Masse vom Magnetfeld weniger beeinflusst als die Bahn der Elektronen. Deshalb können die Argon-Ionen weiterhin das Substrat bombardieren und erhitzen. Planare Magnetron-Sputter-Quellen wurden für quadratische, rechteckige und kreisförmige Target-Formen entworfen [12]. In Abbildung 3.2 ist der Aufbau eines kreisförmigen, planaren Magnetrons dargestellt. Das Magnetfeld wird so angelegt, dass ein Pol in der zentralen Achse des Targets liegt und der zweite Pol einen Ring um den Außenrand des Targets bildet.



**Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer flachen Magnetron-Sputterquelle nach [18].**

#### 3.1.2 Elektrochemische Oxidation von Aluminium

Aluminiumoberflächen haben eine hohe Affinität gegenüber Sauerstoff und sind in einer sauerstoffreichen Atmosphäre (Luftatmosphäre oder wässriges Medium) immer mit einer wenige Nanometer dicken Aluminiumoxidschicht bedeckt [19]. Die Dicke der Aluminiumoxidschicht lässt sich durch elektrochemische, anodische Polarisation (Anodisierung) erhöhen. Das Eloxal-Verfahren (elektrolytische Oxidation von Aluminium) ist seit 90 Jahren bekannt und wird in der Industrie intensiv eingesetzt um die Korrosionsbeständigkeit und die Härte von Al-Oberflächen zu steigern, oder um geeignete Farbstoffe in die Oberfläche einzulagern [20]. Die Oberflächentopographie nach der Anodisierung hängt sehr stark von dem eingesetzten Elektrolyt ab, insbesondere von der Löslichkeit von Aluminiumoxid. Man unterscheidet die folgenden drei Fälle:

- 1) **Unlöslich.** In einem Elektrolyt, in dem das gebildete Aluminiumoxid vollständig unlöslich ist, entsteht eine glatte und relativ kompakte Sperrschicht. Beispiele für solche Medien sind laugige oder neutrale Lösungen (Ammoniumborat, Phosphat und Tartrat Zusammensetzungen) [21]. Die Dicke des Sperrfilmes beträgt 1-1.4

nm/V und ist über die Durchbruchspannung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (500-700 V) limitiert [22].

- 2) **Teilweise Löslich.** In einem schwachen Säuremedium, in dem das gebildete Aluminiumoxid teilweise löslich ist, führt die Anodisierung zur Bildung von nanoporösem Aluminiumoxid (Anodisches Aluminiumoxid, AAO) [23]. Entsprechende Elektrolyte sind zum Beispiel wässrige Schwefel-, Phosphor-, Chrom- oder Oxalsäuren. Es entstehen vertikal angeordnete und zylinderförmige Al-Nanoporen. Der Durchmesser der Poren variiert von 10 bis 300 nm abhängig von dem angelegten anodischen Strom (bzw. von der angelegten Spannung). Die Porenunterseite und das metallische Aluminium sind durch eine Aluminiumoxid-Sperrschicht getrennt deren Dicke ebenfalls vom angelegten Strom (bzw. von der Spannung) abhängt. Die Länge der Nanoporen hängt von der Dauer der Anodisierung ab.
- 3) **Vollständig Löslich.** Elektrolyte, in denen das gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollständig löslich ist, werden hauptsächlich verwendet um Aluminium elektrochemisch zu polieren. Beispiele für solche Elektrolyte sind Perchlorsäure und Phosphorsäure.

### Chemische Reaktionen

Wenn Aluminium in einem wässrigen Elektrolyt anodisch polarisiert wird dann reagiert es folgendermaßen [21,23]:

An der Anode findet die Al-Oxidation statt:



An der Kathode entsteht Wasserstoff:



Die gesamte Reaktion lautet:

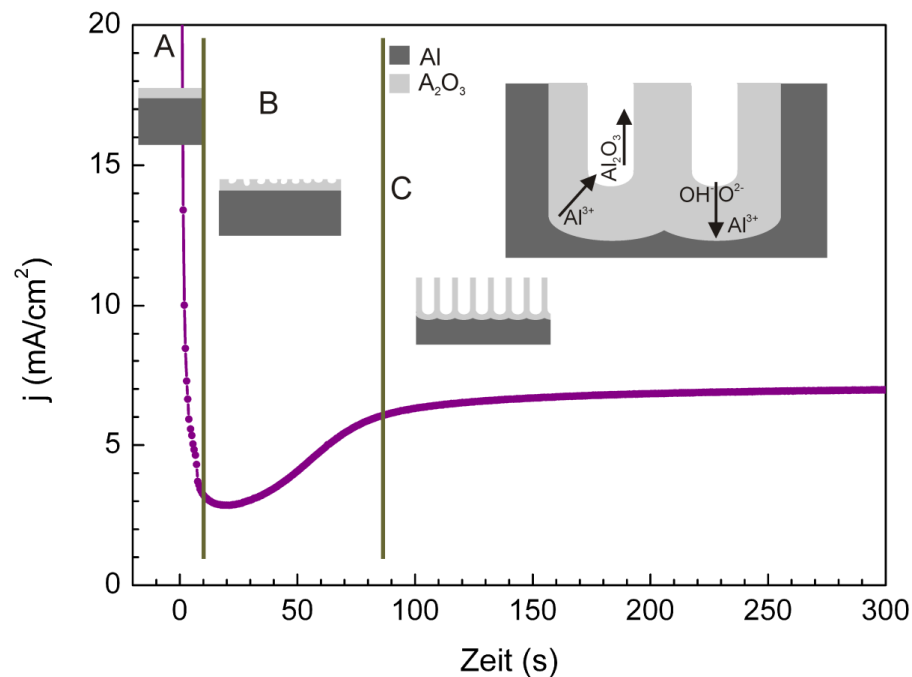


Die Reaktion (3.4) beschreibt den Oxidationsprozess liefert aber keine Informationen über den Bildungsmechanismus von AAO-Nanoporen. Insbesondere, da das metallische Aluminium mit wachsender Aluminiumoxidschichtdicke den direkten Kontakt zum reaktiven Elektrolyt verliert. Eine vollständige Beschreibung des elektrochemischen Prozesses für die Bildung der kompakten Sperrschicht oder der AAO-Nanoporen gelingt erst wenn man die einzelnen chemischen Reaktionen im Gleichgewichtszustand an den Grenzflächen Elektrolyt/Oxid und Oxid/Al betrachtet [24].

### 3.1.3 Bildungsprozess der Aluminiumoxid-Nanoporen

Der Herstellungsprozess von AAO findet in der Regel unter potentiostatischer Kontrolle und unter Verwendung von Säuren mit moderaten pH-Werten statt, d.h. bei teilweiser Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Typische Elektrolyte und Potentiale sind a) 0.3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 25 V, b) 0.3 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bei 40 V und c) 0.1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 195 V [25]. Abbildung 3.3 zeigt den Stromverlauf, aufgenommen während der Anodisierung eines Al-Films (600 nm dick, auf Au/Si-Substrat) in 0.3 M Oxalsäure bei 40 V.





**Abbildung 3.3:** Stromverlauf aufgenommen während der Anodisierung eines Al-Filmes (600 nm dick, auf Au/Si-Substrat) in 0.3 M Oxalsäure bei 40 V. Die verschiedenen Entwicklungsstadien der AAO-Nanoporen sind schematisch dargestellt.

Der  $j(t)$  Verlauf kann in drei Regionen aufgeteilt werden, die dem Poren-Bildungsablauf entsprechen [23,24].

- **Region A**

An der Elektrolyt/Al-Grenzfläche findet die Aufspaltung von Wasser statt [26]:



Im Frühstadium der Anodisierung reagieren die gebildeten Anionen  $\text{O}^{2-}$  und  $\text{OH}^-$  mit metallischem Aluminium an der Elektrolyt/Al-Grenzfläche und bilden Aluminiumoxid. Dementsprechend ist der Strom sehr hoch. Der Strom fällt exponentiell ab was auf ein lineares Wachstum der Sperrschichtdicke hindeutet.

Mit Hilfe des angelegten elektrischen Feldes können  $O^{2-}$  und  $OH^-$  Anionen die gebildete Sperrschicht durchqueren und zur  $Al_2O_3/Al$ -Grenzfläche driften [27].

An der  $Al_2O_3/Al$ -Grenzfläche findet die Oxidation von Aluminium statt:



$Al^{3+}$  kann an der  $Al_2O_3/Al$ -Grenzfläche mit  $O^{2-}$  und  $OH^-$  reagieren und  $Al_2O_3$  bilden:



Aluminiumkationen aus Reaktion (3.6) können aber auch durch die Oxidschicht an die Elektrolyt/ $Al_2O_3$ -Grenzfläche driften. Dort können die Ionen mit Wasser reagieren und  $Al_2O_3$  bilden. Je nach Löslichkeit im Elektrolyt kann sich  $Al_2O_3$  als kompakte Schicht auf der Oberfläche absetzen oder im Elektrolyt chemisch auflösen. Thomson et al. zeigten, dass sich 40% der Filmdicke an der Oberfläche bilden [27]. Dies gilt aber nicht für den porösen AAO-Film, da sonst die gebildeten Poren wieder aufgefüllt würden.

- **Region B**

In Region B setzt sich die Oxidation von Al an der  $Al_2O_3/Al$ -Grenzfläche fort, gleichzeitig beginnt aber die Auflösung von  $Al_2O_3$  im Elektrolyt an lokalen Stellen der Oberfläche nach folgender Reaktion:



Es bilden sich lokale Vertiefungen, die Keime für das Porenwachstum darstellen. Die lokale Oxidauflösung an der Elektrolyt/Oxid-Grenzfläche übersteigt die Oxidbildung an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche, so dass die Dicke der Oxidschicht am Porenboden wieder sinkt und der Strom entsprechend wieder ansteigt.

- **Region C**

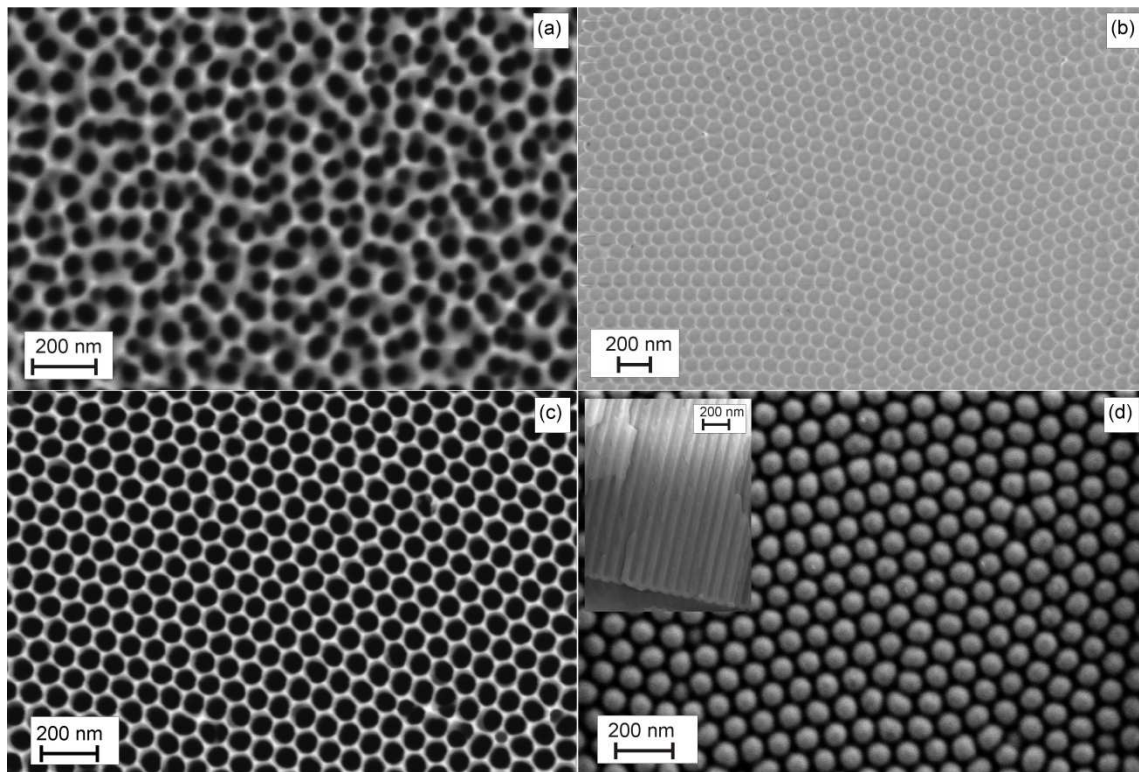
Wenn eine kritische Dicke erreicht ist, sind die beiden Raten der Oxidauflösung an der Elektrolyt/Oxid-Grenzfläche und der Oxidbildung an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche gleich. Die Sperrschicht an der Porenunterseite muss sich fortlaufend regenerieren, so dass ihre Dicke über die gesamte Anodisierungsdauer konstant bleibt. Die Porendurchmesser, die Dicke der Porenwände und die Dicke der Sperrschicht hängen von der Konzentration des Elektrolyten ab und sind über das angelegte Potential kontrollierbar.

### **3.2 Herstellung von freien AAO-Templaten**

Eine hochreine 0.25 mm dicke Aluminiumfolie (99.999%, GOODFELLOW, UK) wurde nacheinander mit Aceton, Ethanol und destilliertem Wasser in einem Ultraschallbad entfettet. Anschließend wurde die Folie thermisch für 5 Stunden bei 500 °C im strömenden Stickstoff behandelt. Durch das Ausheizen der Al-Folie wachsen die Körner des polykristallinen Aluminiums. Die Zahl der Korngrenzen, die ein regelmäßiges Porenwachstum verhindern können (siehe Abschnitt 3.3.1) nimmt ab. Durch einen strömenden Stickstoff wird die Menge an Sauerstoff in dem Ofen verringert und dementsprechend die Oxidation von Al gehemmt. Danach wird die getemperte Al-Folie elektrochemisch in 75 vol% Perchlorsäure und Ethanol poliert, um die Oberflächenrauheit zu verringern. Anschließend erfolgt die von Masuda et al. entwickelte zweistufige Anodisierung [28]. Im ersten Schritt wird die vorpolierte Folie in 0.3 M Oxalsäure bei 40 V und 17 °C für 24 Stunden anodisiert. Abbildung 3.4 (a) zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche nach dieser Behandlung. Die Poren sind ungeordnet, stehen dicht beieinander und wachsen nicht senkrecht zur Oberfläche. Dadurch blockieren sich engbenachbarte Poren gegenseitig und das Wachstum einiger Poren stoppt. Infolgedessen ist die Porendichte an der Oberfläche höher als im Volumen des Templats. Mit zunehmender Tiefe richten sich die Poren senkrecht zum Aluminium aus und ordnen sich hexagonal innerhalb der Kristallite.

### 3.2 Herstellung von freien AAO-Templaten

---



**Abbildung 3.4:** (a) SEM-Aufnahme der AAO-Nanoporen nach der ersten Anodisierung. Auf der Oberfläche sind die Nanoporen ungeordnet und eng benachbart. Die Aufnahme in (b) zeigt die hexagonal geordneten Mulden in metallischem Al nach dem Entfernen der AAO-Nanoporen aus dem ersten Anodisierungsschritt. (c) Die Oberfläche der Membran zeigt hexagonal geordnete AAO-Nanoporen. (d) Unterseite und Querschnitt (Einsatzbild) der AAO-Membran nach der zweiten Anodisierung und dem Ablösen von Al. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sperrschicht bildet den Boden der Nanoporen.

Die aus der ersten Anodisierung resultierenden Nanoporen werden durch Einlegen des Blechs in eine wässrige Lösung aus 5 % Phosphorsäure und 8 % Chromsäure bei  $70^\circ\text{C}$  und für 24 Stunden entfernt. Die Folie mit den halbkugelförmigen Mulden (siehe Abbildung 3.4b) wird in einem zweiten Vorgang unter den gleichen Bedingungen für eine vorgegebene Zeit anodisiert, bis die gewünschte Länge der Nanoporen erreicht ist. Auf diese Weise wurden 5 bis  $40\ \mu\text{m}$  dicke, transparente AAO-Membrane hergestellt. Die Abbildung 3.4c zeigt die Oberseite der angefertigten AAO-Membran mit hexagonal geordneten, 70 bis 80 nm großen Poren. Das restliche nicht-anodisierte Aluminium wurde durch selektives chemisches Ätzen in einer wässrigen Lösung aus 0.2 M  $\text{CuCl}_2$

und 6.1 M HCl bei 60 °C nachträglich aufgelöst. Abbildung 3.4d zeigt die Unterseite der freien Membran und ihren Querschnitt (Einsatzbild). Die Poren sind auf der Unterseite durch eine Aluminiumoxidspererschicht geschlossen. Eine weitere Behandlung in 5% Phosphorsäure bei 30 °C für 20 min führt zum Öffnen der Poren (Entfernen der Sperrschicht) und gleichzeitig zur Erweiterung der Porenwände. Für die Verstärkung der Membran wurde ein Trägermaterial, meist Nagellack, aufgetragen. Die AAO-Template können dann, vorbereitend für die finale elektrochemische Metallabscheidung weiter prozessiert werden, z.B. durch Sputtern eines leitfähigen Filmes und nachträgliches galvanisches Abscheiden einer Metallschicht zum einseitigen Schließen und Verstärken der Template.

Zentraler Nachteil des Herstellungsprozesses von Nanostrukturen mittels der freien AAO-Membrane ist der mühsame und langwierige Herstellungsprozess, welcher genauestens kontrolliert werden muss. Hinzu kommt, dass Nanomaterialien mit hohen Formfaktoren in freien AAO-Membranen hergestellt werden. Beim Freilegen durch chemisches Auflösen des Templats können diese quasi-eindimensionalen (1D) Nanomaterialien mechanisch kollabieren oder zusammenkleben.

### **3.3 Herstellung von substratgestützten AAO-Template**

Das Verfahren zur Herstellung substratgestützter Template und die nachfolgende elektrochemische Abscheidung von metallischen Nanostrukturen ist in Kapitel 7, Abbildung S1 anschaulich dargestellt. Ein Al-Film von einigen 100 nm bis einigen  $\mu\text{m}$  Dicke wird auf eine Ti (Adhäsionsschicht)-Au-Elektrode physikalisch aufgedampft und nachträglich -wie oben beschrieben- anodisiert. Die Prozessdauer ist schneller als bei der freien Membran, bei vergleichbarer Qualität der Porenordnung und bei gleich guter Kontrolle der Porengröße. Durch die kleineren Formfaktoren der Poren können freistehende, geordnete Nanostrukturen angefertigt werden.

Die Hauptschwierigkeit in der Herstellung von substratgestützten Templaten ist die Abscheidung von hochqualitativen Al/Au Multischichten, die ausreichend stabil für die nachfolgenden Anfertigungsschritte sind. Während des Anodisierungsvorgangs sind die abgeschiedenen Schichten intrinsischen Spannungen und enormen chemischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Durch die Aufnahme von Sauerstoff führt die Oxidation von Aluminium zu einer nominalen Verdopplung des Volumens. Da ein Teil der gebildeten Aluminiumionen nicht an der Oxidbildung teilnimmt, sondern durch die Oxidschicht diffundiert und sich im Elektrolyten löst, ist der Volumenausdehnungskoeffizient  $\xi$  kleiner als 2. Die experimentellen Ausdehnungsfaktoren variieren zwischen 0.8 und 1.6 und hängen von den Prozessparametern ab [21]. Die dadurch entstandene mechanische Spannung kann den AAO-Film bei schlechter Bindung zur unterliegenden Schicht während der Anodisierung vom Träger ablösen [18]. Die paarweisen Haftungen der Multischichten entscheidet ob und zu welchem Grad der Film anodisiert werden kann. Schichteigenschaften wie Rauheit und Volumenstruktur bestimmen die Qualität des Templat und dementsprechend die Verteilungshomogenität und Stabilität der Nanostrukturen. Bei niedrigen Abscheiderate und erhöhten Temperaturen bilden sich größere Aluminiumkristallite, die zu einer rauen Oberfläche führen. Es hat sich gezeigt, dass solche Schichten für die Herstellung hochqualitativer Template ungeeignet sind. Daher wurde die Anlage im Laufe dieser Arbeit um einen E-Beam erweitert, der es erlaubt Aluminium bei höherer Rate und geringer Substraterwärmung abzuscheiden. Die unter optimierten Bedingungen abgeschieden Al-Schichten sind glatt, haften sehr gut und eignen sich für die Templatherstellung.

#### 3.3.1 Abscheidung und Charakterisierung der Multischichten

Vor der Abscheidung von Aluminium bzw. Gold auf einem Substrat muss eine Adhäsionsschicht abgeschieden werden, da sich sonst die Al- bzw. Au-Filme vom Substrat ablösen. Titan ist wegen seiner hohen Reaktivität das meist verwendete Metall für die Herstellung von Adhäsionsschichten. Auf Silizium mit natürlichem Siliziumoxid

kann Titan die SiO<sub>2</sub>-Bindungen aufbrechen und es entstehen Ti-Si-Bindungen, die eine ausgezeichnete Haftung garantieren [29]. Ti kann auch mit Gold reagieren und intermetallische Bindungen eingehen [30]. Wegen der oben erwähnten hohen Reaktivität muss vor dem Sputtern von Titan das Vakuum hoch genug ( $> 10^{-7}$  mBar) und die Kammer weitgehend frei von Kontaminationen sein. Die sukzessive Gasphasenabscheidung der Multischichten aus Ti, Au und Al auf verschiedenen Substraten erfolgt in einer Hochvakuumanlage (KURT J. LESKER 75). Die Anlage ist mit drei hochfrequenten (HF) Magnetron-Sputter-Quellen und einem E-Beam ausgerüstet. Das Substrat, z.B. ein Si-Wafer, wird auf einen beheizbaren und drehbaren Teller montiert.

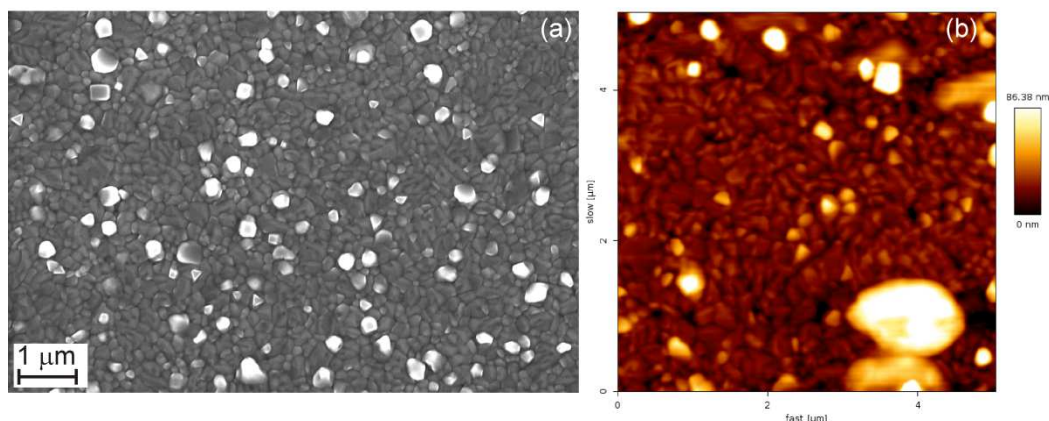
### **Aluminiumschichten mittels Sputterverfahren**

Nach der Drosselung der Turbopumpe auf 50% Drehgeschwindigkeit wurde Argon-Gas in die evakuierte Anlage eingeströmt ( $10^{-3}$  mbar). Titan, Gold und Aluminium wurden im HF-Modus nacheinander aufgesputtert. Die Kontrolle der Beschichtungsraten und Schichtdicken wurden über eine Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) und Software der Firma SIGMA INSTRUMENTS in Echtzeit durchgeführt [30]. Es wurde zuerst ein 2 bis 4 nm dicker Ti-Film bei einer Sputterrate von 0.1 Å/s abgeschieden. Auf dem Ti-Film wurde ein 5 bis 20 nm dünner Gold-Film bei 0.7 Å/s erzeugt, gefolgt von einer weiteren 2 nm dicken Ti-Schicht. Abschließend wurde Aluminium bei einer Leistung von 200 W im HF-Modus aufgesputtert.

Abbildung 3.5 zeigt (a) REM- und (b) AFM-Aufnahmen der HF-gesputterten Al-Filme. Die Oberflächen der Al-Filme zeigen größere, teils facettierte Al-Kristallite. Die aus den AFM Bildern bestimmte mittlere Rauigkeit (root-mean square roughness, RMS) beträgt 7.1 nm.

### 3.3 Herstellung von substratgestützten AAO-Template

---

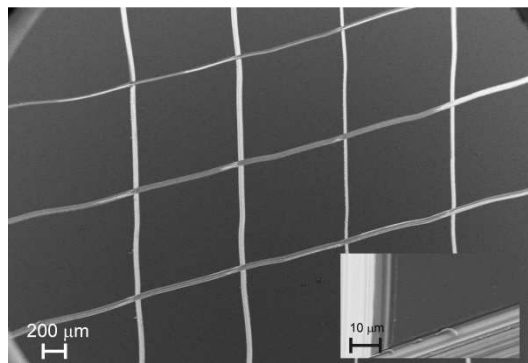


**Abbildung 3.5: (a) REM- und (b) AFM-Aufnahmen der gesputterten Al-Filme zeigen größere Kristallite und eine raue Oberfläche [32].**

Aufgrund der niedrigen Al-Sputterrate, ist die Dauer des Prozesses relativ lang (>55 min). Durch das Ionen-Bombardement erhitzt sich das Substrat auf Temperaturen bis 100-130 °C. Die hohe Substraterwärmung führt zu Kristallwachstum und zu einer höheren Rauheit.

Zur Prüfung der Haftfestigkeit von Substrat/Ti/Au/Ti/Al Schichten wurde zusätzlich zum Tesafilm-Test auch das genormte Gitterschnittverfahren durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden die Multischichten mit einem scharfen Messer (MTV, MESSTECHNIK) kreuzförmig bis auf Substrattiefe eingeritzt. Eine REM-Aufnahme des Schnittmusters ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Nach der EN ISO 2409 Norm ergibt sich die Güte der Haftung aus der Intaktheit der entstandenen Teilflächen. Die vollständige Unversehrtheit der Teilflächen in Abbildung 3.6 deutet auf die höchste Güteklasse 0 der Multischicht hin.

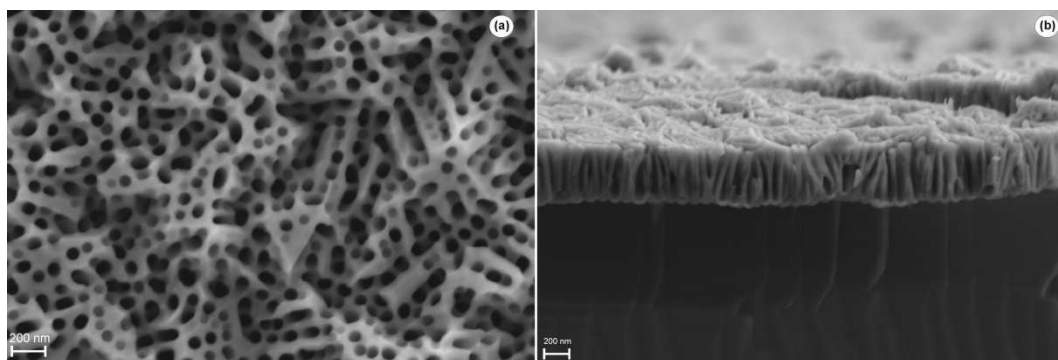




**Abbildung 3.6: REM-Aufnahme eines Gitterschnitts auf einer Si/Ti/Au/Ti/Al Multischicht.**

Die Haftfestigkeitsprüfungen können nur grobe Angaben über die Widerstandsfähigkeit gegenüber makroskopischer Belastung liefern. Sie geben keinen Hinweis darauf ob der Film tatsächlich den gesamten Porenherstellungsprozess ohne Defekte überstehen wird.

Die Anodisierung eines  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$  großen Substrats erfolgte bei allen Proben in 0.3 M Oxalsäure bei 40 V und 17 °C. Das Öffnen und Erweitern der Poren wurde für 20 min in 5% Phosphorsäure bei 30 °C durchgeführt. REM-Aufnahmen eines im HF-Modus gesputterten und vollständig anodisierten Al-Films auf Si sind in Abbildung 3.7 dargestellt.



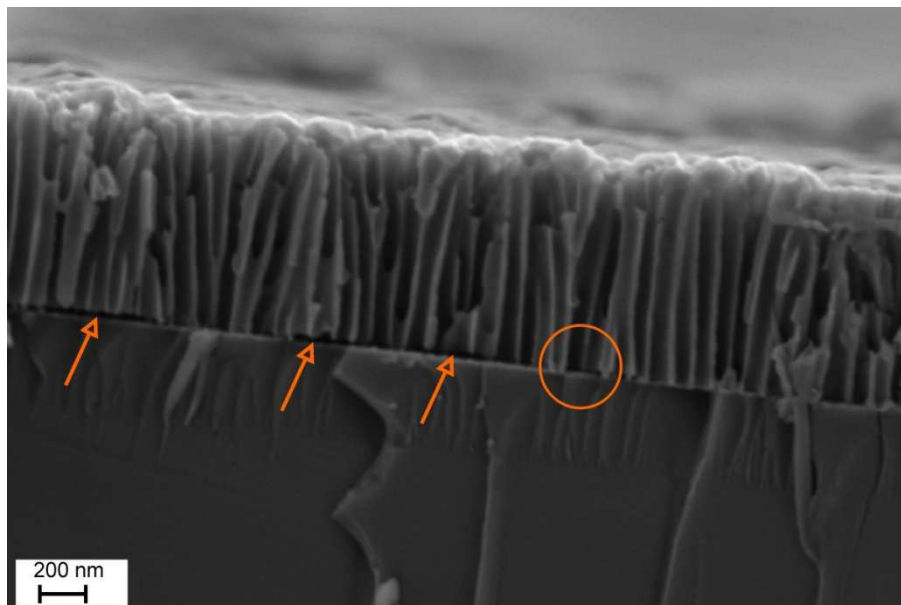
**Abbildung 3.7: REM-Aufnahmen von AAO-Nanoporen nach der Anodisierung eines gesputterten Al-Films: (a) Aufsicht (b) Querschnitt [32].**

### 3.3 Herstellung von substratgestützten AAO-Templaten

---

Aufgrund der Rauigkeit des Al-Films stehen einige Nanoporen nicht senkrecht auf der Substratoberfläche und nicht parallel zueinander. Einige Nanoporen enden an einer Korngrenze oder an der Wand einer Nachbarpore. Vereinzelt wurde ein Ablösen des Templats vom Substrat beobachtet. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass sich der Druck in der Kammer bei höherer Sputtertemperatur verschlechtert. Dadurch kann das chemisch aktive Titan mit Restsauerstoff reagieren und  $\text{TiO}_2$  bilden.  $\text{TiO}_2$  erzeugt mechanische Spannungen in der darunterliegenden Schicht, die zum Ablösen des Templats führen können.

Um der Erhöhung der Temperatur während des Sputterns entgegenzuwirken wurde die Al-Abscheidung in fünf Schritten ohne Unterbrechung des Vakuums durchgeführt. Nach jedem Abscheideschritt wurde gewartet bis das Substrat auf Raumtemperatur abgekühlt ist.



**Abbildung 3.8:** REM-Aufnahme des Querschnitts eines beidseitig geöffneten AAO-Templats auf Si. Der Al-Film wurde schrittweise gesputtert. Markierungen verdeutlichen unvollständig geöffnete Nanoporen (Kreis) und Stellen an denen sich die AAO-Membran vom Substrat abgelöst hat (Pfeile).

Abbildung 3.8 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts nach der Anodisierung und dem Öffnen der AAO-Nanoporen. Im Laufe des Anodisierungsprozesses haben sich die Nanoporen senkrecht zum Substrat ausgerichtet und verlaufen parallel zueinander. Die Oberfläche ist vergleichsweise glatt. Einige Poren sind nicht vollständig geöffnet (siehe Kreis in Abb. 3.8). An manchen Stellen hat sich die Membran vom Substrat abgelöst (siehe Pfeile in Abb. 3.8).

### **Aluminiumschichten mittels E-Beam Verfahren**

Im Vergleich zum Sputterverfahren lassen sich mit dem E-Beam Aufdampfverfahren höhere Abscheideraten erreichen. Nach dem sukzessiven HF-Sputtern von Au- und Ti-Schichten wird Al über den Elektronenstrahl verdampft und ohne Unterbrechung des Vakuums auf die frische Ti-Schicht abgeschieden. Der Verdampfer der Firma FERROTEC ist wassergekühlt und wird bei der optimierten Spannung von 7.2 kV betrieben. Ein magnetisches Feld lenkt den Elektronenstrahl mit einer gewählten Frequenz dynamisch in x- und y-Richtungen ab um ein homogenes Materialaufdampfen zu gewährleisten. Für eine gleichmäßige Abscheidung auf dem gesamten Substrat wird es mechanisch in Rotation versetzt. Die Abscheiderate wird über den Strom kontrolliert. Anfangs niedrig gewählt wird die Abscheiderate ab einer Dicke von 20 nm von 0.1 nm/s auf circa 1.2 nm/s erhöht.

Abbildung 3.9 zeigt eine REM-Aufnahme (3.9a) und eine AFM-Aufnahme (3.9b) der aufgedampften Al-Schichten. Die Filme sind im Vergleich zu den Sputterschichten glatter und weisen kleinere Korngrößen auf. Die Rauigkeit (RMS) beträgt 2.8 nm. Beim E-Beam-Aufdampfen wird das Schichtmaterial lokal aufgeheizt. Die Substrattemperatur steigt nur gering mit dem Abstand zwischen Substrat und Quelle ( $T < 38\text{ °C}$ ).

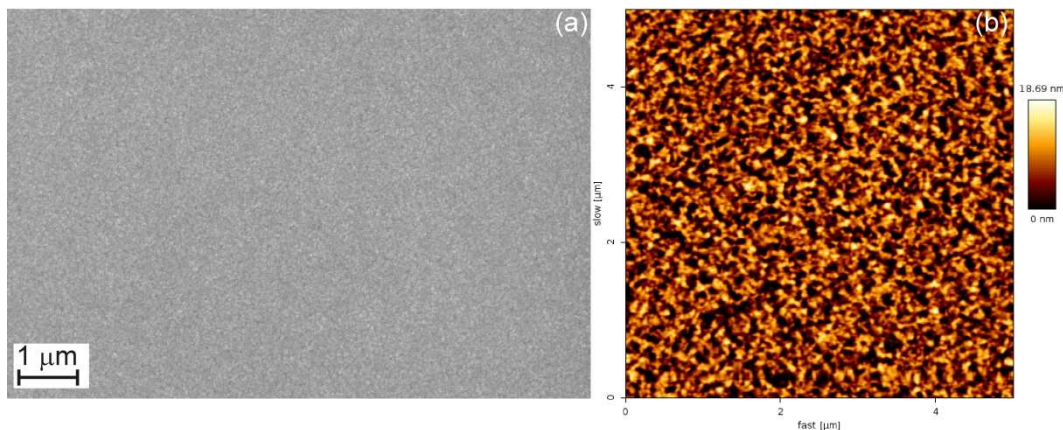


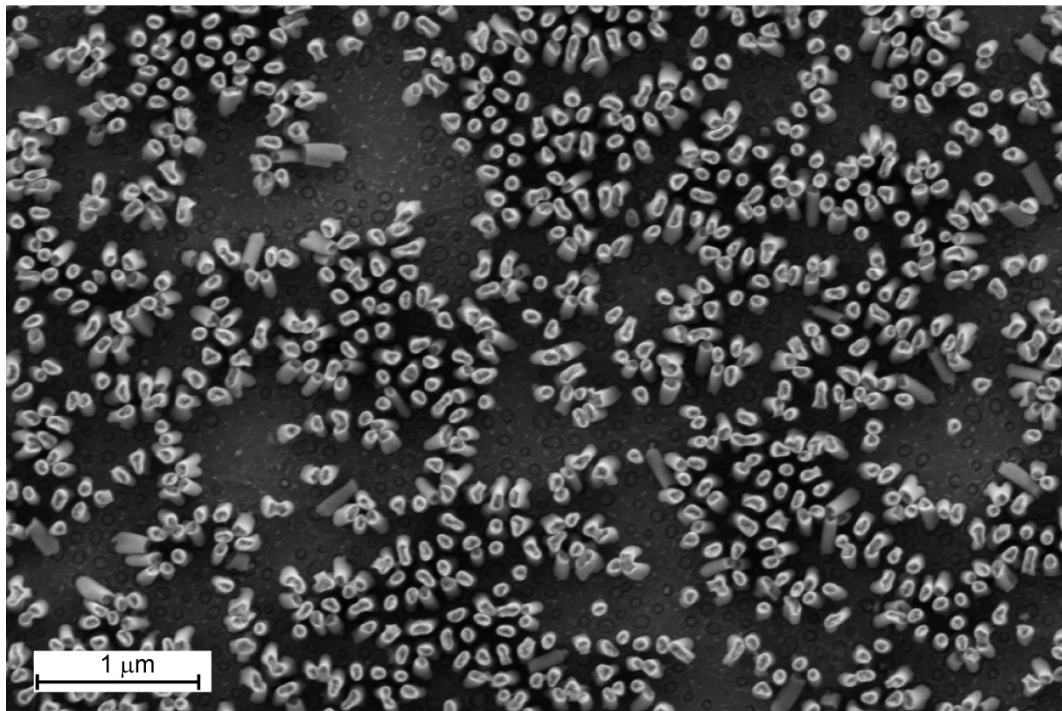
Abbildung 3.9: (a) REM- und (b) AFM-Aufnahme der E-Beam-aufgedampften Al-Filme [32].

## 3.4 Elektrochemische Abscheidung in substratgestützte AAO-Membrane

### 3.4.1 Abscheidung in Template aus Al-Sputterschichten

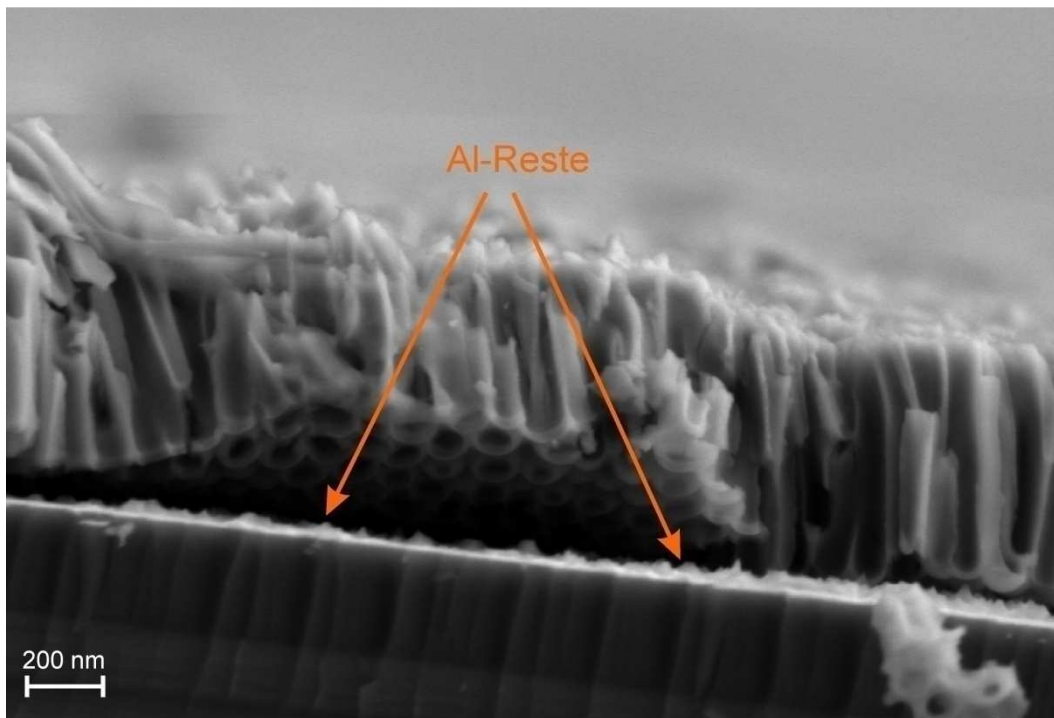
Die elektrochemische Abscheidung erfolgt in einer elektrochemischen Zelle. Die geöffneten Nanoporen haben elektrischen Kontakt zur darunterliegenden Gold-Elektrode und zum Elektrolyt. Mit geeigneten Elektrolytlösungen konnten verschiedene Metalle potentiostatisch in die Poren abgeschieden werden. Das Potential wurde mit Bezug auf eine 3M KCl Silber-Silberchlorid-Elektrode ( $V_{Ag/AgCl}$ ) angelegt. Der Abscheidestrom zwischen der Probe und einer Platin-Gegenelektrode wurde mit einem Potentiostaten (PRINCETON, APPLIED RESEARCH) aufgenommen. Die elektrochemische Abscheidung von Platin erfolgte z. B. in 10 mM Dihydrogen-Hexachloroplatinat  $H_2PtCl_6$  (Sigma-Aldrich, Deutschland) bei  $-100 mV_{Ag/AgCl}$ .

Abbildung 3.10 zeigt eine REM-Aufnahme der freien Pt-Nanodrähchen nach dem Auflösen des AAO-Templats. Die heterogene Bedeckung der Oberfläche mit Pt-NS deutet darauf hin, dass einige Poren entweder nicht gefüllt werden oder sich einzelne abgeschiedene Pt-NS von der Oberfläche lösen und in den Elektrolyten übergehen. Beide Verhaltensweisen ließen sich auf eine unvollständige Öffnung der Poren vor der Abscheidung zurückführen (siehe Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.10: REM-Aufnahme der elektrochemisch abgeschiedenen Pt-Nanodrähte nach der Auflösung des AAO-Templats. Der Al-Film wurde schrittweise gesputtert.**

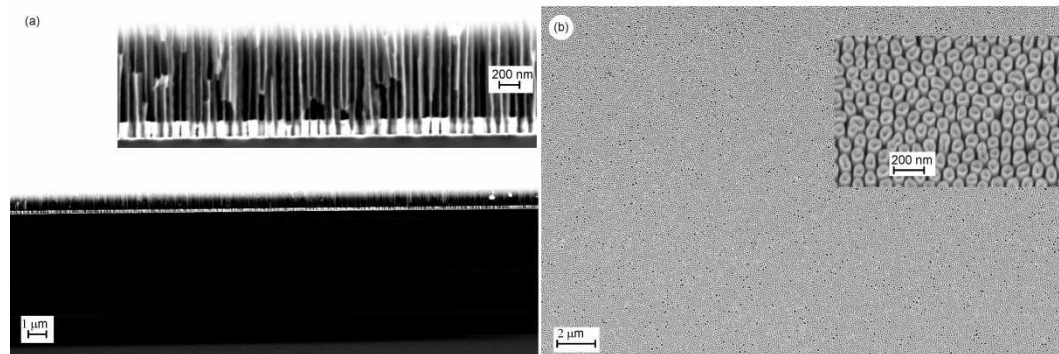
Ein weiterer möglicher Grund für die mechanische Instabilität der Nanodrähte wird im Folgenden erläutert. Abbildung 3.11 zeigt, dass sich in einigen Nanoporen noch Aluminiumreste an der Unterseite befinden. Diejenigen Poren, die zu Anfang der Anodisierung bereits senkrecht zum Substrat ausgerichtet sind wachsen schneller als diejenigen Poren, die sich im Verlauf des Porenwachstums noch ausrichten müssen. Dadurch erreichen erstere Poren die Goldelektrode und schließen das AAO-Template kurz. Somit wird das Aluminium der übrigen Poren nicht vollständig anodisiert. Während des anschließenden Öffnens in dem Säuremedium oxidiert der Aluminiumrest am Porenboden und es bilden sich einige Monolagen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Auch im Falle einer erfolgreichen elektrochemischen Abscheidung von Metall-Nanostrukturen in solchen Poren, stehen diese auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  welches sich mit dem Auflösen der AAO-Nanoporen ebenfalls auflöst.



**Abbildung 3.11:** Der Querschnitt eines schrittweise gesputterten Al-Films nach der Anodisierung und Porenöffnung, Markierungen zeigen Al-Reste zwischen Porenboden und Substrat.

#### 3.4.2 Abscheidung in Template aus aufgedampften Al-Schichten

Nach dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Verfahren wurde Aluminium über den Elektronenstahl auf verschiedene Substrate (Silizium, oxidiertes Silizium, Glass, usw.) aufgedampft. Der Film wurde anodisiert und die AAO-Poren geöffnet und erweitert. Platin-NS wurden in die Poren, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, elektrochemisch abgeschieden. REM-Aufnahmen der Si-gestützten und mit Platin gefüllten AAO-Template sind in Abbildung 3.12 dargestellt.



**Abbildung 3.12: (a) REM-Aufnahme des Querschnitts einer Pt-gefüllten und Si-gestützten AAO-Membran. Der Al-Film wurde mittels E-Beam abgeschieden. (b) Auf Si-gestützte Pt-NS nach dem Auflösen des Templates. Die Abscheidung findet regelmäßig in allen Poren statt und die Nanodrähte sind mechanisch stabil.**

Alle Nanoporen sind parallel zueinander ausgerichtet und stehen senkrecht auf dem Substrat. Die elektrochemische Abscheidung findet gleichmäßig in allen Poren statt. Nach der chemischen Auflösung des AAO-Templates bleiben die Pt-Nanodrähte selbststehend. Anders als bei AAO aus porösen Al-Filmen, in denen das longitudinale Wachstum der Nanoporen unregelmäßig ist, findet die Anodisierung bei einem glatten, defektfreien und guthaftenden Al-Film über der gesamten Fläche gleichmäßig statt. Am Ende des Prozesses ist das Aluminium unter der Sperrschicht vollständig in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Nach dem chemischen Auflösen des Templates sind die Nanostrukturen mechanisch stabil. Für die Abbildung auf der Titelseite wurden Gold-Nanodrähte aus einer 3 mM wässrigen Gold-Chlorid-Lösung ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  in die AAO-Nanoporen abgeschieden. Das AAO-Template wurde bereits aufgelöst. Der Gold-Schicht hat sich während eines elektrokatalytischen Experiments vom Si-Substrat abgelöst. Die Aufnahme zeigt außer der homogenen Verteilung der Nanodrähte auch die gute mechanische Stabilität trotz der chemischen Belastung und des relativ hohen Formfaktors (7).

Für einen gleichmäßigen und vollständigen Anodisierungsvorgang muss der Film den gesamten Prozess fehlerfrei überstehen. Bereits vorhandene oder während der



### 3.4 Elektrochemische Abscheidung in substratgestützte AAO-Membrane

---

Anodisierung entstandene Defekte in den Schichten, z. B. erzeugt durch lokale Erwärmung (Spikes) können zum Kontakt zwischen Elektrolyt und unterer Gold-Elektrode führen und den AAO-Film kurzschließen. Solche Kurzschlüsse reduzieren die Anodisierungsspannung und verhindern das weitere Porenwachstum.

Für die praktische Verwendung metallischer Nanostrukturen in plasmonenverstärkten Solarzellen [33,34], Farbstoffsolarzellen (DSSC) [35] und als Elektroden für die Elektrolyse [36] sind großflächige Substrate sehr wünschenswert. Dieser Arbeit zeigt, dass die Hochskalierung des substratgestützten Templateverfahrens möglich ist. Auf Glass-Substraten ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) wurden die Multischichten Al/Ti/Au abgeschieden. Die Anodisierung des Al-Filmes und die Porenöffnung wurden nacheinander durchgeführt. Abbildung 3.13 zeigt eine Photoaufnahme von elektrochemisch abgeschiedenen Au-Nanodrähte (Innenkreis) und die nicht gefüllten AAO-Nanoporen (Außerkreis).



**Abbildung 3.13: Photoaufnahme einer  $10 \times 10 \text{ cm}^2$  Aluminiumfilm auf Glass-Substrat. Der Film wurde anodisiert (Außerkreis) und Au-Nanodrähte wurden elektrochemisch abgeschieden.**



### 3.5 Literaturverzeichnis

- [1] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, und C. A. Mirkin, Templated Techniques for the Synthesis and Assembly of Plasmonic Nanostructures, *Chem. Rev.* **111** (2011) 3736.
- [2] R. M. Metzger, V. V. Konovalov, M. Sun, T. Xu, G. Zangari, B. Xu, M. Benakli und W. D. Doyle, Magnetic nanowires in hexagonally ordered pores of alumina. *IEEE Trans. Magn.* **36** (2000) 30.
- [3] A. Santos, L. Vojkuvka, J. Pallarés, J. Ferré-Borrull, L.F. Marsal, , In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **632** (2009) 139.
- [4] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout und C. R. Martin, Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Nanostructures, *Chem. Mater.* **9** (1997) 857.
- [5] C. Goh, K. Coakley, M. McGehee, Nanostructuring Titania by Embossing with Polymer Molds Made from Anodic Alumina Templates, *Nano Letters* **5** (2005) 1545.
- [6] W. Lee, M. Alexe, K. Nielsch, U. Gösele, Metal Membranes with Hierarchically Organized Nanotube Arrays, *Chemistry of Materials* **17** (2005) 3325.
- [7] C. Z. Yuan, H. Huang, H. Dang, J. Cao, B. Hu, S. Fan, Field emission property of highly ordered monodispersed carbon nanotube arrays, *Applied Physics Letters* **78** (2001) 3127.
- [8] X. Gao, L. Liu, B. Birajdar, M. Ziese, W. Lee, M. Alexe, D. Hesse, High-Density Periodically Ordered Magnetic Cobalt Ferrite Nanodot Arrays by Template-Assisted Pulsed Laser Deposition, *Adv. Funct. Materials* **19** (2009) 3450.
- [9] M. Cahay, K. Garre, J. Fraser, D. Lockwood, V. Semet, V. Binh, S. Bandyopadhyay, S. Pramanik, B. Kanchibotla, S. Fairchild, L. Grazulis, Characterization and field emission properties of lanthanum monosulfide nanoprotusion arrays obtained by pulsed laser deposition on self-assembled nanoporous alumina templates, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **25** (2007) 594.

- [10] L. T. Kline, M. Tian, J. Wang, A. Sen, M. Chan, T. Mallouk, Template-Grown Metal Nanowires, *Inorganic Chemistry* **45** (2006) 7555.
- [11] L. Liu, W. Zhou, S. Xie, L. Song, S. Luo, D. Liu, J. Shen, Z. Zhang, Y. Xiang, W. Ma, Y. Ren, C. Wang, G. Wang, Highly Efficient Direct Electrodeposition of Co-Cu Alloy Nanotubes in an Anodic Alumina Template, *Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 2256.
- [12] A. R. Haefer, und B. Ilschner, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtungen von Oberflächen. 5, Werkstoff-Forschung und Technik, Springer-Verlag (1987) S. 73-120.
- [13] D. M. Mattox, R. E. Cuthrell, C. R. Peeples, P. L. Dreike, Design and performance of a moveable-post Cathode Magnetron Sputtering System for making PBFA II accelerator ion sources, *Surf. Coat. Technol.* **33** (1987) 425.
- [14] M. D. Mattox, Handbook, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Second Edition, Elsevier (2010).
- [15] J. Krujatz, Herstellung von Spiegelschichtsystemen auf der Basis von Aluminium oder Silber für den Einsatz in der Mikrosystemtechnik, *Dissertation*, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz (2003).
- [16] P. J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* **56** (2000) 159.
- [17] J. A. Thornton, High rate sputtering techniques, *Thin Solid Films* **80** (1981) 1.
- [18] D. L. Smith, Thin Film Deposition, Principles and Practice, McGraw-Hill (1995) Seite 483.
- [19] A. Charlesby, Ionic Current and Film Growth of Thin Oxide Layers on Aluminium, *Proc. Phys. Soc. B* **66** (1953) 317.
- [20] G. D. Bengough, J. M. Stuart, *Brit. Patent* **223994** (1923).
- [21] F. Y. Li, L. Zhang, R. M. Metzger, On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide, *Chem. Mater* **10** (1998) 2470.

- [22] J.W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Anodic oxide films on aluminium, *Chem. Rev.* **69** (1969) 365.
- [23] G. Eddy, J. Poinern, N. Ali und D. Fawcett, Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development, *Materials* **4** (2011) 487.
- [24] O. Jessensky, Untersuchungen zum Porenwachstum in 6H-Siliziumkarbid und anodischem Aluminiumoxid, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997).
- [25] Z. Su, G. Hähner und W. Zhou, Investigation of the pore formation in anodic aluminium oxide, *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 5787.
- [26] T. Valand, K. E. Heusler, Reactions at the oxide-electrolyte interface of anodic oxide films on aluminum, *J. Electroanal Chem.* **149** (1983) 71.
- [27] G. E. Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications, *Thin Solid Films* **297** (1997) 192.
- [28] H. Masuda und K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science* **268** (1995) 1466.
- [29] Ivo J. M. M. Raaijmakers, Fundamental aspects of reactions in Titanium-Silicon thin films for integrated circuits, *Dissertation*, Philips Research Laboratories Eindhoven (1988).
- [30] J. L. Murray, The Au-Ti (Gold-Titanium) Eystem, *Bull. Alloy Phase Diag.* **4** (1983) 178.
- [31] D. R. Denison, Linearity of Heavily Loaded Quartz Crystal Microbalance, *J. Vac. Sci. Technol.* **10** (1973) 126.
- [32] M. Es-Souni und S. Habouti, Ordered Nanomaterials Thin Films via Supported Anodized Alumina Templates, *Front. Mater.*, **19**, (2014) *invited Rev.*
- [33] H. A. Atwater, A. Polman, Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.* **9** (2010) 205.

- [34] D. M. Schaadt, B. Feng, und E. T. Yu, Enhanced semiconductor optical absorption via surface plasmon excitation in metal nanoparticles, *App. Phys. Lett.* **86** (2006) 063106.
- [35] M. D. Brown, T. Suteewong, R. S. S. Kumar, V. D. Innocenzo, A. Petrozza, M. M. Lee, U. Wiesner, H. J. Snaith, Plasmonic Dye-Sensitized Solar Cells Using Core–Shell Metal–Insulator Nanoparticles, *Nano Lett.* **11** (2011) 438.
- [36] E. Thimsen, F. Le Formal, M. Grätzel und S. C. Warren, Influence of Plasmonic Au Nanoparticles on the Photoactivity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Electrodes for Water Splitting, *Nano Lett.* **11** (2011) 35.

## 4 „Synthesis of silver nano-fir-twigs and application to single molecules detection“

*Salah Habouti, Claus-Henning Solterbeck und Mohammed Es-Souni*

[DOI: [10.1039/c0jm00564a](https://doi.org/10.1039/c0jm00564a)] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

Institute for Materials & Surface Technology (IMST), 24149 UAP Kiel,  
Germany

Über den zweifachen Anodisierungsprozess einer Al-Folie wurden freie Membrane (HAAO) aus geordneten und beidseitig geöffneten AAO-Nanoporen im Labor angefertigt. Zusätzlich zu den HAAO-Templaten mit 80 nm Porendurchmesser wurden auch kommerzielle AAO-Template (CAAO) verwendet. Die 200 nm großen Nanoporen in CAAO zeigen eine unregelmäßige Morphologie mit verzweigten Porenkanälen. Bei der elektrochemischen Abscheidung wachsen Ag-Drähte glatt und eindimensional in HAAO-Templaten und verzweigt in CAAO-Templaten. Die Verzweigungen sind 10 bis 80 nm lang und 10 bis 20 nm im Durchmesser. Die Lücken zwischen den einzelnen Zweigen wirken als SERS-„Hot Spots“. Dadurch entsteht eine starke Konzentration an „Hot Spots“, die zu einer gigantischen Erhöhung des Raman-Signals führt. Raman-Spektren von Farbstoffmolekülen (Rhodamin 6G, R6G) mit Konzentrationen bis zu 1fM konnten mit sehr guter Auflösung aufgenommen werden. Die Verstärkungsfaktoren von R6G-Molekülen betragen  $2 \times 10^{11}$  und  $5 \times 10^7$  bei den verzweigten bzw. bei den glatten Ag-Nanodrähten. In beiden Templaten sind die Ag-Nanodrähte länger als 10  $\mu\text{m}$  und mechanisch nicht stabil, so dass sie nach dem Auflösen des Templates kollabieren oder Bündel bilden.



# Synthesis of silver nano-fir-twigs and application to single molecules detection†

Salah Habouti, Claus-Henning Solterbeck and Mohammed Es-Souni\*

Received 1st March 2010, Accepted 23rd April 2010

First published as an Advance Article on the web 17th May 2010

DOI: 10.1039/c0jm00564a

We process silver nanostructures *via* electrodeposition into porous aluminium oxide templates. The degree of pore ordering determines the morphology of the silver nanostructure from smooth to branched nanowires. Nanostructures reminiscent of fir-twigs form in templates with large and low-ordered pores. We demonstrate the usefulness of these nano-fir-twigs as SERS substrates using a  $10^{-15}$  M R6G dye solution. The enhancement factor of  $10^{11}$  obtained should allow single molecules to be detected.

## 1. Introduction

Nanomaterials with controlled shape and dimension are in the focus of materials research as they may display unusual chemical and physical properties that could be used in various applications.<sup>1–3</sup> For instance, the interaction of light with metallic nanostructures excites plasmon resonance on their surfaces, and this phenomenon may be exploited for a variety of applications including photonics, biosensing and molecular detection.<sup>1,2,4–7</sup> Routes to the synthesis of nanomaterials are multiple, though mostly versatile ones are based on soft chemistry.<sup>8,9</sup> For the fabrication of self-assembled 1D-nanostructures with controllable sizes, aspect ratios and gaps template aided synthesis using porous membranes is also widely used. The filling of the channels is achieved either by soaking the membrane in appropriate precursor solutions, or chemicals, or by electrodeposition.<sup>10</sup> The latter is probably best suited for the fabrication of nanowires of various metals.<sup>10–12</sup>

The outstanding optical properties of metallic nanostructures arise from the coupling between plasmons of adjacent, self-assembled or patterned nanoparticles. For particular gap lengths this coupling leads to the formation of nanoscale “hot spots” in which the electromagnetic field is enhanced by several orders of magnitude.<sup>1,2,4,6,13</sup> This phenomenon has been used for more than a decade for the detection of trace amounts of molecules and dyes using Raman scattering<sup>14,15</sup> (Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) in the following). SERS enhancement factors (EFs) may attain so huge a value on one “hot-spot” of self-assembled metallic nanostructures that a single molecule may be detected.<sup>4</sup> Yet this requires a tedious search for the one hot-spot that would lead to appropriate signal enhancement. For a colloidal suspension of noble metal particles, or self-assembled monolayers of them, a distribution of SERS EF is normally found within  $3 \times 10^4$  to  $4 \times 10^{10}$  (the latter is required for few to single molecule detection).<sup>13</sup> Thus it appears that the development of cost-effective substrates that ensure reproducibly

enhanced signals is a prerequisite for a wider application of SERS beyond fundamental studies.

In recent work, the potential of  $\text{TiO}_2\text{-Ag}_x\text{O}$  nanocomposites for fabricating SERS substrates with controlled Ag-particle size, shape and gap using a simple irradiation process after nanocomposite fabrication has been shown.<sup>16</sup> SERS EF as high as  $4.5 \times 10^6$  was reproducibly obtained on these robust substrates over large probe areas. In the present work we extended our efforts to the synthesis of specific Ag-nanostructures, in particular those reminiscent to fir twigs, and we show that SERS EF higher than the maximum value of  $4 \times 10^{10}$  reported for the hottest spots of self-assembled Ag-nanoparticles can be obtained on Rhodamine 6G dye molecules resulting in substantial signal enhancement from  $10^{-15}$  molar solutions (1 fM).<sup>13</sup>

## 2. Experimental details

The templates employed were Commercial AAO filters (Whatman Anodisc® filters SPI, US) and self-made AAO templates. The latter were fabricated starting from 0.25 mm thick high-purity Al foils (99.999%, Goodfellow, UK). The foils were first degreased in acetone for 20 min and subsequently annealed in flowing nitrogen for 5 hours at 500 °C. Prior to anodization the Al-sheets were electrochemically polished in a solution of 75 vol% perchloric acid in ethanol. Anodization was performed in an aqueous 0.3 M solution of oxalic acid at 40 V and 17 °C following the two-step anodization method.<sup>17</sup> The sacrificial layer formed in the first step was removed by soaking for 24 h in an aqueous solution of 5 wt% phosphoric acid and 8 wt% chromic acid at 70 °C. Well ordered pores are obtained in the second anodization step where an anodization time of 6 h resulted in a membrane thickness of 30 µm. The remaining aluminium was dissolved in a  $\text{CuCl}_2/\text{HCl}$  solution. Further processing included pore opening on the back-side, and this was achieved *via* a 45 minutes soaking in an aqueous solution of 5% phosphoric acid at 30 °C. Subsequently a 60 nm thick film was sputtered on one side of the membrane followed by Cu-plating to ensure membrane stability and good electrical contact. Ag-electrodeposition was performed in a lab-built electrochemical cell with Ag/AgCl as reference electrode and a broad Pt-sheet as counter electrode. The template was mounted in the cell with its open side facing the electrolyte. Before deposition the membrane

*Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences, Grenzstrasse 3, 24149 Kiel, Germany. E-mail: me@fh-kiel.de*

† Electronic supplementary information (ESI) available: The *I-t* curves obtained during electrodeposition of both Ag-nanostructures are shown, and a calculation of the nuclei number is performed. See DOI: 10.1039/c0jm00564a



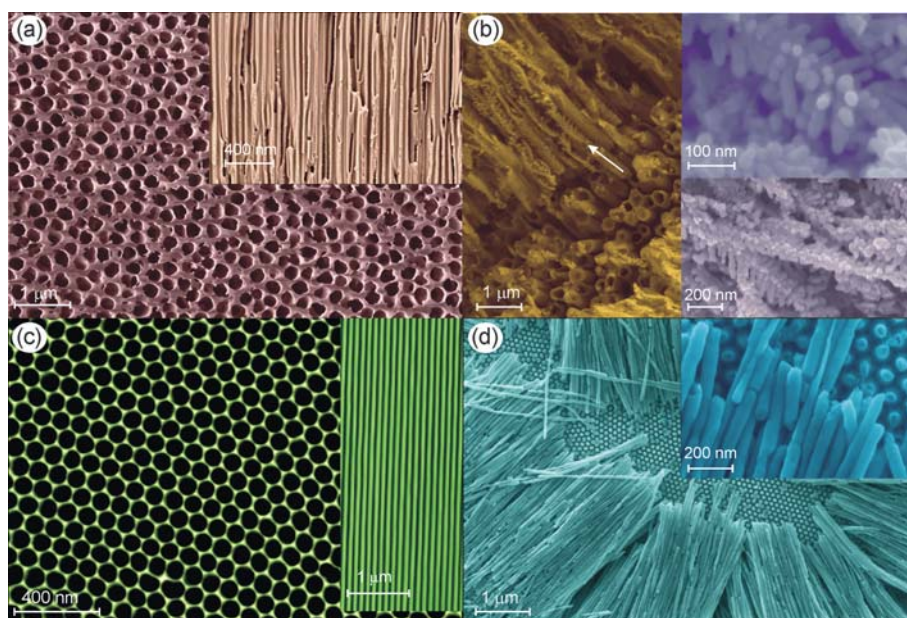
together with the cell was washed with deionized water before the silver electrolyte was filled in. The silver electrolyte was an aqueous solution of  $\text{AgNO}_3$  (Roth, Germany), the pH of which was adjusted to 2 by adding glacial acetic acid (Roth, Germany). During electrodeposition the voltage was maintained at a constant value of  $-200 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . The current was recorded during deposition. Deposition into the pores was performed in an area of approximately  $28 \text{ mm}^2$  over a thickness of  $35 \mu\text{m}$  for the commercial AAO and  $30 \mu\text{m}$  for the self-made AAO membrane. For comparison,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films were processed *via sol-gel* and spin-coating on silicon substrates. The precursor solution was prepared from *Al-sec-butoxide* (Sigma Aldrich, Germany), acetylacetone (Roth, Germany) and ethanol as solvent. Microstructure was investigated by means of high resolution scanning electron microscopy (Zeiss Ultra Plus, Germany) and X-ray diffraction (X'Pert Pro, PanAnalytical, Holland). For SERS measurements  $10^{-3} \text{ M}$  aqueous solution of Rhodamine 6G (Sigma Aldrich, Germany) and Methyl orange (Roth, Germany) were prepared and diluted successively to  $10^{-15} \text{ M}$  and  $10^{-11} \text{ M}$ , respectively. The substrates were immersed in the corresponding solution and maintained for 12 h. After drying Raman measurements were performed on a Raman microscope (Senterra, Bruker, Germany) using a 532 nm laser radiation and laser power of 0.2 mW. The integration time was 10 s for Rhodamine 6G and 1 s for Methyl orange. The Raman signal was recorded using a CCD camera.

### 3. Results and discussion

The Ag-nano-fir-twigs (Ag-NFIT) were processed *via* electrodeposition in porous anodic aluminium oxide (AAO) templates.

Electrolyte and deposition parameters were optimized in order to achieve deposition into the pores. Although there exists a plethora of work on template synthesis of nanomaterials, reports on successful electrodeposition of Ag-nanowires (Ag-NW) into the pores are scarce.<sup>18</sup> Ag-NW and other nanostructures are usually synthesized using other methods.<sup>19–22</sup> Ag was electrodeposited into two different AAO templates with different pore ordering and pore size; one purchased (designated hereafter as CAAO) and the other self-made (HAAO). CAAO templates have irregular pore morphology and ordering with a mean pore size of 200 nm (Fig. 1a), and their cross-section shows branched pore channels. The number of pores per unit area was estimated to be close to  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ . The HAAO templates (see Experimental details for a description of their processing method) have hexagonally ordered pores with a mean pore diameter of 70 nm and continuous single pore channels (Fig. 1c). In this case the number of pores per unit area was estimated to be  $1.1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ .

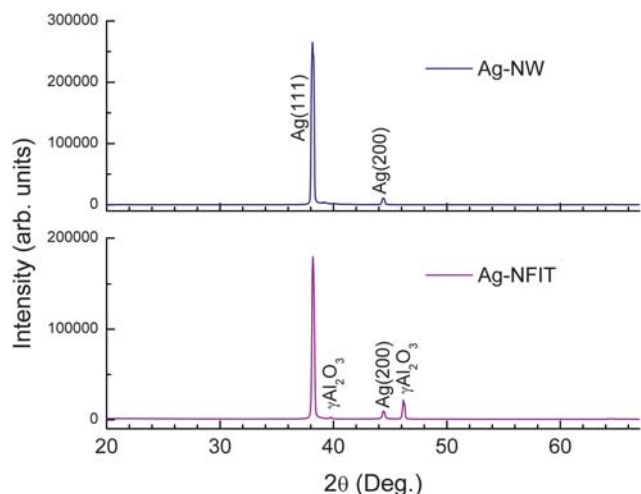
The kinetics in both membranes is different as may be seen from the current–time curves (see ESI†, Fig. S1). Both curves show transients characteristic for parabolic growth. However, fast growth at slightly higher currents dominates in the CAAO template and the nanowires reach the membrane surface quite rapidly after 20 minutes deposition time (steep increase in the current–time curve). In the HAAO template the deposition current remains almost constant over a larger period of time after a short transient, denoting a smooth electrolyte–solid interface. The specific morphology of Ag-NFIT is intimately related to the pore size and morphology of the AAO membrane. The particular pore structure of the CAAO template is responsible for branching of the initially formed Ag-nanowires (Ag-NW),



**Fig. 1** High-resolution secondary electron micrographs of (a) morphology of commercial anodized aluminium oxide (CAAO) membranes showing the irregular pore shape and ordering; the inset shows a cross-section of the CAAO membrane where pore branching can be seen. (b) Silver nano-fir-twigs (Ag-NFIT) obtained by electrodeposition in the CAAO template; the arrow points to Ag-NFIT in a cross-section of the filled CAAO template. The inset shows a high magnification micrograph of the Ag-NFIT demonstrating the 3D character of the nanostructure. (c) Self-made AAO membranes with hexagonal, well ordered pores and homogeneous pore size (70 nm) and distribution. The inset shows a cross-section of the membrane with its continuous single channel morphology. (d) Shows bundles of Ag-nanowires obtained by electrodeposition in the self-made AAO membrane after membrane dissolution.



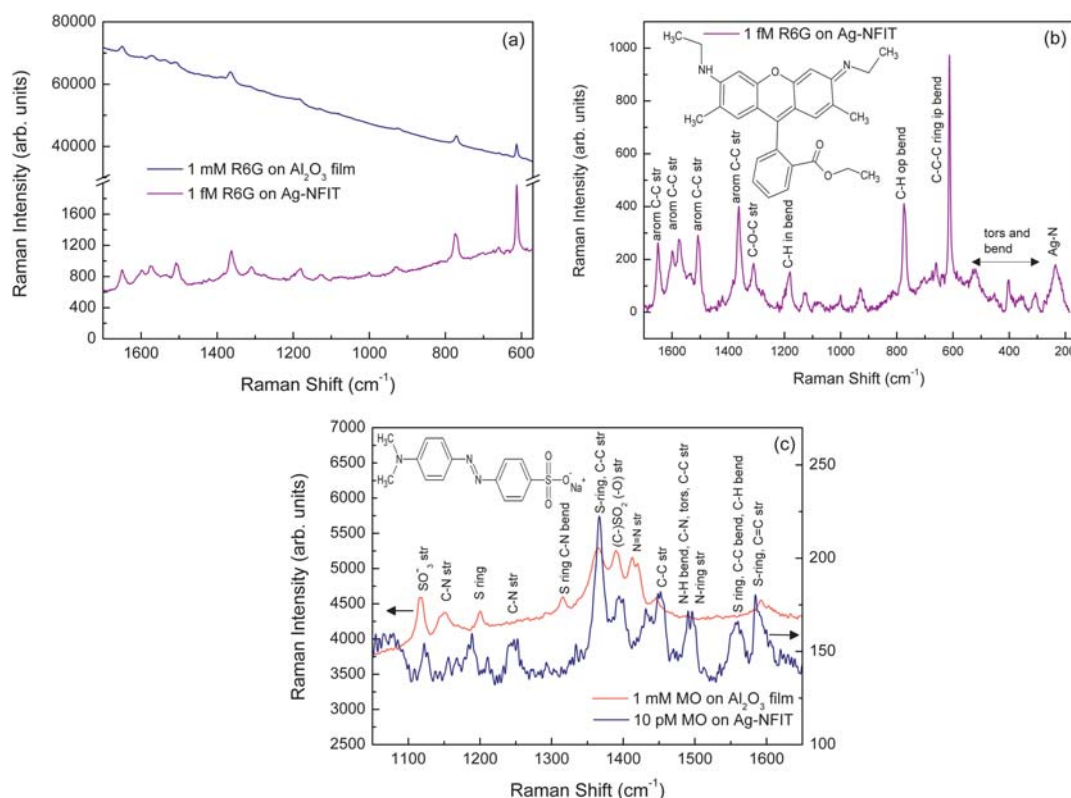
Fig. 1b, while smooth growth is favored in the HAAO template with its smaller and continuous pores, Fig. 1d. The different growth behavior may be rationalized in terms of the expected number of Ag-nuclei per unit area,  $N$  (that can be obtained from the current–time curve, see ESI†) in comparison to the available



**Fig. 2** X-Ray diffraction patterns of Ag-NW and Ag-NFIT. Some of residual  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is still detected due to incomplete removal of the CAAO membrane.

nucleation sites, *i.e.* the number of pores per unit area,  $n$ . Following the analysis of Zoval *et al.*  $N$  should be in the range of  $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , close to  $n$  for HAAO but larger than  $n$  of the CAAO membrane.<sup>23</sup> So in the case of HAAO we should expect hemispherical smooth growth of the Ag-NW because the number of Ag-nuclei,  $N$ , corresponding to the present experimental conditions is smaller than the number of available nucleation sites, whereas in the case of the CAAO membrane the lower number of nucleation sites (in comparison to the expected Ag-nuclei) should lead to a rough morphology and branching of the Ag-NW after nucleation. However, we presume that the large pore size and the branching of the pore channels may also promote growth of the specific NFIT morphology obtained in the case of CAAO. The role of the template in this case should be limited to growth confinement of Ag into the pore channels. In Fig. 2 the XRD patterns show the high degree of preferential  $\langle 111 \rangle$ -orientation of the Ag-NFIT and Ag-NW, independently of their morphology. The hemispherical growth of Ag-NW in the HAAO template should lead to smooth monocrystalline Ag-NW, whereas in CAAO templates epitaxial growth of side branches and particles on the main Ag-NW is expected.

SERS investigations were performed on a  $10^{-15} \text{ M}$  aqueous solutions of Rhodamine 6G (R6G) and  $10^{-11} \text{ M}$  of Methyl orange (MO). Fig. 3a and c show the Raman scattering spectra obtained on Ag-NFIT for both R6G and MO, and in comparison to them the spectra obtained with  $10^{-3} \text{ M}$  solutions on an



**Fig. 3** (a) Raman scattering spectra of R6G on a sol–gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film (upper patterns) and on Ag-NFIT (lower patterns). The concentration of R6G is 1 mM on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 1 fM on Ag-NFIT. (b) Indexing of the different Raman modes of R6G (the inset shows its molecular structure).<sup>24</sup> Note that R6G adsorbs on Ag with its ethylamino-group as indicated by the vibration band at approximately  $220 \text{ cm}^{-1}$ . (c) Raman scattering of MO with a concentration of 1 mM on a sol–gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film (upper patterns) and 10 pM on Ag-NFIT (lower patterns), with the assignment of the different vibration modes.<sup>25</sup> arom: aromatic; str: stretching; in bend: in-plane bending; op: out-of-plane; tors and bend: torsion and bending modes.

XRD-amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (processed using sol-gel and spin coating, see Experimental details). The main R6G and MO modes are clearly apparent in the spectra with large enhancement on Ag-NFIT. It should be pointed out that the signal enhancement on the Ag-NFIT was reproducible over the whole area of the specimen. The modes are assigned in Fig. 3b for R6G following the description proposed by Hildebrandt and Stockburger.<sup>24</sup> It also appears, following the same authors, that R6G chemisorbs on Ag *via* its ethylamino-group, forming an Ag-N bond with the stretching vibration mode at approximately  $230\text{ cm}^{-1}$ .

Comparing the Raman spectra of MO on Ag-NFIT (SERS) with those of non-SERS (bulk molecules) one notices that the MO lines are differently enhanced and most of them red-shift by approximately 5 to  $10\text{ cm}^{-1}$ . This phenomenon was also reported for MO adsorbed on metallic nanowires by Zhang and Fang<sup>25</sup> who attributed it to specific interactions between molecule and nanoparticles. The different Raman modes were assigned in Fig. 3c according to Zhang and Fang<sup>25</sup> and Machida *et al.*<sup>26</sup>

The SERS enhancement factors (EFs) were calculated from:

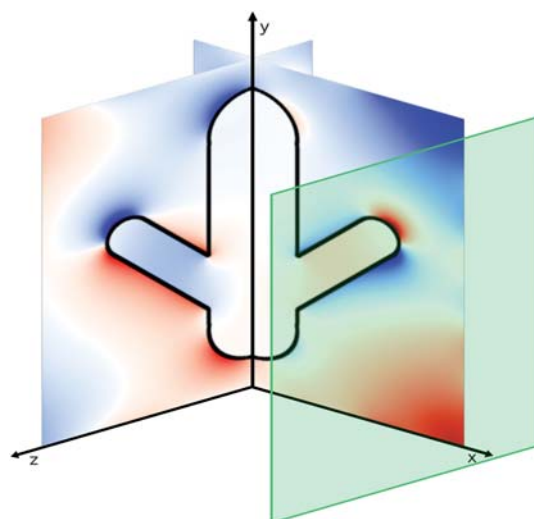
$$\text{EF} = \left( \frac{I_{\text{SERS}} C_{\text{RS}}}{C_{\text{SERS}} I_{\text{RS}}} \right), \quad (1)$$

where  $I_{\text{SERS}}$  is the Raman-band intensity of R6G corresponding to the concentration  $C_{\text{SERS}}$  on the SERS substrate, and  $I_{\text{RS}}$  and  $C_{\text{RS}}$  the intensity and concentration on non-SERS substrate, respectively. SERS EFs were estimated from different R6G Raman bands as listed in Table 1. The mean SERS EF obtained is approximately  $1.2 \times 10^{11}$ . In the case of the smooth 70 nm Ag-NWs the SERS EF of  $1.6 \times 10^6$  obtained was lower by several orders of magnitude, and is in the range of values usually reported for Ag-nanoparticles with comparable particle gap.<sup>16,4</sup> Similarly the SERS EF of MO on Ag-NFIT was calculated taking into account main bands. The mean value of  $5 \times 10^7$  obtained is largely below that of R6G and should reflect the importance of molecule-metal nanostructure interactions in determining the intensity of the SERS signal.

Taking into account the concentration of R6G, the analyzed volume and the obtained enhancement factor on Ag-NFIT it is easy to show that Raman signal is from single R6G molecules.<sup>4,14</sup> The high SERS efficiency of the so processed substrate may be rationalized in the following terms. As pointed out above, SERS enhancement depends strongly on the geometry of the substrate nanostructures for the Raman-active molecules. Loci with strong

**Table 1** Calculation of SERS enhancement factors (EFs) for the different R6G Raman bands.  $I_{\text{SERS}}$  is the Raman-band intensity of R6G corresponding to  $10^{-15}\text{ M}$  on the SERS substrate, Ag-NFIT, and  $I_{\text{RS}}$  the intensity corresponding to  $10^{-3}$  on a sol-gel processed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film (non-SERS substrate)

Wave number of Raman bands of R6G/ $\text{cm}^{-1}$	$I_{\text{RS}}/10^{-3}\text{ M}$	$I_{\text{SERS}}/10^{-15}\text{ M} \times 5$	$\text{EF} \times 10^{11}$
1649	3308	1300	0.78
1574	3036	1405	0.92
1506	3057	1455	0.95
1361	3834	2024	1.05
1178	1180	809	1.4
774	3558	2071	1.16
611	4380	4378	2.0



**Fig. 4** Snapshot of the electric field propagation simulation along a branched silver nanowire. The  $y$  component of the electric field along slices in the  $x$ - $y$  and the  $y$ - $z$  planes is shown. Dark represents strong fields of positive and negative orientation. The short silver nanowire (length 140 nm, radius 20 nm) with two branches (length 70 nm, radius 10 nm) along the  $x$  and  $z$  directions is outlined. The green plane depicts the extended source of a  $z$ -polarized field with a wavelength of 532 nm.

positive or negative curvature and small gaps in metallic nanostructures provide the hot spots with very large electromagnetic fields, which are required for the large enhancement factors reported for SERS or single molecule SERS. Small gaps and crevices between nanoparticles, or between nanoparticles and more extended structures like wires, have emerged as most promising. The structure presented here is reminiscent of fir twigs, or brushes, and consists of silver nanowires with dense self-assembled short side-branches and particles grown over the length of the nanowire. The branches exhibit a distribution of orientations, lengths, diameters, distances and angles in a way that under the average of the laser spot a distribution of hot spots are acting for signal enhancement. To corroborate the results observed for the present geometry, the electromagnetic fields in the vicinity of the surface were calculated for a simple model structure under laser irradiation. The 3-dimensional simulations were performed with the finite-difference time-domain method for a silver nanowire with two branches, absorbing boundary conditions, and an extended source, using the software package Meep.<sup>27</sup> The field distribution, shown for two perpendicular slices in Fig. 4, exhibits the typical strong local amplitudes that should account for the high SERS enhancement observed for the Ag-NFIT structure.

#### 4. Conclusions

In conclusion, the results presented in this paper show that particular silver nanostructures can be processed easily using electrodeposition into porous anodic aluminium oxide. Confinement of silver growth into relatively large pore channels produces nanostructures reminiscent of fir twigs with a distribution of sizes, orientation and gaps that act as many hot spots for Raman signal enhancement. With this nanostructure detection

of Rhodamine 6G and Methyl orange could be achieved down to the concentrations of  $10^{-15}$  M (1 fM) and  $10^{-11}$  M (10 pM), respectively. The signal enhancement factors of  $1.8 \times 10^{11}$  and  $5 \times 10^7$  obtained should achieve single molecules detection. The main advantages of the proposed SERS substrate are their versatility, reproducibility and cost-effectiveness.

## Acknowledgements

Financial funding of this work was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), grant # ES 119/9-1.

## References

- 1 A. Polman, *Science*, 2008, **322**, 868–869.
- 2 E. Ozbay, *Science*, 2006, **311**, 189–193.
- 3 W. F. Paxton, S. Sundararajan, T. E. Mallouk and A. Sen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 5420–5429.
- 4 S. Nie and S. R. Emory, *Science*, 1997, **275**, 1102–1106.
- 5 A. Wei, B. Kim, B. Stadler and S. L. Tripp, *ChemPhysChem*, 2001, **2**, 743–745.
- 6 S. Lal, N. K. Grady, J. Kundu, C. S. Levin, J. B. Lassiter and N. J. Halas, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 898–911.
- 7 K. L. Wustholz, C. L. Brosseau, F. Casadio and R. P. Van Duyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7350–7359.
- 8 C. B. Murray, C. R. Kagan and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 2000, **30**, 545–610.
- 9 Y. Sun and Y. Xia, *Science*, 2002, **298**, 2176–2179.
- 10 J. C. Hulthén and C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1075–1087.
- 11 A. Vlad, M. Mátéfi-Tempfli, S. Faniel, V. Bayot, S. Melinte, L. Piraux and S. Mátéfi-Tempfli, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4873–4876.
- 12 G. Kartopu, S. Habouti and M. Es-Souni, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **107**, 226–230.
- 13 Y. Fang, N. H. Seong and D. D. Dlott, *Science*, 2008, **321**, 388–392.
- 14 A. Campion and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 241–250.
- 15 M. Fan and A. G. Brolo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 7381–7389.
- 16 M. Es-Souni, Mar. Es-Souni, S. Habouti, N. Pfeiffer, A. Lahmar, M. Dietze and C.-L. Solterbeck, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **20**, 377–385.
- 17 H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 1995, **268**, 1466–1468.
- 18 L. Huang, H. Wang, Z. Wang, A. Mitra, K. N. Bozhilov and Y. Yan, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 61–64.
- 19 G. D. Wei, C.-W. Nan, Y. Deng and Y. H. Lin, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4436–4441.
- 20 S. Shanmukh, L. Jones, J. Driskell, Y. Zhao, R. Dluhy and A. R. Tropp, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2630–2636.
- 21 B. Pitrobon, M. McEachran and V. Kitaev, *ACS Nano*, 2009, **3**, 21–26.
- 22 A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia and P. Yang, *Nano Lett.*, 2003, **3**, 1229–1233.
- 23 J. V. Zoval, R. M. Stiger, P. R. Biernacki and R. M. Penner, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 837–844.
- 24 P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5935–5944.
- 25 A. Zhang and Y. Fang, *Chem. Phys.*, 2006, **331**, 55–60.
- 26 K. Machida, H. Lee and A. Kuwae, *J. Raman Spectrosc.*, 1980, **9**, 198–201.
- 27 A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos and S. G. Johnson, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 687–702.



## Ergänzende Materialien zu Kapitel 4

# “Synthesis of Silver Nano-Fir-Twigs and Application to Single Molecules Detection”

*Salah Habouti, Claus-Henning Solterbeck and Mohammed Es-Souni*

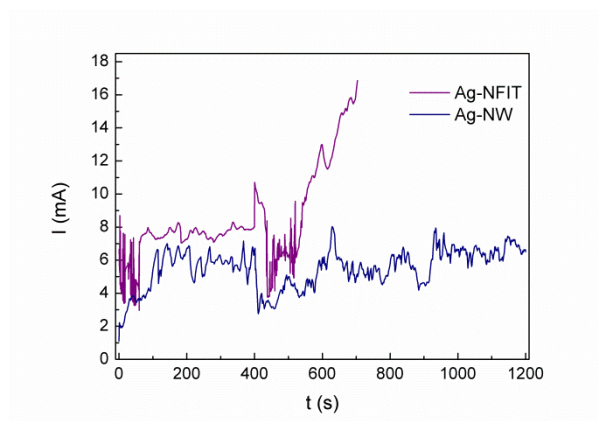
Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Germany

Components : 2 Figures

**Figure S4.1:** Raw data  $I-t$  curves obtained during Ag electrodeposition into the CAAO (upper curve) and HAAO (lower curve) templates.

**Figure S4.2:** Plot of  $I$  vs.  $t^{1/2}$  from smoothed  $I-t$  data corresponding to Ag deposition into HAAO. The data are limited to the transient, parabolic regime.

The current-time,  $I-t$ , curves obtained during deposition of Ag into the AAO templates are shown in Figure 1s.



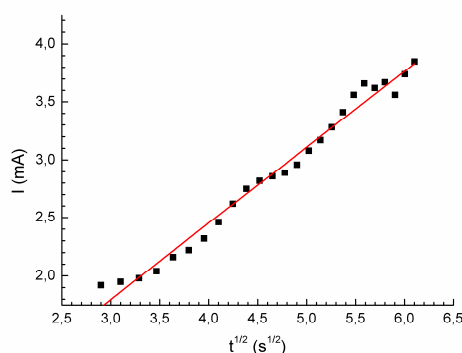
**Figure S5.4:** Raw data  $I-t$  curves obtained during Ag electrodeposition into the CAAO (upper curve) and HAAO (lower curve) templates.

The  $I$ - $t$ -curve corresponding to HAAO suggests a parabolic growth. Indeed the data plotted in Figure 2s as  $I$  vs. the square root of  $t$ ,  $t^{1/2}$  can be fitted by a straight line. According to Zoval et al. (reference 21 in the manuscript)  $I$  can be expressed as a function of  $t^{1/2}$  as follows:

$$I(t) = \frac{zF\pi(2DC^*)^{3/2} M^{1/2} N t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1s)$$

where  $zF$  is the molar charge of the depositing species,  $D$  the diffusion coefficient for the soluble form of the metal,  $C^*$  its concentration in the solution in

$\text{mol}/\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho$  its density,  $M$  its atomic weight and  $N$  is the total number of metal nuclei present on the electrode surface. The slope of the  $I$ - $t^{1/2}$  curve allows  $N$  to be calculated. With  $D_{\text{Ag}^+} = 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ,  $C^* = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{cm}^3$  we obtain  $5.8 \times 10^9 / \text{cm}^2$  for  $N$ , using known values for  $zF$ ,  $\rho$  and  $M$ .



**Figure S5.5:** Plot of  $I$  vs.  $t^{1/2}$  from smoothed  $I$ - $t$  data corresponding to Ag deposition into HAAO. The data are limited to the transient, parabolic regime.

## 5 „On-substrate, self-standing Au-nanorod arrays showing morphology controlled properties“

*Salah Habouti<sup>1</sup>, Mária Mátéfi-Tempfli<sup>2</sup>, Claus-Henning Solterbeck<sup>1</sup>, Martha Es-Souni<sup>3</sup>, Stefan Mátéfi-Tempfli<sup>2</sup> und Mohammed Es-Souni<sup>1</sup>,*

*[DOI: [10.1016/j.nantod.2010.11.001](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.11.001)] -Reproduced by permission of Elsevier Limited.  
License number: 3384251234783*

- 1 Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Germany
- 2 Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique du Louvain (UCL), Louvain la Neuve, Belgium
- 3 Faculty of Dentistry, Clinic of Orthodontics, Christian-Albrechts-University, Kiel, Germany
- 4 Department of Physics, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium

In diesem Teil wurden Au-Nanodrähte mit unterschiedlicher Morphologie hergestellt und der Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Benetzungsfähigkeit, auf die optischen Eigenschaften und auf die SERS-Effizienz untersucht. Au-Nanodrähte wurden elektrochemisch in die Poren der AAO-Template abgeschieden. Aus zwei verschiedenen Elektrolyten und unter unterschiedlichen elektrochemischen Abscheidungsbedingungen bilden sich in den Poren zwei Arten von Au-Nanodrähten. In  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  haltigen Elektrolyten konnten furchenähnliche Au-Nanodrähte (NRs-P1) potentiostatisch abgeschieden werden. In einem alternativen, kommerziellen Elektrolyten und unter Verwendung von Potentialpulsen wurden glatte Au-Nanodrähte (NRs-P2) abgeschieden. Die

Morphologie der Au-Nanostrukturen bestimmt die Oberflächeneigenschaften. Die glatten Au-Nanostrukturen zeigen hydrophoben Charakter, die rauen furchenartigen Nanostrukturen sind dagegen hydrophil. Die Unterschiede der SERS-Verstärkungsfaktoren ( $1.2 \times 10^9$  für NRs-P1 und  $6 \times 10^6$  für NRs-P2) stehen in direktem Zusammenhang mit der Morphologie der Nanodrähte, welche die Dichte von „hot spots“ bestimmt.

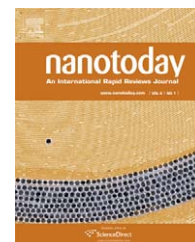




available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)



journal homepage: [www.elsevier.com/locate/nanotoday](http://www.elsevier.com/locate/nanotoday)



## RAPID COMMUNICATION

# On-substrate, self-standing Au-nanorod arrays showing morphology controlled properties

Salah Habouti<sup>a</sup>, Mária Mátéfi-Tempfli<sup>b,1</sup>, Claus-Henning Solterbeck<sup>a</sup>,  
Martha Es-Souni<sup>c</sup>, Stefan Mátéfi-Tempfli<sup>d,\*</sup>, Mohammed Es-Souni<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, 24149 Kiel, Germany

<sup>b</sup> Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique du Louvain (UCL), Louvain la Neuve, Belgium

<sup>c</sup> Faculty of Dentistry, Clinic of Orthodontics, Christian-Albrechts-University, Kiel, Germany

<sup>d</sup> Department of Physics, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium

Received 13 August 2010; received in revised form 3 November 2010; accepted 4 November 2010

Available online 28 December 2010

### KEYWORDS

Gold-nanorods;  
Morphology;  
Electrodeposition;  
Amphiphilic;  
Reflectance;  
Molecular detection

**Summary** We use supported alumina templates and electrodeposition to fabricate self-standing Au-nanorods (Au-NR) arrays. Depending on electrolyte and deposition conditions two different NR morphologies with either corrugated or smooth topologies are fabricated. We show that the properties of the NR arrays, including amphiphilic and optical, very much depend on their morphology. Smooth NR arrays are hydrophobic while the corrugated ones are hydrophilic. Also the optical reflectance, though it shows plasmon resonances at very similar wave lengths, is much lower for the corrugated NR arrays. The activity of the NR arrays as substrates for molecular detection using Raman scattering, and Rhodamine 6G (R6G) as model dye, also strongly depends on their morphology. R6G concentrations down to 1 pM are detected on the corrugated arrays yielding an effective enhancement factor (EF) of approximately  $1 \times 10^9$ . In contrast an over-estimated (because of their hydrophobic character) EF of  $6 \times 10^6$  is obtained for the smooth NR arrays.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Porous-template based processing of nanostructures allows various critical parameters to be controlled to a high degree as the template moulds the nanostructure via its pore order-

ing, pore size, length and gap that are transferred to it and so determine its properties. A class of nanostructured materials that are now being intensively investigated is noble metal nanostructures as they are most promising for a wide range of applications, including nanobiosensing, molecular detection, catalysis and gas sensing and recently even hyperthermal cancer treatment [1–9]. Beyond chemical methods that were widely used for the processing of various noble metal nanostructures in solution [1–9], electrochemical deposition of nanowires (NW), nanorods (NR) and nanotubes (NT) into porous templates certainly offers more freedom for nanostructure control and materials com-

\* Corresponding authors. Fax: +49 431 210 62660.

E-mail addresses: [stefan.matefi@fundp.ac.be](mailto:stefan.matefi@fundp.ac.be)

(S. Mátéfi-Tempfli), [me@fh-kiel.de](mailto:me@fh-kiel.de) (M. Es-Souni).

<sup>1</sup> These two authors did their contribution to this work while they were at UCL.

bination, and is additionally versatile and cost-effective. For these reasons electrodeposition was used for the fabrication of nanowires of various metals [10–14]. However, usual templates may pose serious problems due to their fragility, and thus difficulty of handling, and more importantly their very high aspect ratios of at least 50. Exposure of the nanostructures, e.g. for device fabrication etc., requires dissolving of the membrane which, for membranes with high aspect ratio pores, could result in the collapse of the nanostructures, and the sticking together of the nanowires forming big bundles. Often the character of the nanostructure is lost and with it the suitability for such applications as in sensing, e.g. optical and nanobiological. This constitutes the main draw-back of these “classical” templates. A relatively new approach takes advantage of on-substrate templates that consist of an anodized aluminum film of a thickness ranging between 500 nm and 1  $\mu\text{m}$ . In general, the aluminum film is deposited on silicon, indium–tin oxide (ITO) coated glass wafer or flexible substrates that have been pre-coated with a thin adhesion layer (few nm) and a gold (few nm) electrode [14–18]. Anodization, pore opening and barrier-layer etching are performed in a similar way to bulk aluminum. These kinds of supported templates were successfully used in few reports for the processing of magnetic nano-heterostructures, Au-NRs and Ni-NWs [14–18].

In the present work, self-standing Au-NRs were processed using on-substrate anodic aluminum oxide (AAO) templates and two different electrolytes and deposition conditions. While a number of studies were performed on the electrodeposition of Au-nanostructures into different templates [16,19–21], little is known about the effects of process parameters on the microstructure development and ensuing properties. In this paper, we show that morphology, when it is controlled via a proper choice of deposition conditions, keeping otherwise all other parameters, i.e. pore diameter, length and gap, constant, imparts completely different properties. This should in turns offer a valuable tool for an advance control of the properties of Au-NRs.

## Material and methods

### Template preparation

For substrate preparation, aluminium film was deposited on silicon wafers that had been pre-coated with a thin titanium adhesion layer (a few nm) and gold (tens of nm) underlayer. The subsequent deposition of different layers was carried out via DC-magnetron sputtering (Plassys MP 500) equipment without breaking the vacuum. The anodization was conducted in oxalic acid solution (0.3 M) under constant cell potential and monitoring with a self-written program in Igor Pro. Pore widening and barrier-layer etching were performed in an orthophosphoric acid solution (0.5 M). The process was tuned to obtain nanopores with average diameter of about 80 nm and spacing of  $\sim 100$  nm.

### Electrodeposition of Au-NRs

In the first process an electrolyte containing 0.411 g of  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, Germany) in 70 ml deionized water was used; the pH was adjusted to 2 by adding glacial acetic

acid, yielding an end volume of 80 ml. Deposition was performed in an electrochemical cell under constant voltage of  $-1.4$  V (vs. Ag/AgCl). The Au-nanorods obtained from this process are designated NRs-P1 in the following. In the second process the nanorods (NRs-P2) were fabricated using a commercial electrolyte (Metakem, Germany) applying repetitive pulsed voltages of  $-0.55$  V (vs. Ag/AgCl)/10 ms followed by  $-0.35$  V/90 ms.

## Characterization

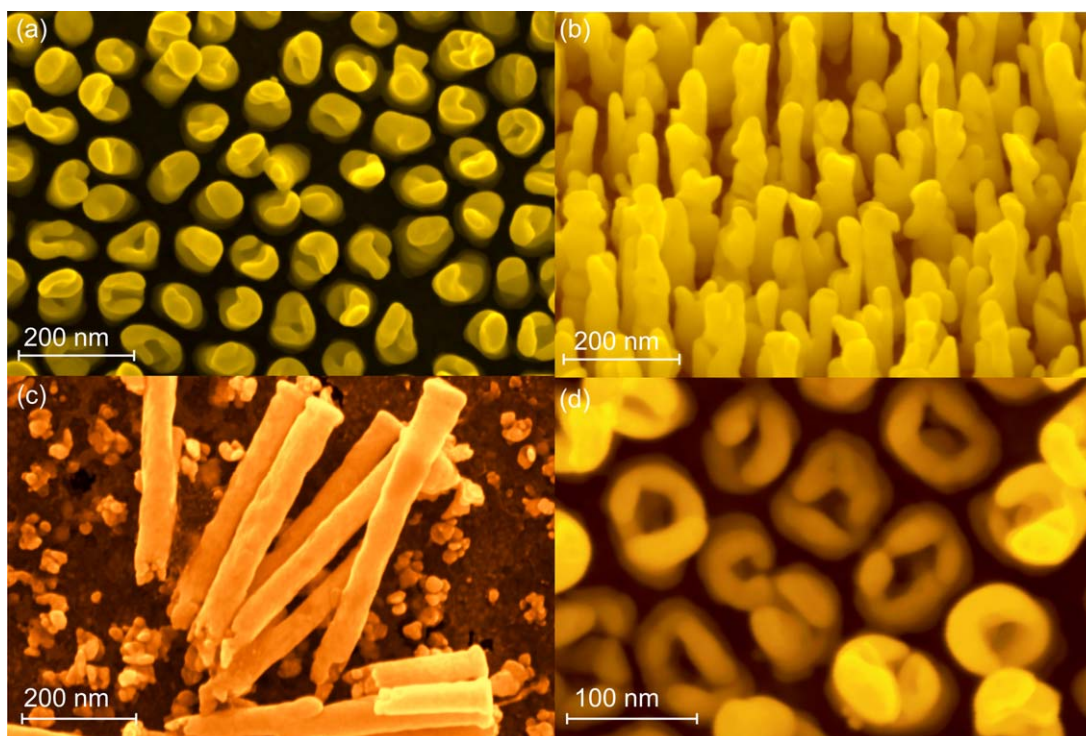
Microstructure was investigated by means of high resolution scanning electron microscopy (Zeiss Ultra Plus, Germany) and X-ray diffraction (X'Pert Pro, PanAnalytical, Holland). UV–vis–NIR diffuse reflectance spectra were obtained on a Lambda 950 (Perkin-Elmer) equipped with an InGaAs integration sphere. Spectralon was used as reference. Specular reflectance was performed at different incidence angles using a Lambda 35 photospectrometer (also from Perkin Elmer). Water contact angles (WCA) were measured with a commercial set-up (Dataphysics Instruments, Germany).

For surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) measurements,  $10^{-3}$  M aqueous solution of Rhodamine 6G (Sigma–Aldrich, Germany) was prepared and diluted successively to the required concentration. 2  $\mu\text{l}$  of the solution was dropped on the surface of the sample. After drying Raman measurements were performed on a Raman microscope (Senterra, Bruker) using a 532 nm laser radiation and laser power of 0.2 mW. The integration time was 10 s. The Raman signal was recorded using a CCD camera. As reference for the calculation of Raman enhancement factors, a 50 nm Au was sputtered on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate and the Raman-measurements were performed on  $10^{-3}$  M dye solution using similar conditions.

## Results and discussion

### Microstructure

The Au-NR array that ensues from the first process (NRs-P1) shows specific features displayed in Fig. 1(a and b). While the corrugated character of the NR-tips constitutes at first their most salient feature, the morphology of their inner-parts, as a further salient feature, could only be revealed after mechanical damage to the array. Fig. 1(c) clearly shows that the inner-parts of the NRs are composed of nanoparticle agglomerates. The NR-surfaces seem to be quite smooth so that it may be surmised that first an Au-film instantaneously nucleates on AAO pore walls, and that subsequently diffusion controlled growth of Au-nanoparticles (NPs) on the Au-film takes place. The current–time curve recorded during deposition supports this assumption (see supporting information, Fig. 1s). When the concentration of  $(\text{AuCl}_4)^-$  ions in the electrolyte was reduced by tenfold, keeping otherwise the voltage constant, only Au-NTs are formed, as demonstrated in Fig. 1(d). This growth behavior, i.e. NRs made of nanoparticles welded together, has been also observed for the electrodeposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  into AAO templates from concentrated  $\text{CuCl}_2$  solutions [22], and should be amenable to chloride ions adsorption on film walls and subsequent reduction, cluster formation and growth giving rise



**Figure 1** High resolution secondary electrons (SE) micrographs of NRs-P1. (a) A top view of the NRs array showing the somewhat porous character of the NRs. (b) Side view on tilted specimen illustrating the corrugated morphology of the rods. (c) A mechanically damaged area where the true microstructure of the NRs is revealed; the NRs appear to consist of a smooth “envelop” filled with Au nanoparticles. (d) A top view of electrodeposited Au-nanotubes when the concentration of  $(\text{AuCl}_4)^-$  ions is reduced by tenfold.

to a rough interface between the solid front and the electrolyte. The corrugated character of the NRs-P1 shown in Fig. 1(a) thus arises from this particular growth mechanism.

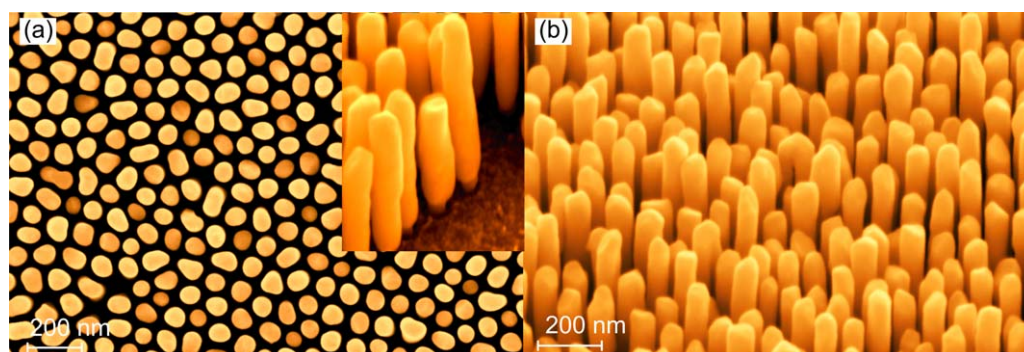
The NRs obtained from the second process (NRs-P2) are shown in Fig. 2. A smooth NR morphology ensues from this process, and there is no evidence of particles in the inner-parts of the NRs. Au-deposition under these conditions is film-like.

The XRD patterns displayed in Fig. 3 show very much similar (111)-texture for both arrays, though the NRs-P1 exhibited a higher crystallinity (as may be inferred from the higher peak intensity of their patterns) and degree of (111)-texture (in contrast to the NRs-P2, where the polycrystalline nature of the NRs is inferred from the presence

of higher order reflections [23] only the 111 and a weak 200 reflections were seen for the NRs-P1).

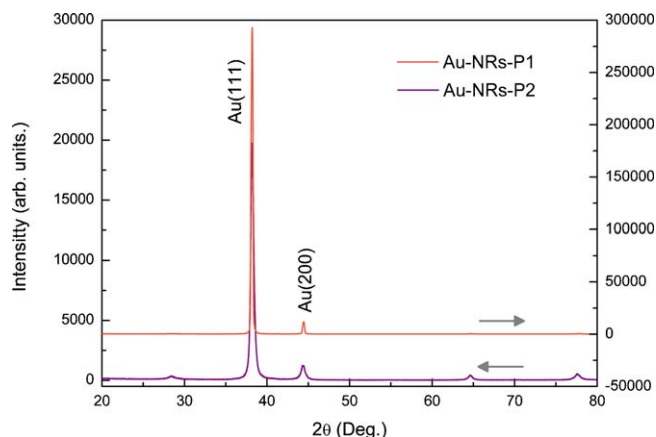
### Morphological effects on amphiphilic properties

Morphological features may influence materials properties decisively. For instance the amphiphilic properties were reported to strongly depend on surface morphology, e.g. see the review article by Ma and Hill [24]. Water contact angle (WCA) measurements performed on NRs-P1 and NRs-P2 show large differences, Fig. 4. While the NRs-P1 array is hydrophilic, NRs-P2 is strongly hydrophobic with a WCA of approximately  $134^\circ$ . In fact clean Au-surfaces are



**Figure 2** SE micrographs of NRs-P2. (a) Top-view; the inset shows the smooth morphology of the NRs (compare to Fig. 1(c)). (b) A tilted view of the array where the regular morphology with some faceting can be seen.





**Figure 3** XRD patterns of NRs-P1 (upper patterns) and NRs-P2 (lower patterns). Notice the presence of higher order reflections in NRs-P2 that indicates a more pronounced polycrystalline microstructure.

hydrophilic but become hydrophobic when impurities are adsorbed on them or when they are intentionally treated with specific molecules [20,25–27]. In the present case no surface treatment was performed and the amphiphilic properties of both nanostructures seem to be governed by morphological effects.

Confirmation that morphology controls the hydrophobicity of NRs-P2 was sought in two ways. First, an Au-film that was deposited on a stainless steel substrate using the same electrolyte and deposition conditions had resulted in a superhydrophilic film with WCA of nearly nil, despite the somewhat rough structure obtained (see supporting information, Fig. 2s). Second, a heat treatment of NRs-P2 was performed at 300 °C for 30 min in order to pyrolyze eventual organic contaminants, but no substantial change in WCA was observed. Unfortunately higher heat treatment temperatures did only lead to collapse of the NRs array. Nevertheless these results strongly suggest that no impurity adsorption from the commercial electrolyte could have changed the wetting behavior of NRs-P2.

Although electrochemically deposited fractal and dendritic copper microstructures were reported to be hydrophobic with WCA of up to 160° (without surface treatment), Au-surfaces of different morphologies, fabricated using various techniques, were hydrophilic in the absence of surface treatment [20,25–27]. Bok et al. [20] report on the elec-

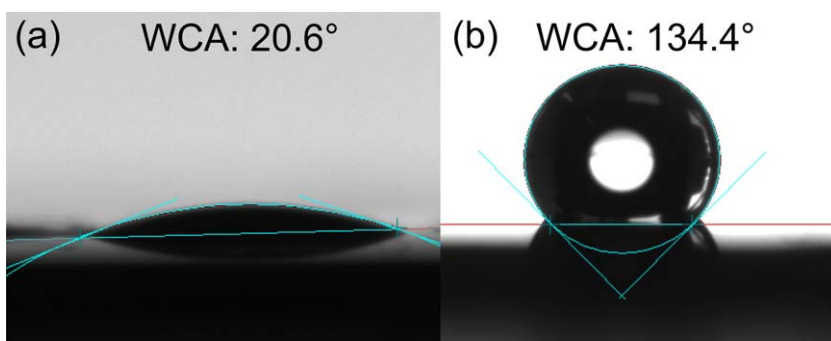
trochemical synthesis and properties of vertical Au-NRs with two different morphologies using commercial AAO templates (poor pore ordering and pore size of 250–300 nm; deposition was probably stopped after reaching some Au-NRs length in order to get perpendicular Au-NRs). Also in this case the NRs arrays were hydrophilic and became hydrophobic only after surface treatment. While NRs-P1 are hydrophilic, and in this respect show similar properties to those of Bok et al., the hydrophobic character of NRs-P2 is unambiguous. Mainly two different models, i.e. Wenzel [28] and Cassie–Baxter [29] were extensively used in literature to explain wetting of heterogeneous surfaces, both hydrophobic and hydrophilic, by water (these models were controversially discussed by Gao and McCarthy [30]). The apparent contact angle  $\theta_A$  is given by Eq. (1) for the case of Wenzel and Eq. (2) for Cassie–Baxter model:

$$\cos \theta_A = \phi \cos \theta, \quad (1)$$

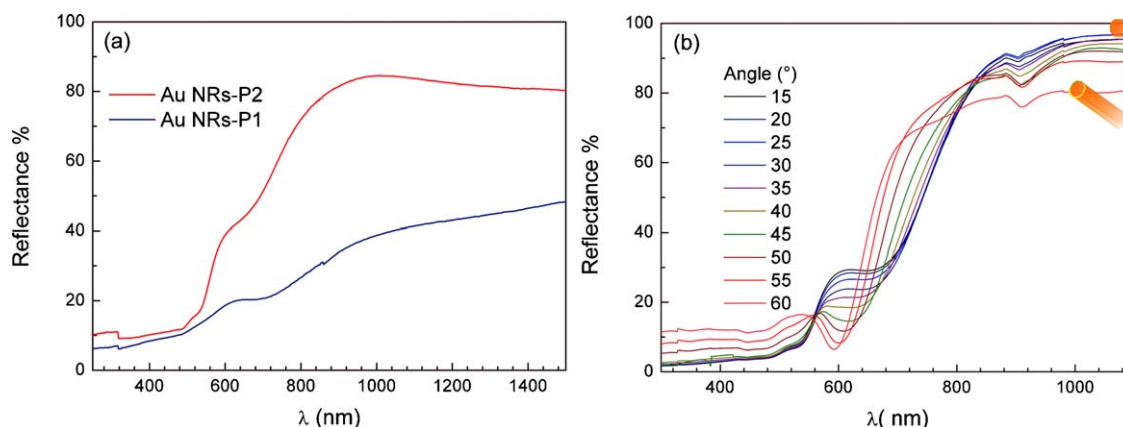
$$\cos \theta_A = -1 + f_s(\cos \theta + 1) \quad (2)$$

where  $\phi$  is the roughness factor (defined as the ratio of the total surface to the projected area in the horizontal plane),  $f_s$  is the area fraction of the liquid–solid interface and  $\theta$  is the contact angle from the Young’s equilibrium equation.

If we follow these models we should use Wenzel for NRs-P1 and Cassie–Baxter for NRs-P2, similarly to Martines et al. [31] (hydrophilic nanostructures, e.g. nanopits, were hydrophobized without shape change). However, this will not help us explaining the specific behaviors observed here: Wenzel states that a hydrophobic (hydrophilic) surface would become more hydrophobic (hydrophilic) when it is roughened, while Cassie–Baxter is more appropriate for hydrophobic surfaces [32]. In our present case there is a hydrophobic–hydrophilic “transition” when the Au-NRs become corrugated, i.e. rough, which is contrary to what is predicted by Wenzel’s model. As we have shown above that Au-films fabricated using the same electrolyte and deposition conditions as for NRs-P2 are, even when they are rough, superhydrophilic (see Fig. 2s), we may suggest that morphology change to a more regular and smooth NRs induces hydrophobicity, without changing rod spacing, i.e. the fraction of solid under the drop remains constant. Abdelsalam et al. [33] did also observe this unusual wetting behavior on gold films that were deposited through polystyrene templates, and had shown that the wetting angle increased from 70° (hydrophilic) for an unmodified film to approximately 130° for a film with ordered porosity. We believe



**Figure 4** Water contact angles (WCA) (a) on NRs-P1, and (b) on NRs-P2.



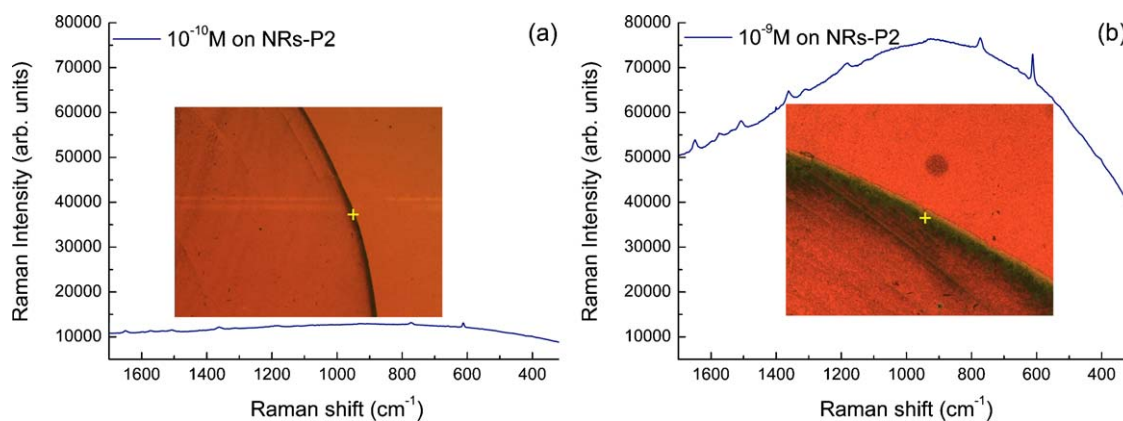
**Figure 5** (a) Diffuse reflectance spectra of NRs-P1 (lower curve) and NRs-P2 (upper curve). Notice the similar Loci of the absorption minima and shoulders in both spectra and the substantial difference in reflectance. (b) Specular reflectance of NRs-P2 at different angles. The structure at approximately 920 nm is an artifact of the apparatus.

that this unusual wetting behavior observed in the present work is dictated by the particular array topology; it cannot be explained in terms of known wetting models, and should be the subject of intensive investigations in the future.

### Morphological effects on optical properties

Effect of morphology on the optical properties of nanomaterials is well known. In the case of Au-NRs a number of factors such as aspect ratio, dielectric medium and shell layer all have strong effects on the extinction properties of Au-NRs, e.g. see the review article by Pérez-Juste et al. [34]. In the case of self-standing and embedded Au-NRs two modes were discussed and the accompanying peaks in extinction and reflection spectra reported [16,35–37]. These spectra could be theoretically well reproduced by a local treatment of the geometry with finite-element calculations [35] as well as by a global approach, using effective dielectric constants for the layers [16,36,37]. The two peaks were designated transverse and longitudinal modes in account of their dependence on the polarization of the electric fields [16,36,37]. The diffuse reflectance spectra displayed in Fig. 5 in principle show an absorption minimum and

a shoulder at approximately 450 and 650 nm that can be related to these transverse and longitudinal modes, respectively. Indeed specular reflectance spectra unambiguously show that the mode at 600–650 nm is largely attenuated when the specular angle increases, Fig. 5(b): the increasing projection of the electric field along the long axis of the rods allows for stronger coupling and thus increasing absorption. This behavior was also observed and discussed by Wurtz et al. [16]. However, a salient difference between NRs-P1 and NRs-P2 is the substantially lower reflectance of NRs-P1. Following the theoretical discussion based on effective dielectric constants for entire layers, a similar intensity reduction has been reported by Bartlett et al. on macroporous Au and Pt films [38] where the reflectance properties were drastically diminished in comparison to plain films. In our case the lower reflectance of NRs-P1 could arise from their corrugated and somewhat porous character that should lead to a higher scatter of incident light. So although the loci of the extinction peaks of both arrays are typical for Au nanorods and are not changed by their morphologies, as the aspect ratios are similar, the reflectance properties can be tuned by changing the microstructure of individual rods. Also the absorption minima and shoulders observed here are broader than reported elsewhere [16,35], which should be attributed to the somewhat poorer ordering.



**Figure 6** SERS spectra of two concentrations of R6G on NRs-P2. (a) For 100 pM and (b) 1 nM. In both cases measurement was done at the approximate location of the cross.

## Application to molecular detection

The application of noble metal nanostructures to molecular sensing is quite well known. The mechanism relies on the interaction between localized surface plasmons and molecules. One of the well investigated applications is undoubtedly surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) [e.g. see 39,40]. The most widely studied SERS substrates are self-assembled SERS active metal NPs (Ag, Au, Cu) that, depending on particle size and gap between particles, may lead to so huge a signal enhancements (hot-spots) that single molecules may be detected [41]. For instance, a colloidal suspension of noble metal particles or self-assembled monolayers of them, was reported with a distribution of SERS enhancement factors (EF) within  $3 \times 10^4$  to  $4 \times 10^{10}$  (the latter is required for few to single molecules detection) [42]. Substrates with reproducibly and constantly high SERS EF thus appear to be highly desirable and are a prerequisite for a wider application of SERS beyond fundamental studies. In previous work we have shown that dye molecules can be detected down to 1 fM on suitable Ag-nanostructures that were processed using electrodeposition in conventional AAO templates [43]. Effective SERS enhancement factors of up to  $10^{11}$  were obtained, making single molecules detection possible. Nevertheless, on-substrate, self-standing NR arrays should have a substantial advantage over huge aspect ratio NWs obtained in conventional AAO templates as they are robust, easy to handle and should lead to reproducibly high SERS EF.

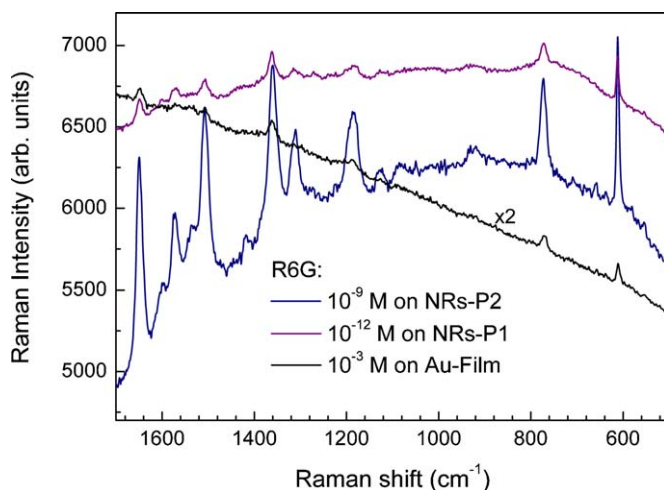
The SERS investigations were carried out using an aqueous solution of R6G. Once more the NR arrays behaved differently. While NRs-P1 was wetted easily with the solutions, thus allowing after drying a homogeneous distribution of the dye molecules on the NRs to be achieved, the lower wetting of NRs-P2 (see above) had resulted in the formation of a droplet on top of the surface that, after drying, gave rise to a higher concentration of the dye molecules at its periphery. Fig. 6 shows the Raman scattering spectra of R6G on Au-NRs-P2, measured on the periphery of the drop (dark regions with higher concentration), and indicated on the inset micrographs, Fig. 6(a and b). Of the two different concentrations of 100 pM and 1 nM a substantially enhanced signal was obtained for the latter with the characteristic vibrations of R6G being very well resolved and superposed on a fluorescent signal. In both cases no signal was obtained in areas away from the dark region.

In comparison to NRs-P2 an overall enhanced signal of R6G was obtained all over NRs-P1 for a concentration of 1 pM, Fig. 7. It should, however, be pointed out that a strong resonance contribution to enhancement is expected as R6G has its extinction peak at the laser wave length of 532 nm used in the present work.

The magnitude of SERS effect may be described by Eq. (3), which allows an empirical approach to SERS EF to be obtained:

$$EF = \left( \frac{I_{SERS}}{C_{SERS}} \frac{C_{RS}}{I_{RS}} \right) \quad (3)$$

where  $I_{SERS}$  is the Raman-band intensity corresponding to the concentration  $C_{SERS}$  of the substance analyzed on the SERS



**Figure 7** Raman scattering spectra of R6G on non-SERS (sputtered Au-film) and SERS substrates. The concentrations are 1 mM on Au-film, 1 nM on NRs-P2 and 1 pM on NRs-P1. All bands can be attributed to R6G [48].

Substrate, and  $I_{RS}$  and  $C_{RS}$  the intensity and concentration on non-SERS substrate, respectively.

Table 1 shows the EF obtained from Eq. (3) for the different R6G bands. While a SERS EF of  $1.3 \times 10^9$  probably reflects the effective SERS EF of NRs-P1 the figure for NRs-P2 is more than overestimated as the concentration of R6G is certainly higher in the measured areas.

The results above impressively show that rod morphology determines the magnitude of SERS enhancement, and should point to means for improving the activity of SERS substrates by promoting suitable morphologies. Under the same conditions, the detection limit of the corrugated NRs (NRs-P1) is with 1 pM of R6G at least 3 orders of magnitude better than that of smooth NRs (NRs-P2), and is most probably due to higher electromagnetic field enhancement associated with the irregular NR tip morphology shown in Fig. 1(b). Few reports were published on the application of supported Au-NRs for SERS, and, to our knowledge, none among them was used with R6G. Gold nanoneedle arrays with different needle lengths were fabricated by Yang et al. [44], who reported

**Table 1** Calculations of the SERS EF,  $A_{EF}$ , using Eq. (2) for the different R6G bands (see also Figs. 6 and 7). Note that the SERS EF obtained for NRs-P2 is probably overestimated due to poor wetting of the aqueous solution of R6G.

Band position (cm <sup>-1</sup> )	$A_{EF}$ (NRs-P1) ( $\times 10^9$ )	$A_{EF}$ (NRs-P2) ( $\times 10^7$ )
1649	1.1	0.8
1574	0.9	0.6
1532	1.0	0.8
1509	1.0	0.5
1363	1.0	0.5
1179	1.4	0.5
772	2.1	0.5
612	1.1	0.8
$A_{EF}$	1.2	0.6

a detection limit of 1  $\mu\text{M}$  for arylmethane dye malachite green with a laser excitation wave length of 632.8 nm. The only results that could be compared to those reported here were obtained on gold decorated ZnO-NRs using R6G and a 532 nm excitation wave length [45]. The SERS enhancement factor obtained in their work was  $10^6$  (based on Eq. (3)) and the detection limit was 100 nM. For Au-NPs and dendritic structures SERS EF reported were in the range from  $10^6$  to  $2 \times 10^7$  depending on particle size and particle gap, though it should be pointed out that other substances than R6G were tested [46,47].

However, it is not our aim to highlight the results obtained in this work in contrast to those obtained elsewhere, but to emphasise once more the crucial role of rod's morphology in determining the magnitude of SERS activity.

## Conclusions

Self-standing Au-NR arrays of approximately 500 nm length, 80 nm diameter and 100 nm gap were processed using electrodeposition into supported AAO template films. Two different morphologies were obtained depending on electrolyte and deposition conditions. A chloride containing electrolyte and high deposition voltages resulted in corrugated NRs that appeared to be made of Au-nanotubes filled with Au-nanoparticles. In contrast, a commercial plating electrolyte and pulsed voltage did lead to smooth NR arrays. These morphologies imparted specific properties to the arrays in question. The corrugated arrays revealed a hydrophilic surface while the smooth ones contrasted with their hydrophobicity. These different behaviors are not easily described by existent wetting models. Characteristic transverse and longitudinal extinction peaks were obtained at fairly the same wave lengths for both arrays from diffuse reflectance spectra, but the corrugated arrays did show a substantially lower reflectance, exactly because of their corrugated character that promoted higher light scattering. Finally both arrays were tested as substrates for molecular detection of diluted aqueous solutions of R6G using Raman scattering (SERS). Once more the SERS activity was found to strongly depend on NR's morphology: a SERS enhancement factor of approximately  $1 \times 10^9$  and a detection limit of 1 pM for R6G were obtained for the corrugated arrays, approximately three orders of magnitude better than those of the smooth arrays. SERS substrates made of the corrugated arrays should lead to single molecules detection, while the others not, partly also because of their hydrophobic character.

## Acknowledgement

Financial funding of this work was provided by the "Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)", grant #Es119/9-1.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at [doi:10.1016/j.nantod.2010.11.001](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.11.001).

## References

- [1] R. Sardar, A.M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray, *Langmuir* 25 (2009) 13840–13851.
- [2] C.D. Pina, E. Falletta, L. Prati, M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 2077–2095.
- [3] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A.L. Spek, E. Bouwman, *Science* 327 (2010) 313–315.
- [4] F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner, *Science* 293 (2001) 2227–2231.
- [5] B. Gergen, H. Nienhaus, W.H. Weinberg, E.W. McFarland, *Science* 294 (2001) 2521–2523.
- [6] R.C. Stringer, S. Schommer, D. Hoehn, S.A. Grant, *Sens. Actuators B: Chem.* 134 (2008) 427–431.
- [7] B. Sepúlveda, P.C. Angelomé, L.M. Liz-Marzán, *Nano Today* 4 (2009) 244–251.
- [8] X. Huang, M.A. El-Sayed, *J. Adv. Res.* 1 (2010) 13–28.
- [9] C.-D. Chen, S.-F. Cheng, L.-K. Chau, C.R.C. Wang, *Biosens. Bioelectron.* 22 (2007) 926–932.
- [10] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* 15 (2003) 353–389.
- [11] M. Lai, D.J. Riley, *J. Colloids Interface Sci.* 323 (2008) 203–212.
- [12] G. Kartopu, S. Habouti, M. Es-Souni, *Mater. Chem. Phys.* 107 (2008) 226–230.
- [13] J.C. Hulteen, C.R. Martin, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1075–1087.
- [14] L. Piraux, K. Renard, R. Guillemet, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, V.A. Antohe, S. Fusil, K. Bouzehouane, V. Cros, *Nano Lett.* 7 (2007) 2563–2567.
- [15] S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4005–4010.
- [16] G.A. Wurtz, P.R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R.J. Pollard, A.V. Zayats, *Nano Lett.* 7 (2007) 1297–1303.
- [17] T.R.B. Foong, A. Sellinger, X. Hu, *ACS Nano* 2 (2008) 2250–2256.
- [18] J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Piraux, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 909–914.
- [19] J.C. Hulteen, C.J. Patrissi, D.L. Miner, E.R. Crosthwait, E.B. Oberhauser, C.R. Martin, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7727–7731.
- [20] H.-M. Bok, S. Kim, S.-H. Yoo, S.K. Kim, S. Park, *Langmuir* 24 (2008) 4168–4173.
- [21] J.-M. Moon, A. Wei, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23336–23341.
- [22] X. Hong, G. Wang, W. Zhu, X. Shen, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 14172–14175.
- [23] K. Uosaki, Y. Shen, T. Kondo, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14117–14122.
- [24] M. Ma, R.M. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* 11 (2006) 193–202.
- [25] H. Bai, C. Li, G. Shi, *J. Adh. Sci. Technol.* 22 (2008) 1819–1839.
- [26] Y. Li, G. Shi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 23787–23793.
- [27] Y. Tian, H. Liu, Z. Deng, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5820–5822.
- [28] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994.
- [29] A.B.D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* 40 (1944) 546–551.
- [30] L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir* 25 (24) (2009) 14105–14115.
- [31] E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C.D.W. Wilkinson, M.O. Riehle, *Nano Lett.* 10 (2005) 2097–2103.
- [32] R. Blossey, *Nat. Mater.* 2 (2003) 301–306.
- [33] M.E. Abdelsalam, P.N. Bartlett, T. Kelf, J. Baumberg, *Langmuir* 21 (2005) 1753–1757.
- [34] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1870–1901.
- [35] D.P. Lyvers, J.-M. Moon, A.V. Kildishev, V.M. Shalaev, A. Wei, *ACS Nano* 12 (2008) 2569–2576.
- [36] R. Atkinson, W.R. Hendren, G.A. Wurtz, W. Dickson, A.V. Zayats, P. Evans, R.J. Pollard, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235402–235408.



- [37] B.G. McMillan, L.E.A. Berlouis, F.R. Cruickshank, P.F. Brevet, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1157–1163.
- [38] P.N. Bartlett, J.J. Baumberg, P.R. Birkin, M.A. Ghanem, M.C. Nett, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2199–2208.
- [39] S. Lal, N.K. Grady, J. Kundu, C.S. Levin, J.B. Lassiter, N.J. Halas, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 898–911.
- [40] P.L. Stiles, J.A. Dieringer, N.C. Shah, R.P. Van Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1 (2008) 601–621.
- [41] S. Nie, S.R. Emory, *Science* 275 (1997) 1102–1106.
- [42] Y. Fang, N.-H. Seong, D.D. Dlott, *Science* 321 (2008) 388–392.
- [43] S. Habouti, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5215–5219.
- [44] Y. Yang, M. Tanemura, Z. Huang, D. Jiang, Z.-Y. Li, Y.-P. Huang, G. Kawamura, K. Yamaguchi, M. Nogami, *Nanotechnology* 21 (2010) 325701–325706.
- [45] T. Sakano, Y. Tanaka, R. Nishimura, N.N. Nedyalkov, P.A. Atanasov, T. Saiki, M. Obara, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 235304–235310.
- [46] G. Lu, C. Li, G. Shi, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3433–3440.
- [47] A. Wei, B. Kim, B. Sadtler, S.L. Tripp, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2001) 743–745.
- [48] P. Hildebrandt, M. Stockburger, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5935–5944.



**Salah Habouti** received his Diploma in Physics at the Christian-Albrechts-University, Kiel, where he worked on photoemission and charge–density waves.

At IMST he has been working on ferroelectric and multiferroic thin films and focuses now for his Ph.D. study on processing and application of nanomaterials. Salah Habouti has authored or co-authored 14 papers in peer reviewed journals.



**Mária Mátéfi-Tempfli** received her M.Sc. degree in 1991 from University of Oradea. She is doing research in the field of nanomaterials synthesis and nanostructures fabrication. She possesses more than 28 papers published in peer reviewed journals and contributed to numerous international conferences. Her current research interests include template synthesis of different organic, inorganic and composite nanomaterials and nanostructures. She is particularly interested in the implication of nanomaterials in the field of sensing and bio-sensing as well as in medical applications.

**Claus-Henning Solterbeck** received his Diploma in Physics from the Christian-Albrechts-University, Kiel, where he continued his research in the field of theoretical surface physics on numerical photoemission. He joined IMST in 2001 where he is since senior scientist and mainly involved in establishing characterization methods of multifunctional materials and thin films. He has authored or co-authored 55 papers in international peer reviewed journals.



**Martha Es-Souni** received her Diploma (DEA) in Molecular Biology from the University of Strasbourg, France, and her Ph.D. from the University of Hamburg. She is currently senior scientist at the Clinic of Orthodontics, Faculty of Dentistry, Christian-Albrechts University, Kiel. Her research interests are on shape memory alloys, their applications and interactions with live tissues, development of bactericidal coatings and nanomaterials. She authored 20 papers in peer reviewed journals.



**Stefan Mátéfi-Tempfli** obtained M.Sc. degree in 1985 at the Institute of Technology Cluj and in 1996 at University of Oradea. He received his Ph.D. from the University of Pitești in 2001. Actually he is Senior Lecturer at University of Namur, Belgium. He possesses more than 120 scientific outputs and holds 3 patents. He has a broad research interest covering multiple domains of physics, chemistry, electronics, medicine, etc. with particular focus on nanomaterials synthesis, especially

by template methods, their integration in classical micro- and nano-processing ones and on the investigation of their physical and chemical properties. He is particularly interested in the implication of nanomaterials into various fields of the industry, energy sector, medicine and healthcare.



**Mohammed Es-Souni** received his “Doctorat es Sciences” in solid state physics at the University of Strasbourg, Institut le Bel, France, where he was working on segregation phenomena at metal surfaces. He subsequently worked with GKSS-Research Center, Institute of Materials Research, Geesthacht (near Hamburg) on the development and characterization of high-temperature titanium aluminides materials. In 1993 he moved to Kiel University of Applied Sciences, where he

is since professor for Materials Engineering and director of the Institute of Materials and Surface Technology (IMST). His research interests encompass the broad range of multifunctional materials (ferroelectrics, magnetoelectrics, shape memory alloys), functional coatings and nanomaterials, processing and applications. Mohammed Es-Souni acted as principal editor for the *Journal of Materials Research (MRS)* and is general chair of the series workshop “International Workshop on Smart Materials & Structures”. He published more than 120 papers in peer reviewed journals and holds 12 patents.



## Ergänzende Materialien zu Kapitel 5

### “On-substrate, self-standing Au-nanorods arrays showing morphology controlled properties”

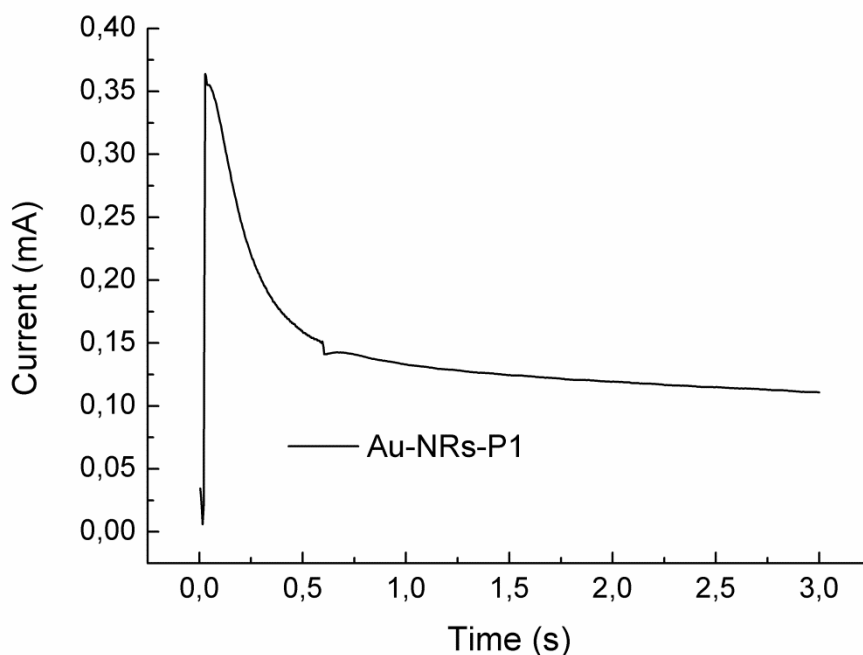
*Salah Habouti<sup>1</sup>, Mária Mátéfi-Tempfli<sup>2</sup>, Claus-Henning Solterbeck<sup>1</sup>, Martha Es-Souni<sup>3</sup>, Stefan Mátéfi-Tempfli<sup>4</sup>, Mohammed Es-Souni<sup>1</sup>*

- 1 Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Germany
- 2 Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique du Louvain (UCL), Louvain la Neuve, Belgium
- 3 Faculty of Dentistry, Clinic of Orthodontics, Christian-Albrechts-University, Kiel, Germany
- 4 Department of Physics, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgium

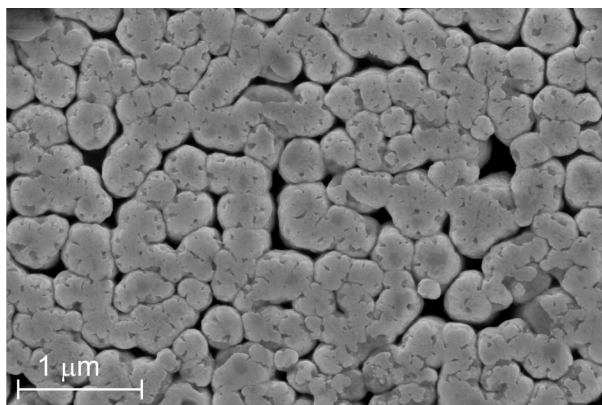
Components : 2 Figures

**Figure S5.1:** Current-time curve obtained during early stages of electrodeposition of Au-NRs-P1 from a diluted  $\text{H}_3\text{AuClO}_4$  electrolyte. The steep increase indicates instantaneous nucleation, presumably of Au-NTs on pore walls, followed by a parabolic decrease indicating diffusion-controlled growth.

**Figure S5.2:** Microstructure of a gold film deposited on a stainless steel substrate using commercial plating electrolyte from the 2<sup>nd</sup> process. This film was superhydrophilic, so that water contact angles could not be measured.



**Figure S5.6:** Current-time curve obtained during early stages of electrodeposition of Au-NRs-P1 from a diluted  $\text{H}_3\text{AuClO}_4$  electrolyte. The steep increase indicates instantaneous nucleation, presumably of Au-NTs on pore walls, followed by a parabolic decrease indicating diffusion-controlled growth.



**Figure S5.7:** Microstructure of a gold film deposited on a stainless steel substrate using commercial plating electrolyte from the 2<sup>nd</sup> process. This film was superhydrophilic, so that water contact angles could not be measured.

## 6 „Self-standing corrugated Ag and Au-nanorods for plasmonic applications“

*Salah Habouti<sup>1</sup>, Mária Mátéfi-Tempfli<sup>2†</sup>, Claus-Henning Solterbeck<sup>1</sup>, Martha Es-Souni<sup>3</sup>, Stefan Mátéfi-Tempfli<sup>2†</sup> und Mohammed Es-Souni<sup>1</sup>*

*[DOI: [10.1039/c0jm03459b](https://doi.org/10.1039/c0jm03459b)] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.*

1) Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences  
Kiel, Grenzstr. 3, Kiel, 24149, Germany

2) Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Universit Catholique de  
Louvain, PlaceCroix du Sud 1, B at. Boltzmann A1, Louvain-la-Neuve, 1348,  
Belgium

3) Faculty of Dentistry, Clinic of Orthodontics, Christian-Albrechts-University  
Kiel, Arnold Heller Str. 16, Kiel, 24105, Germany

† These two authors contributed to this work while they were at Universit  
Catholique de Louvain (UCL)

In dieser veröffentlichten Arbeit wurden zuerst Multischichten aus Au und Al auf ein Si-Substrat mittels der PVD-Technik abgeschieden. Nach Anodisierung und Öffnung der AAO-Nanoporen wurden Ag- und Au-Nanodrähte elektrochemisch in die Poren abgeschieden und die Template chemisch aufgelöst. Die substratgestützten, freistehenden Nanodrähte sind 300 nm lang und 80 nm im Durchmesser. Das Wachstum der Au-Nanodrähte beginnt mit der Abscheidung an den Porenwänden, gefolgt von diffusionskontrolliertem Kristallwachstum. Die fertiggestellten Au-Nanodrähte enden mit furchenähnlichen Strukturen (sog. Twigs). Die Ag-Nanodrähte zeigen teilweise scharfe Spitzen an ihrer Oberfläche, die aufgrund der Wachstumskinetik von Silber in den Poren entstanden sind.

Sowohl die Furchen bei den Au-Drähten als auch die Spitzen bei den Ag-Drähten wirken als SERS „hot spots“. Die effektiven Verstärkungsfaktoren betragen  $2 \times 10^{10}$  (Ag) und  $1.3 \times 10^9$  (Au).

## Self-standing corrugated Ag and Au-nanorods for plasmonic applications

Salah Habouti,<sup>a</sup> Mária Mátéfi-Tempfli,<sup>†b</sup> Claus-Henning Solterbeck,<sup>a</sup> Martha Es-Souni,<sup>c</sup> Stefan Mátéfi-Tempfli<sup>†\*b</sup> and Mohammed Es-Souni<sup>\*a</sup>

Received 13th October 2010, Accepted 25th February 2011

DOI: 10.1039/c0jm03459b

We use home-made Si-supported anodized alumina thin film templates for the electrodeposition of large area self-standing Ag- and Au-nanorod (Au-NR) arrays. The deposition conditions chosen, *i.e.* electrolyte composition and deposition voltage, lead to a corrugated rod morphology, particularly for Au-NRs. Instantaneous nucleation followed by diffusion-controlled growth are thought to be the dominating mechanism for the morphology observed. Diffuse reflectance spectra show specific behaviours of Ag- and Au-NRs with longitudinal and transverse plasmon resonance modes and additional modes for Ag-NRs. The activity of the NR arrays as substrates for molecular detection using Raman scattering and Rhodamine 6G (R6G) as a model dye strongly depends on noble metal. R6G concentrations down to 1 pM are detected on the corrugated arrays yielding an effective enhancement factor (EF) of approximately  $2 \times 10^{10}$  for Ag-NRs and  $1 \times 10^9$  for Au-NRs. The latter is the highest ever obtained for Au-nanostructures. Both nanostructures provide an enhancement that is high enough to detect single molecules using Raman scattering. The results are rationalized in terms of morphology effects on electromagnetic field intensity.

## 1. Introduction

Noble metal nanostructures are currently used or being sought for a wide range of cutting-edge applications, including nanobiosensing, molecular detection, catalysis and gas sensing.<sup>1–8</sup> The properties underlying these applications arise from the particular surface affinity for certain species in the case of catalysis and (bio)sensing, and the unusual optical properties in the case of optical molecular detection, *e.g.* surface enhanced Raman scattering (SERS).<sup>1,6</sup> For optical applications nanostructures with controlled size, shape, spacing and aspect ratio are most desirable as they allow the optical properties to be tuned *via* coupling of the surface plasmon waves.<sup>7–11</sup> Various processing methods have been proposed for achieving this goal, among them lithography and template based routes, with their associated advantages and drawbacks.<sup>12,13</sup> For the fabrication of nanowires (NWs), nanorods (NRs) and nanotubes (NTs) porous templates have been widely used, and among them porous anodic alumina (PAA) templates occupy a place of choice as the

ordering of the pores and their size can be controlled to a high degree.<sup>13–15</sup> Nanostructure synthesis is achieved by filling the pore channels either by soaking the membrane in appropriate precursor solutions, or chemicals, or by electrodeposition.<sup>16</sup> The latter is probably best suited for the fabrication of nanowires of various metals.<sup>12,13,16,17</sup> However, exposure of the nanostructures, *e.g.* for device fabrication, *etc.*, requires the dissolving of the membrane which could result in the collapse of the nanostructures owing to the very high aspect ratios, and the sticking together of the nanowires to form big bundles. Often the character of the nanostructure is lost and with it the suitability for such applications as in sensing, *e.g.* optical and nanobiological. This constitutes the main drawback of these “classical” templates. Fortunately, one may take advantage of templates that consist of thin anodized aluminium film of thickness ranging from a few hundreds of nms to a few  $\mu\text{m}$ s, supported on solid or flexible substrates.<sup>18</sup> In general, the aluminium film is deposited on silicon, glass or indium–tin oxide (ITO) coated glass wafers that have been pre-coated with a thin adhesion layer (a few nms) and a gold (a few nms) electrode.<sup>19–22</sup> Anodization, pore opening and barrier-layer etching are performed in a similar way to bulk aluminium. These kinds of supported templates were used successfully in few reports for the processing of magnetic nano-heterostructures, Au-NRs and Ni-NWs.<sup>19–22</sup>

In the present paper we extend the above studies to the processing of Au- and Ag-NRs and report on their structural and optical properties, as well as on their applications for the detection of trace molecules using Raman scattering.

<sup>a</sup>Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Grenzstr. 3, Kiel, 24149, Germany. E-mail: me@sh-kiel.de; Fax: +49 2102660; Tel: +49 2102662

<sup>b</sup>Institute of Condensed Matter and Nanosciences, Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 1, Bât. Boltzmann A1, Louvain-la-Neuve, 1348, Belgium. E-mail: stefan.matefi@fundp.ac.be

<sup>c</sup>Faculty of Dentistry, Clinic of Orthodontics, Christian-Albrechts-University Kiel, Arnold Heller Str. 16, Kiel, 24105, Germany

<sup>†</sup> These two authors contributed to this work while they were at Université Catholique de Louvain (UCL)

## 2. Experimental details

For substrate preparation, aluminium film was deposited on silicon wafers that had been pre-coated with a thin titanium adhesion layer (a few nms) and gold (tens of nms) under-layer. The subsequent deposition of different layers was carried out by DC-magnetron sputtering (Plassys MP 500) equipment without breaking the vacuum. The anodization was conducted in oxalic acid solution (0.3 M) under constant cell potential and monitored with a self-written program in Igor Pro. Pore widening and barrier-layer etching were performed in orthophosphoric acid solution (0.5 M). The process, described in detail elsewhere,<sup>19</sup> was tuned to obtain nanopores with average diameter of about 80 nm and spacing of  $\sim 100$  nm.

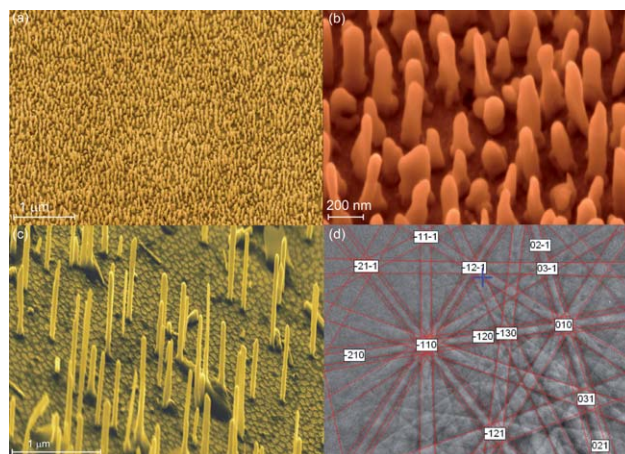
For Ag-NRs deposition 0.22 g of  $\text{AgNO}_3$  (Roth, Germany) were dissolved in 40 ml of deionized water and stirred for 30 minutes. Subsequently the pH of the solution was adjusted to 2 by adding glacial acetic acid, yielding an end volume of 50 ml. Au-NRs deposition was performed from an electrolyte containing 0.411 g of  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, Germany) in 70 ml deionized water. Also in this case the pH was adjusted to 2 by adding glacial acetic acid, yielding an end volume of 80 ml.

Microstructure was investigated by means of high resolution scanning electron microscopy (SEM; Zeiss Ultra Plus, Germany, equipped with an EBSD high resolution camera (NordlysS, Oxford HKL, UK)) and X-ray diffraction (X'Pert Pro, PANalytical, Holland). UV-Vis-NIR diffuse reflectance spectra were obtained on a Lambda 950 (Perkin-Elmer) equipped with an InGaS integration sphere. Spectralon was used as the reference.

An aqueous solution of R6G ( $10^{-3}$  M) (Sigma Aldrich, Germany) was prepared and diluted successively to the required concentration. A volume of 2  $\mu\text{l}$  of the solution were dropped on the surface of the sample. After drying, Raman measurements were performed on a Raman microscope (Senterra, Bruker, Germany) using a 532 nm laser radiation and laser power of 0.2 mW at normal incidence. The integration time was 10 s. The Raman signal was recorded using a CCD camera. As a reference for the calculation of Raman enhancement factors a 50 nm Au-film was sputtered on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate, and the Raman-measurements were performed on  $10^{-3}$  M dye solution using similar conditions.

## 3. Results and discussion

The Ag-NR array obtained after dissolving the PAA template is presented in Fig. 1a and b. Not all of the NRs have the same length due to different growth kinetics. Some of the NRs had merged together to form oblate structures owing to template defects. We noted also their somewhat corrugated morphology and faceting at their top surfaces; many of the NRs also exhibit pointed tips. The approximate length of the NRs is 300 nm, their diameter 80 nm and the mean spacing ranges between 80 and 100 nm. In Fig. 1c some of the Ag-NRs were removed mechanically in order to allow for obtaining electron back-scatter diffraction (EBSD) patterns from individual NRs. Fig. 1d shows such EBSD patterns with clearly outlined bands that could be indexed according to different zone axes of the Ag face-centred cubic structure. The XRD patterns obtained from large area Ag-NR arrays are displayed in Fig. 2, and confirm the high crystallinity

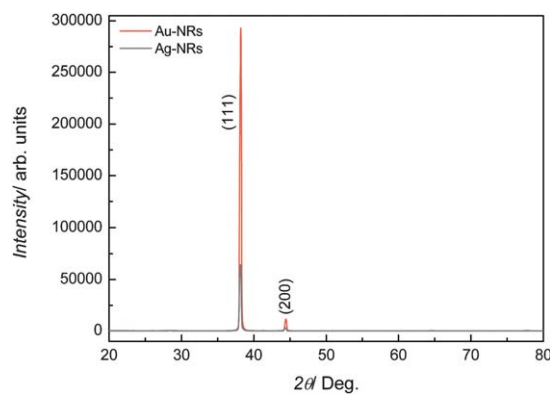


**Fig. 1** Composite image of on-substrate Ag-NRs at different magnifications. The samples were tilted in the SEM in order to better show the morphology of the NRs (a and b). In (c) some of the Ag-NRs were mechanically removed for EBSD analysis on isolated NRs; the NRs appear longer because of the high tilting angle of  $70^\circ$  necessary for EBSD patterns. (d) shows EBSD patterns from one Ag-NR with indexed zone axis corresponding to Ag (face-centred cubic).

deduced from the EBSD patterns as well as the preferred (111) texture.

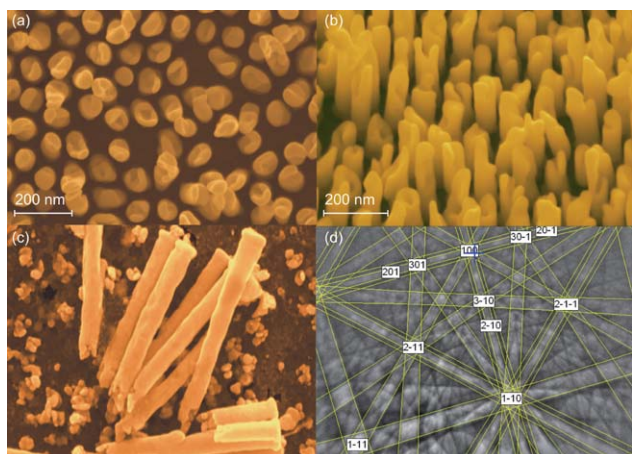
The X-ray diffraction (XRD) patterns of the Au-NR arrays displayed in Fig. 2 indicate similar microstructure development to that of the Ag-NRs.

Fig. 3a shows a top view of the self-standing Au-NRs with their faceting and irregular tip morphology that can be better seen in the tilted specimen micrograph shown in Fig. 3b. A close examination of the specimen, where Au-NRs were intentionally mechanically removed (in order to allow for recording of shadow-free EBSD patterns), revealed that the growth mechanism of the Au-NRs was different. Indeed, it can be clearly seen from Fig. 3c that the NRs are more rather composed of Au-nanoparticles (Au-NPs) with particle sizes of some tens of nms. This growth mechanism seems to be related to the concentration of Au-ions in the chloride containing electrolyte as well as the high voltage used for electrodeposition, and was also observed for the electrodeposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanowires in AAO templates.<sup>23</sup>



**Fig. 2** XRD patterns of Ag- and Au-NRs showing their high crystallinity (sharp intense peaks) and preferential (111) texture.

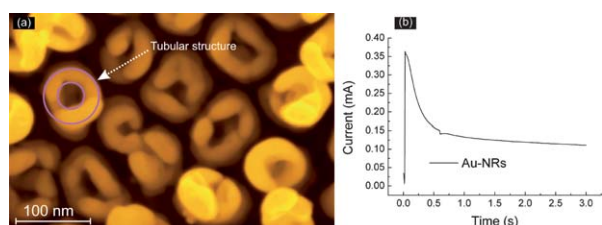




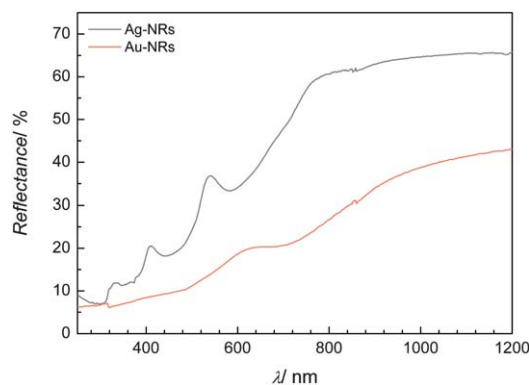
**Fig. 3** Microstructure of Au-NRs. (a) Top-view; (b) tilted view showing the corrugated tip morphology of the NRs; (c) is a micrograph that was obtained after mechanical removing of some of the Au-NRs. Notice the smooth morphology of the outer walls and the particulate morphology of the inner “bulk”. (d) shows the EBSD patterns obtained from one Au-NR and zone axis indexing.

Indeed, when the concentration of Au-ions is reduced by tenfold, Au-nanotubes preferentially form (Fig. 4a). The current–time curve (Fig. 4b) obtained at the very beginning of deposition clearly indicates that the formation of the nanotubes takes place *via* instantaneous nucleation on the pore walls (steep current increase at small  $t$ ), followed by diffusion controlled growth (parabolic current decrease). The corrugated morphology should then be the consequence of this growth mechanism which in turn is probably related to the electrolyte and processing conditions used.

Fig. 5 shows diffuse reflectance UV-visible (Vis)-near infrared (NIR) spectra that were recorded from both Ag- and Au-NRs. The Ag-NR array structure is characterized by 4 reflection minima that should reflect different resonance modes of the structure as well as coupling between the Ag-NRs. The UV-Vis spectra agree to a certain extent with the calculations of Zhang and Zhao,<sup>24</sup> who used the discrete dipole approximation (DDA) method to calculate the extinction spectra of periodic Ag-NRs for two different polarization conditions, *i.e.* parallel ( $p$ ) to the long axis of the NRs and perpendicular ( $s$ ) to it.<sup>24</sup> Multiple extinction minima were found for  $p$  with a main peak that red-shifted with increasing rod diameter. This peak was attributed to localized surface plasmon resonance (LSPR) in the longitudinal



**Fig. 4** Top-view (a) of Au-nanotubes obtained when Au-ions concentration is reduced by tenfold against that of the Au-NRs shown in Fig. 3 while maintaining the over-voltage constant. Current–time curve (b) obtained at the beginning of deposition; the steep increase of the current indicates instantaneous nucleation followed by diffusion controlled growth (parabolic decrease).



**Fig. 5** Diffuse reflectance spectra of Au and Ag-NR arrays. Notice 4 extinctions for the Ag-NR array and two extinction peaks for Au-NR array denoting transverse (low  $\lambda$ ) and longitudinal (high  $\lambda$ ) modes.

mode (LM). A peak at approximately 370 nm was attributed to a local LM mode while the remaining peaks were thought to originate from non-uniform charge distribution owing to the corrugated character of the NRs. In the case of  $s$  polarization (transverse mode) a doublet was found with a main peak that also red-shifted from 390 to 430 nm with increasing rod diameter. In our case, we used diffuse reflectance to characterize the Ag-NRs with non-polarized light beam, so that both the longitudinal and transverse modes should have been present. However, the peak position of the longitudinal mode at approximately 600 nm was largely below what is predicted by the DDA method. But this might be rationalized in terms of the non-ideal shape of the rods depicted above. The transverse mode at approximately 430 nm matches the predictions quite well. The other extinction peaks might arise from the corrugated shape of the Ag-NRs surmised by Zhang and Zhao.<sup>24</sup>

In the case of Au-NRs, evidence could be obtained for two reflection minima indicating a longitudinal LSPR mode at approximately 660 nm and a broad transverse mode at approximately 440 to 460 nm. Also, in this case the loci of the LSPR modes are largely below those observed by others which could be amenable to the particular shapes displayed in Fig. 3c.<sup>21</sup> We also noticed the overall lower reflectance associated with the Au-NRs that should be associated with their pronounced corrugated morphology and light scattering that should ensue.

A number of applications of noble metals nanostructures is being discussed in specialized literature, among them nano-bio-sensing based on LSPR shifts, product encoding and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS).<sup>25–27</sup> The advantages of the nanostructures presented here lie in their versatility, ease of handling, robustness, and, because of the homogeneous periodic structure, reproducibility of the results over large areas. One might also use patterning methods in order to make arrays that could be addressed individually.

We shall now present and discuss the application of our NRs as substrates for SERS. This analysis method offers enormous advantages for the detection of trace molecules and could find widespread application in such areas as in pharmaceuticals, monitoring of trace toxic substances in food and beyond this in security issues.<sup>26–28</sup> SERS relies on electromagnetic field enhancement on nanoparticle surfaces *via* plasmon resonance (electromagnetic effect) and molecular polarization (chemical

effect). The magnitude of the SERS effect may be described by empirical SERS enhancement factors (EFs) which can be obtained from eqn (1):

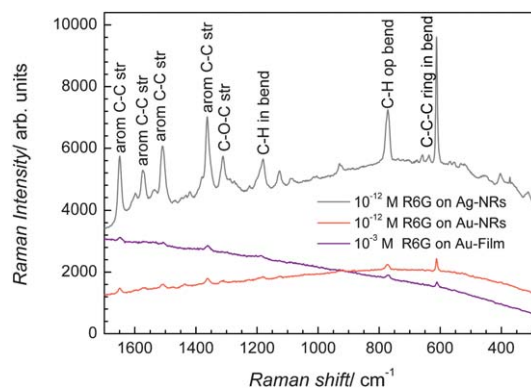
$$EF = \left( \frac{I_{\text{SERS}}}{C_{\text{SERS}}} \frac{C_{\text{RS}}}{I_{\text{RS}}} \right) \quad (1)$$

where  $I_{\text{SERS}}$  is the Raman-band intensity corresponding to the concentration  $C_{\text{SERS}}$  of the substance analyzed on the SERS substrate, and  $I_{\text{RS}}$  and  $C_{\text{RS}}$  the intensity and concentration on non-SERS substrate, respectively. Among the various possibilities to define a SERS enhancement factor, eqn (1) is more suitable for the application considered here, and should relate to the lowest detectable concentration.<sup>29</sup> EF may attain so huge a value on one “hot-spot” of self-assembled metallic nanostructures that single molecules may be detected.<sup>30</sup> Yet this requires finding the hot-spots that would lead to appropriate signal enhancement. For a colloidal suspension of noble metal particles, or self-assembled monolayers of them, a distribution of SERS EF is normally found within  $3 \times 10^4$  to  $4 \times 10^{10}$ .<sup>31</sup> SERS EF in the range of  $10^{10}$  would allow detecting the lowest concentration in analytical chemistry applications, with a signal coming from only a few single molecules.<sup>31</sup> Thus it appears that the development of cost-effective substrates that ensure reproducibly enhanced signals is a prerequisite for a wider application of SERS beyond fundamental studies. In a recent work we reported on the electrochemical processing of Ag-NWs in non-supported AAO templates and showed that a particular structure of silver nanowires that was reminiscent of fir twigs was characterized by SERS EF in the range of  $10^{11}$  so that dye concentrations as low as 1 fM could be easily detected.<sup>32</sup> This was rationalized in terms of electromagnetic field enhancement at the twig tips and the existence of a distribution of “hot spots” of closely spaced twig branches. However, it is easily understandable that handling this kind of high aspect ratio structures is quite difficult as the Ag-NWs stick together after dissolution of the AAO membrane. Further problems arise from the brittleness of the AAO membrane which complicates handling still more. Supported NWs and NRs, as shown in Fig. 1 and 3, do not collapse because of their small aspect ratio, and their size and gap may be tailored to fit specific needs. Furthermore, patterned structures were also reported, so that it should be possible to address different substances on the same substrate.<sup>33</sup>

SERS investigations were performed using a  $10^{-12}$  M solution of R6G in water. The spectra obtained on Ag- and Au-NRs are displayed in Fig. 6. For comparison, and SERS EF calculation, the Raman spectra of a  $10^{-3}$  M solution obtained on a sputtered Au-film are also shown. The main R6G modes are clearly apparent in both spectra with large enhancement on Ag-NRs. The modes are assigned in Fig. 6 following the description proposed by Hildebrandt and Stockburger.<sup>34</sup>

The SERS EFs obtained on both substrates were calculated using eqn (1) and are listed in Table 1. The mean SERS EF obtained on Ag-NRs is approximately  $2 \times 10^{10}$ . This value is approximately one order of magnitude lower than reported in our previous work on Ag-NFIT, but about 4 orders of magnitude higher than what was obtained on TiO<sub>2</sub> supported Ag-NPs.<sup>35</sup>

Surprisingly, the Au-NRs are also characterized by a high mean SERS EF of  $1.3 \times 10^9$ , which is the highest SERS EF ever obtained for Au-based substrates. Indeed, the highest SERS EF



**Fig. 6** SERS and non-SERS spectra of R6G. The upper spectra show SERS of 1 pM solution of R6G on Ag-NRs, and in comparison (lower spectra) those on Au-NRs (using the same concentration of R6G). Non-SERS spectra were obtained for 1 mM R6G on a sputtered Au-film. The spectra are shown as recorded. The different Raman modes of R6G are indexed according to ref. 34; arom: aromatic; str: stretching; in bend: in-plane bending; op: out-of-plane; tors and bend: torsion and bending modes.

reported were in the range from  $10^6$  to  $2 \times 10^7$  depending on the particle size and particle gap, though it should be pointed out that other substances than R6G were tested.<sup>36,37</sup> However, in a recent paper Cerf *et al.*<sup>38</sup> tested SERS activity of periodically assembled 100 nm Au-NPs using R6G as a test molecule and reported a SERS EF of approximately  $6 \times 10^4$ .

In our case, we may attribute the high SERS EF obtained for R6G to the particular morphology of the Au-NRs, with their differently shaped tips clearly depicted in Fig. 3, which should give rise to high electromagnetic field enhancement.

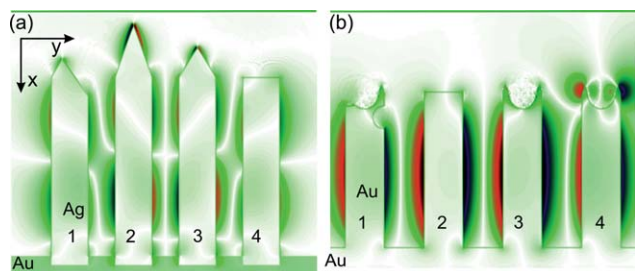
Considering the spot size of the laser (*ca.* 4  $\mu\text{m}$ ), the dried areas and the concentrations we estimate that in all cases at least 50 molecules are present under the laser spot. However, according to ref. 31 the enhancement factors reached here for both substrates are high enough for the detection of single molecules. There should, nevertheless, be a preference for Au-NRs as they are chemically more stable than Ag-NRs that are prone to oxidation.

The plasmonic properties of nanorods are already theoretically well investigated.<sup>39</sup> To just illustrate the source of the SERS activity, the electromagnetic fields in the vicinity of the surfaces were calculated for simple geometric structures. The 3-dimensional calculations were performed with the finite-difference time-domain method for Au substrates with standing nanorods on them, absorbing boundary conditions, and an extended

**Table 1** Calculation of the SERS EFs for Ag-NR and Au-NR arrays for different R6G bands using eqn (1)

Wave number of Raman bands/cm <sup>-1</sup>	EF(Ag) $\times 10^{10}$	EF(Au) $\times 10^9$
1649	1.7	1.1
1574	2.1	0.8
1509	1.1	1.0
1363	1.9	0.7
1179	3.2	1.9
772	1.5	1.4
612	2.3	2.1
AEF	2.0	1.3





**Fig. 7** Snapshot from electric field simulation. The y component of the electric field along a cross-section of the 3-dimensional calculation is shown. Dark colours represent strong fields of positive (red) and negative (dark green) orientation. Notice field enhancement in the gaps between the NRs. Several Au-NRs (length about 300 nm, radius 70 nm, gap between rods 70 nm) with different tip shapes are slightly outlined. The rods 2 and 3 are circular symmetric. In the tips of 1 and 4, this symmetry is broken as visible for rod 1. Rod 1 has additionally a hole in the side as seen for some of the NRs. The green line indicates the direction of the incoming z-polarized field with a wavelength of 532 nm.

source, using the software package Meep.<sup>40</sup> The field distribution calculated for Au- and Ag-NR arrays, and shown in Fig. 7, exhibits the typically strong local amplitudes depending on geometry. Aside from field enhancement in the gaps between the NRs, strong local fields also build-up at suitable edges. While more intense fields are associated with sharp tips (see NRs 2–3 in Fig. 7a), a small curvature seems not to be sufficient (see wire 1 in Fig. 7a). In the case of Au-NR array, local fields are shown in Fig. 7b. The critical effect of rod tip morphology in determining field enhancement is illustrated in the case of Au-NRs via symmetry breaking by removing parts of the tip walls parallel (NR4) and vertical (NR1) to the cross-section. The perfectly circular tips of NRs 2 and 3 are associated with weaker fields while an intense field emerges around parts of the tips of NR 4.

#### 4. Conclusions

In summary, we have demonstrated that large area arrays of self-standing gold and silver NRs can be processed on silicon substrates using electrodeposition in porous alumina templates. We have also demonstrated that certain electrodeposition conditions, particularly using high over-voltages and acidic solutions, resulted in a corrugated morphology of the NRs. The specific optical properties that ensued both from NRs spacing and morphology are thought to be responsible for high electromagnetic enhancements at NR tips. The application of these arrays to molecular sensing using Raman scattering is demonstrated, with enhancement factors that could allow for single molecules detection to be achieved.

#### Acknowledgements

Financial funding of this work was provided by the “Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG)”, grant # Es119/9-1.

#### References

- 1 R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney and R. W. Murray, *Langmuir*, 2009, **25**, 13840–13851.
- 2 C. D. Pina, E. Falletta, L. Prati and M. Rossi, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2077–2095.

- 3 R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek and E. Bouwman, *Science*, 2010, **327**, 313–315.
- 4 A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy and A. V. Zayats, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 867–871.
- 5 F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter and R. M. Penner, *Science*, 2001, **293**, 2227–2231.
- 6 B. Gergen, H. Nienhaus, W. H. Weinberg and E. W. McFarland, *Science*, 2001, **294**, 2521–2523.
- 7 R. C. Stringer, S. Schommer, D. Hoehn and S. A. Grant, *Sens. Actuators, B*, 2008, **134**, 427–431.
- 8 Y. Xiang, X. Wu, D. Liu, Z. Li, W. Chu, L. Feng, K. Zhang, W. Zhou and S. Xie, *Langmuir*, 2008, **24**, 3465–3470.
- 9 R. Jin, J. E. Jureller, H. Y. Kim and N. F. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12482–12483.
- 10 M. Liu and P. Guyot-Sionnest, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 5882–5888.
- 11 W. Dickson, G. A. Wurtz, P. Evans, D. O’Connor, R. Atkinson, R. Pollard and A. V. Zayats, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **76**, 115411–115416.
- 12 Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim and H. Yan, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 353–389.
- 13 M. Lai and D. J. Riley, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **323**, 203–212.
- 14 H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, 1995, **268**, 1466–1468.
- 15 G. Kartopu, S. Habouti and M. Es-Souni, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **107**, 226–230.
- 16 J. C. Hulthen and C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 1075–1087.
- 17 S. Mátéfi-Tempfli, *Leading Edge Nanotechnology Research Developments*, ed. D. M. Sabatini, Nova Science Publishers, New York, 2008, ch. 10, pp. 235–256.
- 18 S. Mátéfi-Tempfli and M. Mátéfi-Tempfli, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4005–4010.
- 19 J. Mallet, K. Yu-Zhang, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli and L. Piroux, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**, 909–914.
- 20 L. Piraux, K. Renard, R. Guillemet, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, V. A. Antohe, S. Fusil, K. Bouzehouane and V. Cros, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 2563–2567.
- 21 G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard and A. V. Zayats, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1297–1303.
- 22 T. R. B. Foong, A. Sellinger and X. Hu, *ACS Nano*, 2008, **2**, 2250–2256.
- 23 X. Hong, G. Wang, W. Zhu, X. Shen and Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 14172–14175.
- 24 Z.-Y. Zhang and Y.-P. Zhao, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 023110–023112.
- 25 P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1578–1586.
- 26 S. Lal, N. K. Grady, J. Kundu, C. S. Levin, J. B. Lassiter and N. J. Halas, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 898–911.
- 27 P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah and R. P. Van Duyne, *Rev. Anal. Chem.*, 2008, **1**, 601–626.
- 28 R. S. Golightly, W. E. Doering and M. J. Natan, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2859–2869.
- 29 E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer and P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13794–13803.
- 30 S. Nie and S. R. Emory, *Science*, 1997, **275**, 1102–1106.
- 31 Y. Fang, N.-H. Seong and D. D. Dlott, *Science*, 2008, **321**, 388–392.
- 32 S. Habouti, C.-L. Solterbeck and M. Es-Souni, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 5215–5219.
- 33 A. Vlad, M. Mátéfi-Tempfli, S. Faniel, V. Bayot, S. Melinte, L. Piroux and S. Mátéfi-Tempfli, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 4873.
- 34 P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5935–5944.
- 35 M. Es-Souni, M. Es-Souni, S. Habouti, N. Pfeiffer, A. Lahmar, M. Dietze and C.-H. Solterbeck, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **20**, 377–385.
- 36 G. Lu, C. Li and G. Shi, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 3433–3440.
- 37 A. Wei, B. Kim, B. Stadler and S. L. Tripp, *ChemPhysChem*, 2001, **12**, 743–745.
- 38 A. Cerf, G. Molnar and C. Vieu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 2544–2450.
- 39 C. Tserkezis, N. Papanikolaou, E. Almpanis and N. Stefanou, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 125124–125129.
- 40 A. F. Oskooi, D. Roundy, M. Ibanescu, P. Bermel, J. D. Joannopoulos and S. G. Johnson, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 687–702.



# 7 „Au-NR/VO<sub>2</sub>-NP nanocomposites supported on glass substrates: microstructure and optical properties“

*Salah Habouti und Mohammed Es-Souni*

[DOI: [10.1039/C3CE42097C](https://doi.org/10.1039/C3CE42097C)] - Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

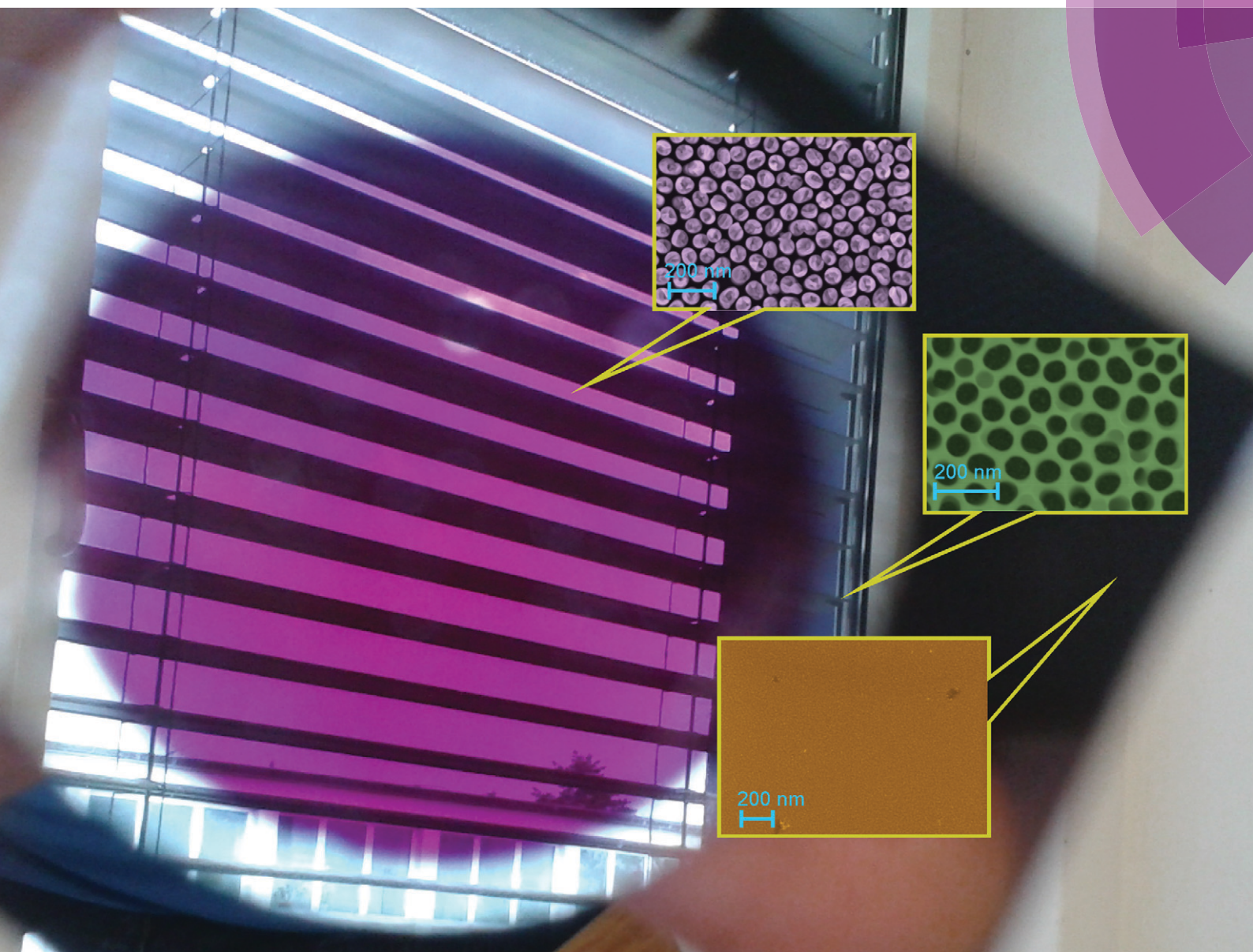
Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences  
Kiel, Grenzstr. 3, Kiel, 24149, Germany

In dieser Arbeit wurde die Funktionalität der Au-Nanodrähte durch Modifikation der Oberfläche mit VO<sub>2</sub> erhöht. In diesem Prozess wurden AAO-Template auf Glas-Substraten hergestellt und Au-Nanodrähte (Au-NRs) mit furchenähnlicher Struktur elektrochemisch abgeschieden. Die Herstellung von freistehenden Nanostrukturen auf Glas ist zwar wegen der geringeren Haftung komplizierter als auf Si, hat aber den Vorteil, dass die spektrale Absorption absolut gemessen werden kann. Im Weiteren wurde auf den freistehenden Au-NRs eine 5 bis 10 nm dünne Schicht aus Vanadium durch PVD im HF-Modus abgeschieden. Nach dem Tempern bei 470 °C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre sind VO<sub>2</sub>-Kappen auf den Au-NRs entstanden. VO<sub>2</sub> ist ein bekanntes thermochromes Material, das einen reversiblen Halbleiter-Metall-Übergang (SMT) bei 68 °C durchläuft. Unterhalb des Übergangs ist die Phase monoklin (P21/c) und darüber tetragonal (P42/mmm) [36]. Die Transmission des Systems mit thermochromen und plasmonischen Eigenschaften zeigt im IR-Bereich den üblichen VO<sub>2</sub>-Hysterese-Verlauf. Allerdings verringert sich die SMT-Übergangstemperatur auf ungefähr 60 °C und 48 °C bei Vanadium-Schichtdicken von 10 nm bzw. 5 nm. Die Verschiebung der Übergangstemperatur ist zurückzuführen auf die nanodimensionierten VO<sub>2</sub>-Teilchen und auf Plasmonen-Elektroneninjektion in

das Leitungsband von VO<sub>2</sub>. Dadurch wird die dielektrische Phase destabilisiert und die Umwandlung in die leitende Phase begünstigt (Mott-Hubbard-Übergang). Die Raman-Spektroskopie zeigt gut aufgelöste Spektren trotz der geringen Größe der anorganischen VO<sub>2</sub>-Nanoteilchen.

# CrystEngComm

[www.rsc.org/crystengcomm](http://www.rsc.org/crystengcomm)



ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

#### COVER ARTICLE

Habouti and Es-Souni

Au-NR/VO<sub>2</sub>-NP nanocomposites supported on glass substrates:  
microstructure and optical properties



## Au-NR/VO<sub>2</sub>-NP nanocomposites supported on glass substrates: microstructure and optical properties†

Salah Habouti and Mohammed Es-Souni\*

 Cite this: *CrystEngComm*, 2014, 16, 3068

 Received 16th October 2013,  
Accepted 6th January 2014

DOI: 10.1039/c3ce42097c

[www.rsc.org/crystengcomm](http://www.rsc.org/crystengcomm)

On-glass-substrate gold nanorods (Au-NRs) are processed *via* electrodeposition into anodized alumina template films that were fabricated using an Al/Au/Ti film stack on glass. The Au-NRs are capped with VO<sub>2</sub> nanoparticles obtained from sputtered vanadium caps. The nanostructure arrays show intense plasmon resonance and are thermochromic with VO<sub>2</sub> size dependent transition temperature.

Composites of oxide nanoparticles (NPs), mostly semiconductor oxides and noble metal nanostructures, are the focus of intense research activities because they show promising light harvesting properties for applications spanning the range from dye sensitized solar cells, to water splitting, to photocatalysis.<sup>1,2</sup> The improved light absorption in the main solar spectrum range of these nanocomposites – that is at the origin of their superior properties – is mediated by the localized surface plasmon resonance of the noble metal nanoparticles.<sup>1,2</sup> However, with the exception of the recent work by the group of Moskovits,<sup>2</sup> where supported Au-nanorods were used as a plasmonic substrate, research is mostly focused on colloidal NPs and films limiting practical use in the case of the former and available active surface for the latter.

Supported discrete nanocomposites are most propitious to control both surface area and structure dimensions which in turn allow the tuning and control of the absorption range.

In the present paper, we report on the fabrication of supported Au-nanorods (NRs) using thin porous alumina films (PAF) on glass substrates that were subsequently capped with VO<sub>2</sub>-NPs. These nanocomposites present unusual optical properties as they combine plasmonic absorption with thermochromism. Reports on on-substrate 1D noble metal nanostructures using supported PAF are

scarce,<sup>4</sup> among them our own work,<sup>5</sup> and a recent study on supported Au-NR/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for water splitting.<sup>2</sup> Notwithstanding their somewhat laborious processing, supported plasmonic structures have substantial advantages over nanostructures processed *via* freestanding PA membranes, because they are easy to handle and can be better scaled-up for device applications as a variety of substrates, including technologically important ones such as ITO glass and polymers, may be used.

The experimental procedure is described in detail in the ESI and Fig. 1s† schematically describes the fabrication steps of the AAO films and Au-NR electrodeposition.

SEM micrographs of the PAF template as well as the Au-NR array are shown in Fig. 1. The electrolyte used here leads to corrugated NRs with furrow-like appearance. Their distribution is homogeneous (see Fig. 2s†) with a mean spacing of 50 nm, a mean diameter of 70 nm and a mean length of 300 nm.

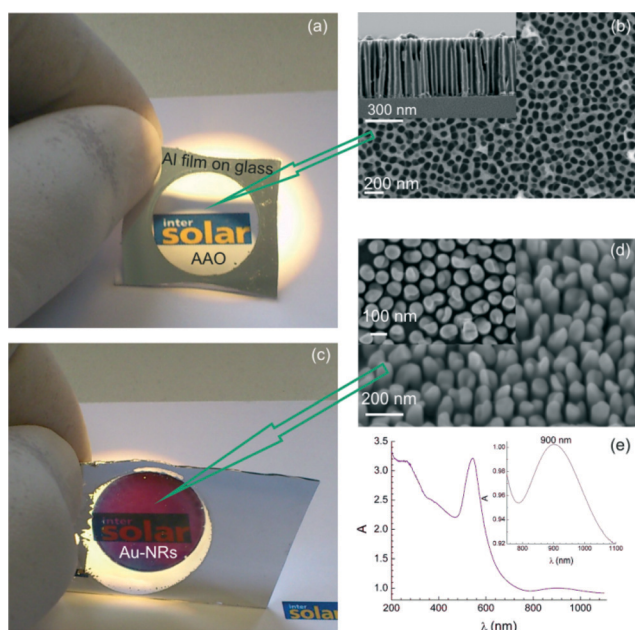
The extinction spectrum of these NRs is also displayed in Fig. 1 and shows a sharp and intense absorption maximum at 540 nm and a broad weak absorption peak centred around 900 nm. These peaks arise from the anisotropy of the Au-NRs that lead to the splitting of dipole plasmon resonance into transverse (540 nm) and longitudinal (900 nm) modes.<sup>5,6</sup> Their loci are known to be dependent on dimensions (diameter and length), spacing and dielectric environment of the NRs.<sup>6</sup>

Fig. 2a shows the Au-NRs after sputtering 10 nm of elemental vanadium. The vanadium layer condenses primarily on the NR tips forming caps (5 nm V on NRs could not be resolved). The nature of the interface between Au and V is not known, but the Au-V phase diagram,<sup>7</sup> both in the V- and in the Au-rich region, shows the formation of solid solutions with eventually the presence of intermetallic phases depending on composition and temperature. Hence, we may expect intermixing between V and Au at the interface at least for a few atomic layers upon sputtering. After heat treatment (Fig. 2b and c), VO<sub>2</sub> (see below for phase analysis) grows on top of the Au-NRs and either forms NPs (in the case of

*Institute for Materials & Surface Technology (IMST), 24149 UAP Kiel, Germany.*

*E-mail: me@fh-kiel.de; Fax: +49 431 210 2660; Tel: +49 431 210 2660*

† Electronic supplementary information (ESI) available: Materials and methods: processing of PAF template films on glass substrates; processing of Au-NRs and VO<sub>2</sub> capped Au-NRs; characterization methods; Fig. 1s–5s. See DOI: 10.1039/c3ce42097c



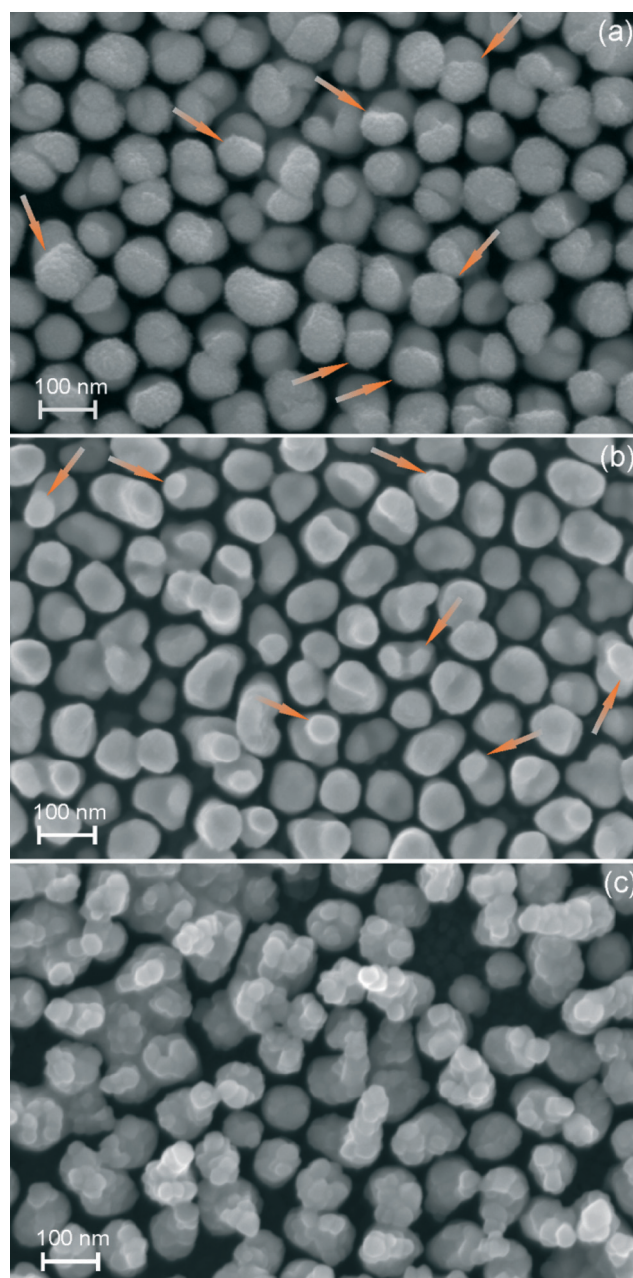
**Fig. 1** (a) Photograph showing the transparent PAF on glass (surrounding it is the non-anodized Al-film); (b) SEM micrograph of the PAF template, top view and cross-section (inset); (c) photograph of the electrodeposited Au-NR after removal of PAF; (d) SEM micrograph of the Au-NRs: tilted and top (inset) views; (e) UV-Vis optical absorption properties showing two plasmonic peaks (see text for discussion).

5 nm V) (Fig. 2b (see also Fig. 2s†)) or grows vertically, forming NRs consisting of stacks of nanosheets that are well visible in Fig. 2c. Some of the VO<sub>2</sub> nanostructures in Fig. 2c merge laterally but the majority of them grow vertically, forming discrete structures on the Au-NRs.

Structural analysis using XRD was not conclusive as only very weak and broad peaks of VO<sub>2</sub> could be obtained from grazing incidence patterns of the 10 nm film (V thickness) (Fig. 3s†). In contrast, Raman scattering demonstrates unambiguously the presence of characteristic vibrations of VO<sub>2</sub> that are very well resolved down to 5 nm (vanadium thickness) (Fig. 3) even at the lowest laser power of 0.2 mW that is necessary in order to prevent oxidation of VO<sub>2</sub> to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> during measurement.

The observation of tiny amounts of VO<sub>2</sub>@Au-NRs using Raman scattering with the relatively high band intensities shown in Fig. 3 is a direct consequence of surface enhanced Raman scattering (SERS) that is a very well-known method for the analysis of trace amounts of different substances, and is based on electromagnetic field enhancement by the plasmonic structure.<sup>9</sup> Most of the published studies, however, are on dyes and other organic molecules, including DNA, as well as viruses.<sup>10</sup> The only work on SERS of oxides is by Donev *et al.* who reported on Au-capped VO<sub>2</sub> particles of 120 nm that were fabricated by pulsed laser deposition and lithographic techniques (in their work, Au was placed on VO<sub>2</sub>).<sup>3</sup>

The present study shows that supported Au-NRs may constitute powerful substrates for the detection of inorganic NPs, in addition to their high enhancement factor shown in



**Fig. 2** (a) SEM micrograph of vanadium capped Au-NRs obtained by sputter deposition of 10 nm vanadium. The caps are clearly seen on top of the Au-NRs (arrows); (b) SEM micrograph of VO<sub>2</sub>-NPs (arrows) on top of Au-NRs obtained after annealing 5 nm sputtered vanadium; (c) VO<sub>2</sub>-NPs and NRs obtained from 10 nm sputtered vanadium and growing vertically on Au-NRs.

earlier work for organic molecules.<sup>5</sup> Moreover, as mentioned above, they can also be advantageously used as an active support for other functional nanomaterials, among them VO<sub>2</sub> that constitutes a highly interesting multifunctional material. VO<sub>2</sub> is a well-known thermochromic material that undergoes a reversible semiconductor–metal phase transition (SMT) at 68 °C from a low temperature monoclinic (*P2<sub>1</sub>/c*) to a metallic tetragonal phase (*P4<sub>2</sub>/mnm*) with a rutile structure (VO<sub>2</sub> (R)).<sup>11</sup> The metallic phase exhibits high reflectance in the IR range

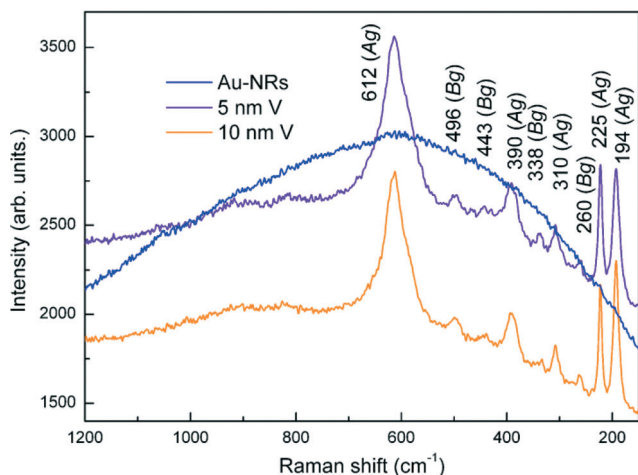


Fig. 3 Raman scattering spectra showing the characteristic vibrations of VO<sub>2</sub> (ref. 8) obtained from VO<sub>2</sub>-NPs on Au-NRs corresponding to Fig. 2b and c. The VO<sub>2</sub>-NPs were obtained after annealing 5 and 10 nm of sputtered vanadium on Au-NRs. The fluorescence spectrum of the Au-NRs is also shown.

without trade-off of transmittance in the visible region that makes VO<sub>2</sub> promising for smart window applications. The main benefit lies in minimizing energy consumption for air conditioning of buildings without all too strongly impairing visible light transmission.<sup>12</sup> However, one serious hindrance for industrial application is the high transition temperature which, for higher efficiency, must be lowered to below 40 °C. Doping with Mo and W was shown to decrease the SMT temperature in discrete nanostructures to room temperature, depending on doping concentration (see the review by Whittaker *et al.*<sup>13</sup>). Scaling VO<sub>2</sub> down to nanosize dimensions can also affect the SMT characteristics, with the transition temperature being strongly correlated to clamping and stress effects from the substrate.

The UV-Vis-transmittance properties of the VO<sub>2</sub>@Au-NR structure at different temperatures are shown in Fig. 4a. The minimum at 540 nm for the bare Au-NRs is red-shifted to 565 nm for VO<sub>2</sub>-NPs@Au-NRs that can be explained by the different dielectric environments arising from the presence of VO<sub>2</sub>, a well-known effect on plasmonic structures.<sup>14</sup> At the onset of SMT at 60 °C (see below), a small red-shift of 4 to 6 nm is also observed due to the structural change. The weak longitudinal plasmonic peak at 900 nm is strongly attenuated by the presence of VO<sub>2</sub>-NPs. With increasing temperature, the transmittance decreases in the near IR region and substantially between 60 and 70 °C, owing to SMT. This behaviour is reversible with the formation of a hysteresis (Fig. 4b), characteristic for this type of martensitic transformation, because the reversible phase transformation is limited by nucleation and growth. The VO<sub>2</sub>-NPs derived from the 10 nm thick vanadium film show a somewhat broad hysteresis loop with a forward transformation temperature of approximately 60 °C and a backward temperature of 45 °C. In contrast, a shallower hysteresis loop is obtained from the 5 nm thick vanadium film with transformation temperatures of approximately 45

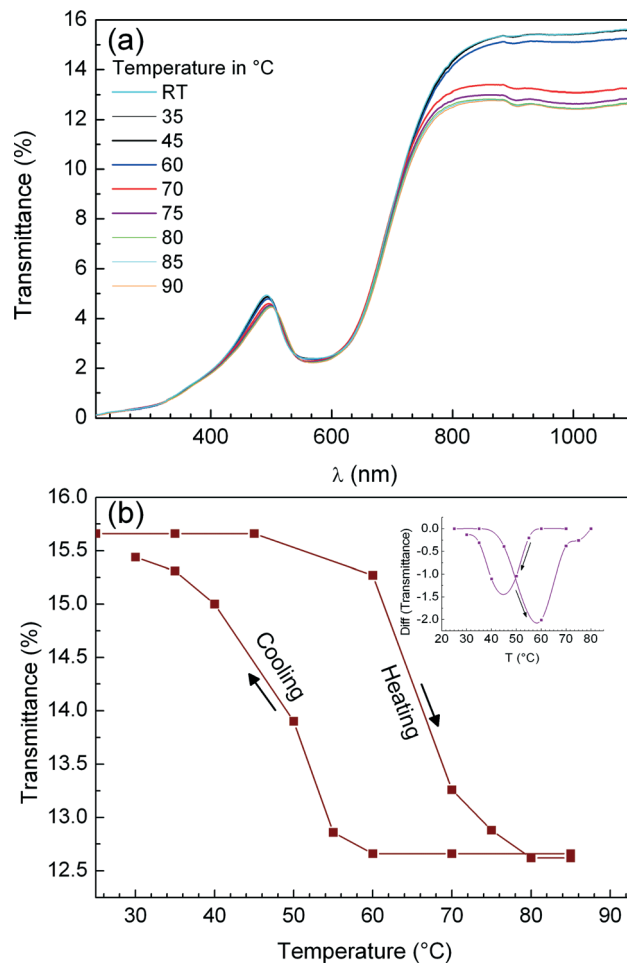


Fig. 4 (a) UV-Vis transmission spectra of VO<sub>2</sub>-NPs@Au-NRs at different temperatures. The transmission minimum corresponds to the transverse plasmonic mode of Au-NRs in the presence of VO<sub>2</sub> NPs. The decrease in transmittance in the near IR region results from the semiconductor-metal transition of VO<sub>2</sub>. (b) Forward and backward transmittance as a function of temperature at a wavelength of 1100 nm for 10 nm VO<sub>2</sub> on Au-NRs. The inset shows the derivative of the hysteresis loop to determine the phase transition temperature.

and 40 °C for the forward and backward transformation, respectively (Fig. 4s<sup>†</sup>).

The values obtained for the SMT temperature largely differ from that of bulk VO<sub>2</sub>. This might be regarded as the consequence of two correlated effects: the nanoscale dimension of the VO<sub>2</sub>-particles and the electron injection from the Au-NRs. The VO<sub>2</sub>-Au interface is a semiconductor-metal heterojunction involving different work functions (5.4 eV for VO<sub>2</sub> (ref. 15) and 4.8 eV for Au with respect to the vacuum level). Electrons are expected to flow through the junction from Au leading to band-bending (valence and conduction band) of VO<sub>2</sub> toward the metal junction and alignment of the Fermi levels. This is schematically depicted in Fig. 5s<sup>†</sup>. It is thought that the increase of electron concentration in the semiconducting phase leads to its destabilization, thus lowering the energy barrier of the transformation into the metallic phase. This mechanism is rather in favor of the Mott-Hubbard



transition,<sup>11</sup> already put forward for the lowering of the SMT temperature in epitaxial VO<sub>2</sub> thin films covered with Au-NPs.<sup>16</sup> The occurrence of plasmon electrons is a prerequisite for lowering the SMT transition temperature, as we have shown in previous work that the presence of VO<sub>2</sub> on large Au-clusters did not result in any SMT shift.<sup>17</sup>

The 5 nm vanadium film yields mostly single VO<sub>2</sub>-nanoplatelets of 20 to 50 nm diameter on top of the Au-NRs, and may explain the lower SMT temperature obtained here. In contrast, the 10 nm film results in larger VO<sub>2</sub> structures that are made of VO<sub>2</sub> nanoplatelet stacks, as mentioned above and shown in Fig. 2c. In this case, the effect of the Au-VO<sub>2</sub> interface on the SMT temperature is thought to be mitigated by the more sluggish transformation away from the interface, *i.e.* along the platelet stack. There are, however, additional effects that should also contribute to the lowering of the SMT temperature. For instance, interfacial stresses and stresses arising from SMT that could hinder phase transformation might be considered minimal because the VO<sub>2</sub>-NPs are supported on self-standing Au-NRs that imply low hydrostatic stresses, provided that nucleation and growth are from surface sites.<sup>13</sup>

In summary, a novel on-glass-substrate supported nanostructure array consisting of VO<sub>2</sub> capped Au-NRs was presented. The processing method can be extended to other noble metals and functional oxide nanostructures and is easily scalable to larger area structures. The particular structure reported here combines localized surface plasmon resonance through Au-NRs and thermochromic properties *via* VO<sub>2</sub>-NPs. The thermochromic properties of the structure, demonstrated *via* temperature dependent transmission measurements, are largely size dependent with a semiconductor-metal transition temperature of roughly 40 °C for VO<sub>2</sub>-NPs in the size range from 20 to 50 nm.

## Notes and references

- 1 Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7632–7637; Y. Nishijima, K. Ueno, Y. Yokota, K. Murakoshi and H. Misawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 2031;
- 2 J. Lee, S. Mubeen, X. Ji, G. D. Stucky and M. Moskovits, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 5014–5019; S. Mubeen, J. Lee, N. Singh, S. Krämer, G. D. Stucky and M. Moskovits, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 247.
- 3 E. U. Donev, J. I. Ziegler, R. F. Haglund Jr. and L. C. Feldman, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2009, **11**, 125002.
- 4 G. A. Wurtz, P. R. Evans, W. Hendren, R. Atkinson, W. Dickson, R. J. Pollard and A. V. Zayats, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1297; S. Mátéfi-Tempfli and M. Mátéfi-Tempfli, *Adv. Mater.*, 2009, **2**, 4005.
- 5 S. Habouti, M. Mátéfi-Tempfli, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, S. Mátéfi-Tempfli and M. Es-Souni, *Nano Today*, 2011, **6**, 12; S. Habouti, M. Mátéfi-Tempfli, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, S. Mátéfi-Tempfli and M. Es-Souni, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 6269.
- 6 S. Link, M. B. Mohamed and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 3073; J.-W. Kim, E. I. Galanzha, V. Shashkov, H.-M. Moon and V. P. Zharov, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, **4**, 688.
- 7 J. F. Smith, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1981, **2**, 344.
- 8 P. Schilbe, *Phys. B*, 2002, **316**, 600.
- 9 S. Lal, N. K. Grady, J. Kundu, C. S. Levin, J. B. Lassiter and N. J. Halas, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 898.
- 10 J. Kneipp, H. Kneipp and K. Kneipp, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1052.
- 11 A. Zylberstejn and N. F. Mott, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1975, **11**, 4383.
- 12 Z. Zhang, Y. Gao, H. Luo, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, Y. Zhang and Z. L. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4290.
- 13 L. Whittaker, C. J. Patridge and S. Banerjee, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 745.
- 14 K. M. Mayer and J. H. Hafner, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3828.
- 15 A. I. Gavriluk, T. G. Lanskaya, A. A. Mansurov and F. A. Chudnovskii, *Sov. Phys. Solid State*, 1984, **26**, 117.
- 16 G. Xu, C.-M. Huang, M. Tasawa, P. Jin, D.-M. Chen and L. Miao, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**, 61911.
- 17 R. Minch and M. Es-Souni, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 6645.



## Ergänzende Materialien zu Kapitel 7

### “Au-NRs /VO<sub>2</sub>-NPs nanocomposites supported on glass substrates: Microstructure and optical properties”

*Salah Habouti and Mohammed Es-Souni*

Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Germany

Components : 5 Figures

#### **Figure legends**

**Fig.1s:** The Processing steps of the manufacturing of self-standing metallic Nanorods.

**Fig. 2s:** (a) SEM image of Au-NRs on glass showing large and homogenous growth, (b) 10 nm sputtered vanadium caps on the Au-NRs, (c) SEM (tilt view) and (d) EDX of VO<sub>2</sub> caps obtained from 5 nm sputtered vanadium and subsequent annealing.

**Fig. 3s:** Diffraction XRD in Grazing incidence mode of VO<sub>2</sub>-NPs on Au-NRs obtained after annealing 5 and 10 nm of sputtered vanadium on Au-NRs. Thick marks denote the reflex positions for the monoclinic VO<sub>2</sub> phase with the P21/c (PDF Ref. Code 00-009-0142).

**Fig. 4s:** Forward and backward transmittance as function of temperature at a wave length of 1100 nm for 5 nm VO<sub>2</sub> on Au-NRs. The inset shows the derivative of the hysteresis loop to determine the phase transition temperature.

**Fig. 5s:** Schematic energy diagrams showing Au-NR and VO<sub>2</sub>-NP before and after heterojunction. Band bending and electron rich interfacial zone are shown on the right diagram.

### **Manufacturing of self-standing metallic Nanorods.**

For the processing of AAO films quartz glass substrates were first cleaned by sonication in isopropanol and dried before introduction into a PVD chamber with 3 sputter targets and an e-beam evaporation crucible. A metallic layer stack consisting of 2nm Ti as adhesion layer, 10nm Au electrode and 1 $\mu$ m Al was fabricated by RF-sputtering (Ti and Au) and e-beam evaporation (Al) in the same chamber without breaking the vacuum in order to ensure high film adhesion to the substrate and a smooth Al film, both are prerequisites for a successful anodization. One-step anodization was conducted in 0.3 Mol/l oxalic acid at 40 V. Anodization was completed in approximately 5 minutes. Subsequently pore widening and barrier layer opening were performed in 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at room temperature for 60 minutes. After the electrochemical deposition of the Au-NRs the AAO template was dissolved in 2% NaOH for 20 minutes. Figure 1s schematically shows the fabrication steps of the template and electrodeposition of metallic Nanorods (NRs) on substrate.

For Au-NRs electrodeposition a 50 mM aqueous solution of H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (Roth, Germany), with pH = 2, was used with an electrochemical work station (Zhaner, Germany) at 200 mV deposition voltage.

After dissolution of the PAF the substrate was introduced into the sputtering chamber and vanadium was RF sputtered on the Au-NRs using an elemental vanadium target (Kurt Lesker Company, UK) under an approximate Argon partial pressure of 10<sup>-3</sup> mbar. The film thickness was monitored by a quartz crystal microbalance.

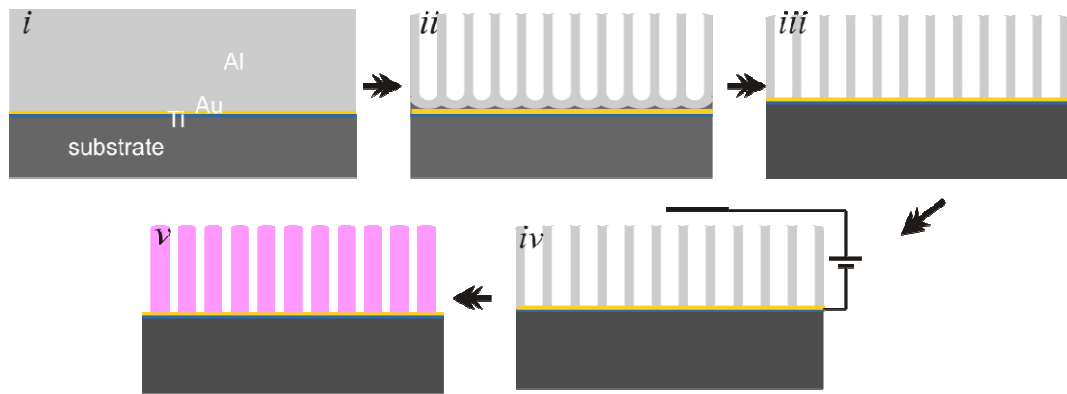


Figure S7.8: The Processing steps of the manufacturing of self-standing metallic Nanorods.

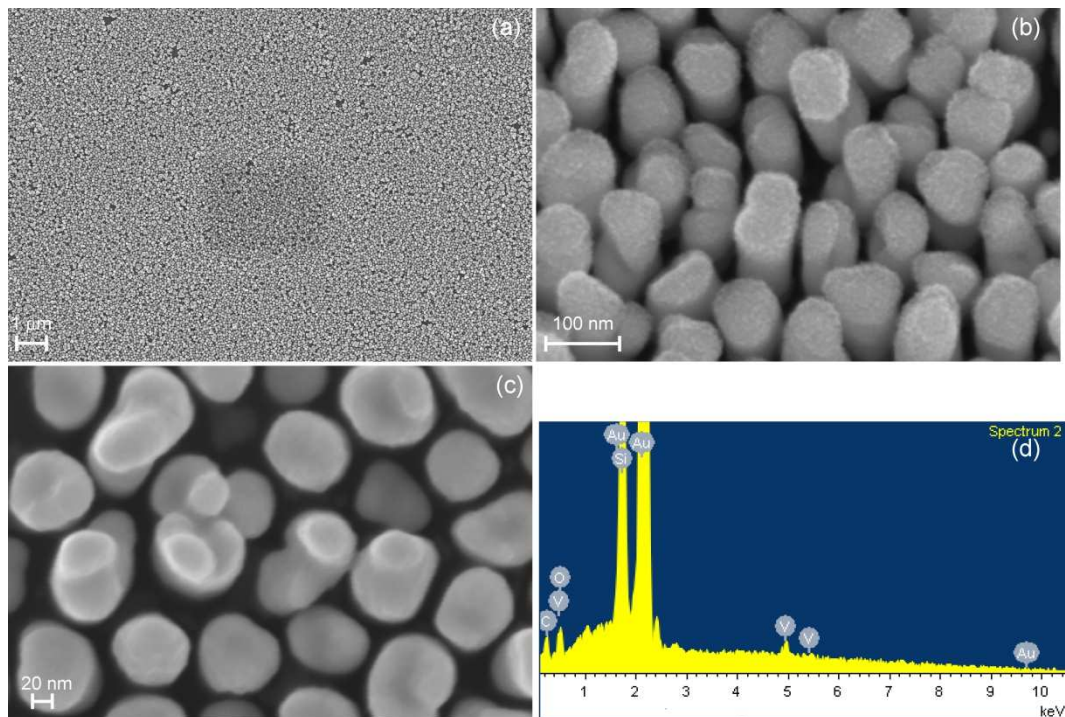


Figure S7. 9: (a) SEM image of Au-NRs on glass showing large and homogenous growth, (b) 10 nm sputtered vanadium caps on the Au-NRs, (c) SEM (tilt view) and (d) EDX of  $\text{VO}_2$  caps obtained from 5 nm sputtered vanadium and subsequent annealing.

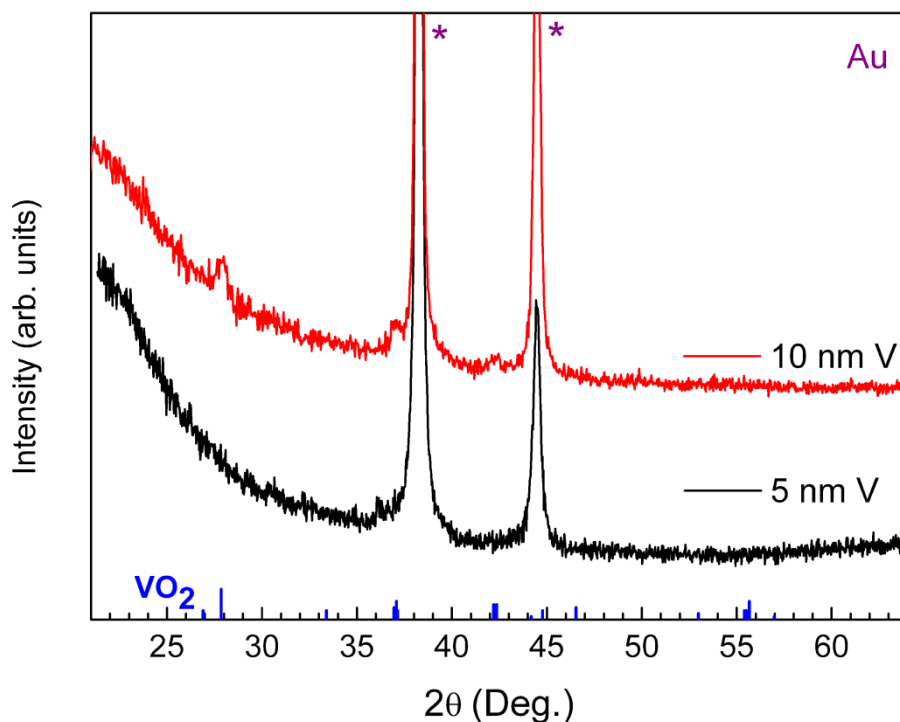


Figure S7.10: Diffraction XRD in Grazing incidence mode of VO<sub>2</sub>-NPs on Au-NRs obtained after annealing 5 and 10 nm of sputtered vanadium on Au-NRs. Thick marks denote the reflex positions for the monoclinic VO<sub>2</sub> phase with the P21/c (PDF Ref. Code 00-009-0142).

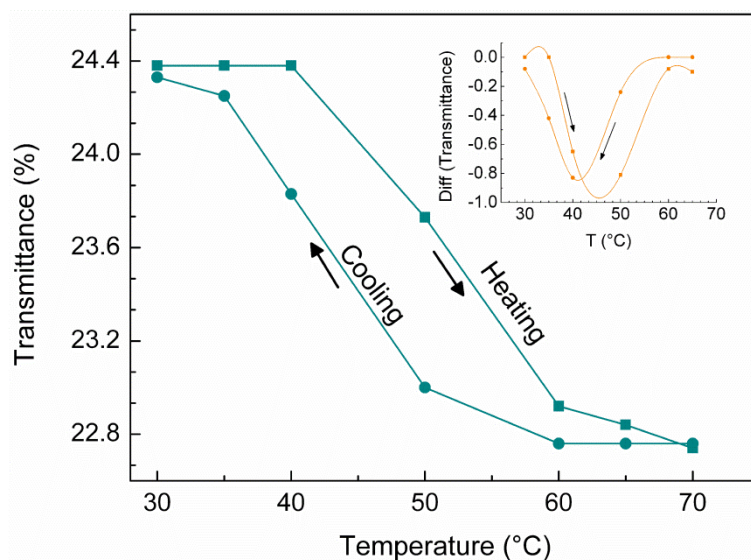
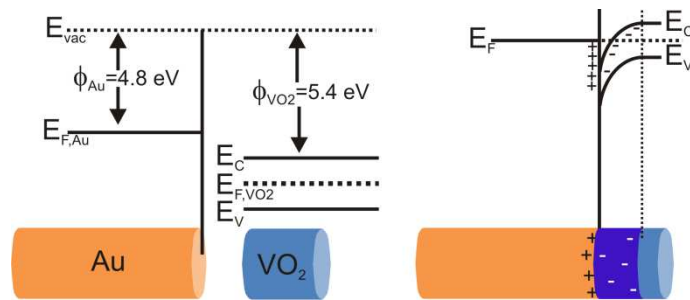


Figure S7. 11: Forward and backward transmittance as function of temperature at a wave length of 1100 nm for 5 nm VO<sub>2</sub> on Au-NRs. The inset shows the derivative of the hysteresis loop to determine the phase transition temperature.



**Figure S7. 12: Schematic energy diagrams showing Au-NR and VO<sub>2</sub>-NP before and after heterojunction. Band bending and electron rich interfacial zone are shown on the right diagram.<sup>15,16</sup>**





## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Verfahren zur Herstellung anodischer Aluminiumoxid-Template (AAO) untersucht und weiterentwickelt. Die Methode ist im Vergleich zum Beispiel zur Elektronenstrahlolithographie kostengünstiger und weniger zeitaufwendig. Durch Anodisierung von hochreiner Al-Folie entstand eine dünne Schicht aus AAO-Nanoporen, die anschließend vom Al-Rest befreit wurde. Die 10 bis 40  $\mu\text{m}$  dicken AAO-Membrane wurden nach weiteren Aufbereitungsschritten (Öffnen der Poren, einseitiges Metallisieren und Verstärken) als Template verwendet. Der zentrale Nachteil der Verwendung von freien AAO-Membranen für die Erzeugung metallischer Nanostrukturen ist der mühsame und langwierige Herstellungsprozess. Es kommt hinzu, dass Nanomaterialien mit hohen Formfaktoren beim Freilegen mechanisch kollabieren können. Eine bessere Alternative zu den freien Membranen sind "substratgestützte" AAO-Template.

Der Schwerpunkt der Arbeit wurde auf die Entwicklung von substratgestützten AAO-Template gelegt, welche für die Herstellung von robusten und großflächigen Nanostruktur-Arrays mit kontrollierbarer Ordnung, Größe und Formfaktor vorteilhaft sind. Zu diesem Zweck mussten zunächst benötigte Al/Ti/Au/Ti Filmheterostrukturen in der geforderten Güte auf verschiedenen Substraten hergestellt werden. Während der Anodisierung sind die dünnen Al-Schichten hohen mechanischen und chemischen Belastungen ausgesetzt, die im Falle der substratgestützten Schichten zu ihrem Ablösen führen können. Die einwandfreie Adhäsion der Schichtheterostruktur und vor allem des Al-Filmes muss daher gewährleistet werden. Es hat sich erwiesen, dass eine unter Hochvakuum gesputterte Ti-Schicht von wenigen nm zwischen der Au-Elektrode und dem Al-Film die geforderte Adhäsion durch hohe Bindungskräfte an den beteiligten Au/Ti und Ti/Al Grenzflächen gewährleistet. Im weiteren Verlauf der Arbeiten hat sich herausgestellt, dass sich Al-Schichten bei niedriger Abscheiderate nur bedingt für die Herstellung von Templatefilmen mit selbstgeordneten, zur Oberfläche senkrecht verlaufenden Poren eignen. Die Substraterhitzung während des Sputterns führt zu

körnigen, rauen Al-Filmen, welche sich ungleichmäßig anodisieren lassen; nichtanodisierte Al-Reste bewirken, dass die abgeschiedenen metallischen Nanostrukturen mechanisch nicht stabil sind. Um glatte, spike-freie Al-Schichten zu erhalten wurde die PVD-Anlage um einen E-Beam-Verdampfer erweitert und optimierte Bedingungen für die Abscheidung der Al-Filme mit der geforderten Güte erarbeitet.

Ein zentrales Ziel dieser Arbeit war daher die Optimierung des PVD-Abschideverfahrens um defektfreie, guthaftende und glatte Multischichten aus Gold und Aluminium auf verschiedenen Substraten (Glass, Si, SiO<sub>2</sub>) herzustellen. Dieses Ziel wurde durch eine Kombination aus RF-Sputtern und E-Beam Verdampfen erreicht. Anschließend wurden die Schichten anodisiert und weiter für die elektrochemische Abscheidung von Metallnanostrukturen verwendet, darunter Pt-, Au- und Ag-Edelmetallnanostrukturen (EMNS). Es konnten erstmals mehr als 100 cm<sup>2</sup> breite AAO-Templates auf Glass, Si und SiO<sub>2</sub> präpariert und für die elektrochemische Abscheidung von Metallnanostrukturen eingesetzt werden.

EMNS haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Diese Arbeit konzentrierte sich auf die Verwendung von Au- und Ag-Nanostrukturen in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie (SERS). Sowohl freie als auch substratgestützte AAO-Templates wurden für die elektrochemische Abscheidung von Gold- und Silber-Nanodrähten eingesetzt. Zusätzlich zum quasi-eindimensionalen (1D) Wachstum von Gold und Silber in den Poren konnte die Morphologie der Au- und Ag-Nanodrähte durch die Modifizierung der elektrochemischen Abscheidebedingungen kontrolliert werden. Dadurch konnte ein Übergang von eindimensionaler zu mehrdimensionaler Architektur der Nanodrähte erreicht werden, einschließlich der Ausformung von Spitzen und der Bildung von Verzweigungen. Mit diesen komplexen Au- und Ag-Nanostrukturen konnten Raman-Bänder von Rhodamin 6G um Faktoren bis zu 10<sup>9</sup> und 10<sup>12</sup> verstärkt werden. Speziell die Lücken zwischen den einzelnen Zweigen, bzw. die Spitzen der Nanodrähte, wirken als sogenannte „Hot Spots“. Die starke Konzentration der Hot Spots an der Oberfläche führt zu den gigantisch hohen Verstärkungsfaktoren.

Die substratgestützten Template können für die Herstellung von geordneten Nanostrukturen verschiedenster Funktionsmaterialien eingesetzt werden. Monolithische Metallnanostrukturen lassen sich wie oben angesprochen auf einfache Weise in verschiedenen Dimensionen und Morphologien erzeugen. Nanoheterostrukturen, in Form von segmentierten Multischichten aus verschiedenen Metallen können weitere interessante Funktionalitäten bieten. Multisegmente, z.B. aus abwechselnd ferromagnetischen und nichtmagnetischen Metallen in Form von Nanodrähten, weisen einen extrem großen Magnetowiderstand auf und wurden als Nanosensoren vorgeschlagen [Hurst et al. 2006, Chem. Int. Ed. 45, 2672]. Die Funktionalität der EMNS kann durch das Hinzufügen weiterer Substanzen mit bestimmten Funktionalitäten erweitert werden. Durch die Kopplung der Eigenschaften im Nanokomposit können neue Funktionalitäten erzielt, bzw. die Eigenschaften durch plasmonische Effekte in eine nützliche Richtung gesteuert werden. Solche Nanokomposite ermöglichen, z.B. in Kombination mit nanostrukturiertem Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), eine Effizienzersteigerung in den Bereichen von Elektrokatalytik und Wasserspaltung [Lee et al. 2012, Nano Lett. 12, 5014; Mubeen et al. 2013, Nat. Nanotechnol. 8, 247]. Diese Strukturen können ebenfalls durch elektrochemische Abscheidung, elektrophoretisch und/oder aus Elektrolyten mit Hilfe der Templatfilme hergestellt werden. Der Schwerpunkt zukünftiger Arbeiten soll daher auf der Untersuchung und der Entwicklung von Verfahren zur Herstellung und Anwendung solcher komplexen Strukturen liegen.



## Liste weiterer Publikationen mit eigener Beteiligung:

- M. Es-Souni and **S. Habouti**, Ordered Nanomaterials Thin Films via Supported Anodized Alumina Templates, *Frontiers in MATERIALS Thin Solid Films*, 2014, accepted.
- **S. Habouti**, C. Kunstmann-Olsen, J.D. Hoyland, H.-G. Rubahn and M. Es-Souni, In situ ZnO-PVA nanocomposite coated microfluidic chips for biosensing, *Applied Physics A*, 2014, 115, 645.
- Mani, H. Sakeek, **S. Habouti**, M. Dietze, and M. Es-Souni, *Macro-meso-porous TiO<sub>2</sub>, ZnO and ZnO-TiO<sub>2</sub>- composite thick films. Properties and application to photocatalysis*, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, 2, 379.
- F. I. Dar, **S. Habouti**, R. Minch, M. Dietze, and M. Es-Souni, *Morphology control of 1D noble metal nano/heterostructures towards multi- functionality*, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22 (17), 8671.
- A. Lahmar, K. Zhao, **S. Habouti**, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni *Off-stoichiometry effects on BiFeO<sub>3</sub> thin films*, *Solid State Ion.*, 2011, 202 (1), 1.
- M. Es-Souni, Ma. Es-Souni, **S. Habouti**, N. Pfeiffer, A. Lahmar, M. Dietze, and C-H. Solterbeck, *Brookite Formation in TiO<sub>2</sub> - Ag Nanocomposites and Visible-light-Induced Templated Growth of Ag Nanostructures in TiO<sub>2</sub>*, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 377.
- A. Lahmar, **S. Habouti**, C-H. Solterbeck, M. Dietze, and M. Es-Souni, *Multiferroic properties of Bi<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> thin film*, *J. Appl. Phys.*, 2010, 107, 024104
- **S. Habouti**, A. Lahmar, M. Dietze, C. Solterbeck, V. Zaporozhchenko, and M. Es-Souni, *Substrate heterostructure effects on interface composition, microstructure development and functional properties of PZT thin films*, *Acta Materialia*, 2009, 57 (7), 2328.

- A. Lahmar, **S. Habouti**, C-H. Solterbeck, M. Es-Souni, and B. Elouadi, *Correlation between structure, dielectric, and ferroelectric properties in BiFeO<sub>3</sub>-LaMnO<sub>3</sub> solid solution thin films*, **J. Appl. Phys.**, 2009, 105, 014111.
- A. Lahmar, **S. Habouti**, M. Dietze, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni *Effects of rare earth manganites on structural, ferroelectric, and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films*, **Appl. Phys. Lett.**, 2009, 94, 012903.
- G. Kartopu, **S. Habouti**, and M. Es-Souni, *Synthesis of palladium nanowire arrays with controlled diameter and length*, **Materials Chemistry Physics**, 2008, 107, 226.
- M. Es-Souni, G. Kartopu, **S. Habouti**, A. Piorra, Ma. Es-Souni, C.-H. Solterbeck, and H. Fischer Brandies, *Processing and thin film formation of TiO<sub>2</sub>-Pt-nanocomposites*, **physica status solidi (a)**, 2008, 205, 305.
- G. Kartopu, A. Lahmar, **S. Habouti**, C.-H. Solterbeck, B. Elouadi, and M. Es-Souni, *Observation of structural transitions and Jahn–Teller distortion in LaMnO<sub>3</sub> -doped BiFeO<sub>3</sub> thin films*, **Appl. Phys. Lett.**, 2008, 92, 151910.
- **S. Habouti**, C.-H. Solterbeck, V. Zaporojtchenko, and M. Es-Souni, *On PbTiO<sub>3</sub>-(111)-Pt Interfacial Layers and their X-ray Photoelectron Spectroscopy Signature*, **J. Appl. Phys.**, 2008, 104, 104101.
- **S. Habouti**, R. K. Shiva, C.-H. Solterbeck, V. Zaporojtchenko, and M. Es-Souni, *La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> buffer layer effects on microstructure, leakage current, polarization, and magnetic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films*, **J. Appl. Phys.**, 2007, 102, 044113
- **S. Habouti**, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, *UV Assisted Pyrolysis of Solution Deposited BiFeO<sub>3</sub> Multiferroic Thin Films. Effect on Microstructure and Functional Properties*, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, 2007, 42 (3), 257.
- S. R. Kumar, **S. Habouti**, V. Zaporojtchenko, and M. Es-Souni, *Control of Microstructure and functional properties of PZT thin films via UV assisted pyrolysis*, **Journal of Sol-Gel Science & Technology**, 2007, 42 (3), 309.

- **S. Habouti**, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, *LaMnO<sub>3</sub> effects on the ferroelectric and magnetic properties of chemical solution deposited BiFeO<sub>3</sub> thin films*, *J. Appl. Phys.*, 2007, 102, 074107.
- **S. Habouti**, C.-H. Solterbeck, and M. Es-Souni, *Surface scanning probe microscopy investigation of solution deposited BiFeO<sub>3</sub> thin films*, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 262903.





## **Allgemeine Erklärung**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Arbeit nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist und keine anderen Quellen und Hilfsmittel außer den angegebenen, genutzt wurden.

Die Arbeit, oder Teile der Arbeit, wurden bisher an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Teile der Arbeit wurden als Publikationen mit eigener Beteiligung veröffentlicht.

Zudem ist die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Die Kapitel 4, 5, 6 und 7 in dieser Dissertation sind originale Forschungsartikel in denen ich als Erstautor verantwortlich für Planung, Durchführung und Auswertung der experimentellen Arbeiten sowie für Ausarbeitung des Textentwurfs für jeden Artikel war. Ein Teil des Kapitels 3 ist als eingeladene Review-Artikel Akzeptiert. Alle diese Artikel sind in "Peer-Review" Zeitschriften veröffentlicht. Für die Verwendungen der durch Urheberrecht geschützten Materialien wurden schriftlichen Erlaubnissen von Verlegern geholt. Der Kandidat arbeitete an der Fachhochschule Kiel unter die Leitung von Prof. Dr. Mohammed Es-Souni.

Kiel, den

Salah Habouti



## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Mohammed Es-Souni bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat im Institut für Werkstoff- und Oberflächentechnologie der Fachhochschule Kiel zu forschen. Des Weiteren möchte ich mich für die Betreuung und die stets für mich offene Tür, sowie für die kompetenten Diskussionen bedanken.

Mein bester Dank gilt Herrn Prof. Franz Faupel für die Betreuung und für die Übernahme als Doktorand in seiner Arbeitsgruppe.

Besonderer Dank an Herrn Prof. Stefan Mátéfi-Tempfli und Frau Dr. Mária Mátéfi-Tempfli für die gute und fruchtbare Zusammenarbeit.

Ich möchte allen Kollegen des Instituts für Werkstoff- und Oberflächentechnologie der Fachhochschule Kiel für das tolle Arbeitsklima, für die fachlichen Diskussionen und für die Unterstützung danken.

Bei Claus-Henning Solterbeck möchte ich mich für die Modellrechnungen und für die gute Zusammenarbeit herzlich bedanken.

Vielen Dank an meinen Freund Dr. Klaus Krug für geduldiges Korrekturlesen.

Anschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meinen Geschwistern danke ich für den uneingeschränkten Rückhalt.

Ganz großer Dank geht an meine Frau Siham und unsere beiden Töchtern Ranya und Doha, für ihre verständnisvolle und geduldige Unterstützung und die Kraft, die sie mir dadurch gaben.

Dieser Arbeit widme ich meinen Eltern, die mir das Studium, sowohl in Marokko als auch in Deutschland, ermöglicht haben. Danke!

Salah Habouti

Kiel,

2014