
Transparente leitfähige Elektrodenstrukturen aus Nanomaterialien

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Hans-Christoph Schwarz

geboren am 20.06.1985 in Hannover

2015

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens

Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz

Tag der Promotion: 10.09.2015

Kurzzusammenfassung

Die Erforschung und Entwicklung neuer Substanzen zur Nutzung als transparente und elektrisch leitfähige Elektrodenmaterialien hat zuletzt stark an Bedeutung gewonnen, insbesondere durch die zunehmende Verbreitung mobiler Endgeräte mit berührungsempfindlichen Bildschirmen. Das hierfür am häufigsten genutzte Material ist Indiumzinnoxid (ITO), welches einen hohen Anteil an Indium enthält. Derzeit wird an Materialien geforscht, die nur wenig oder kein Indium enthalten, weil die Produktion dieses Metalls stark von der Herstellung anderer Metalle wie Zink und Blei abhängt. Die Sprödigkeit von ITO erschwert zudem die Nutzung auf flexiblen Substraten. Gebogene oder flexible Bildschirme lassen sich damit kaum herstellen.

Diese Dissertation befasst sich mit Substanzen, die alternativ zu ITO in transparenten leitfähigen Elektroden eingesetzt werden können. Untersucht wurde, ob sich Zinkoxid als transparentes Elektrodenmaterial eignet und ob aus Zinkoxid mikrostrukturierte Drucksensoren hergestellt werden können. Über ein dreistufiges Verfahren ließen sich Schichten aus Zinkoxid erhalten. Dieses beinhaltete einen Schritt zur Ausbringung von Saatkeimen und zwei aufeinanderfolgende Wachstumsschritte im chemischen Bad. Durch die Zugabe eines Additivs, dem Polysaccharid Chondroitin-6-sulfat, konnte ein verbessertes Zusammenwachsen der Kristalle innerhalb der Schicht erreicht werden. Dotierende Salze, eingebracht während bestimmter Prozessschritte, sollten die Leitfähigkeit steigern. Neben diesen Experimenten wurden auch erfolgreich Versuche zur Erzeugung strukturierter Schichten aus nanoskopischen Zinkoxidkristallen mit Hilfe von mikrostrukturierten Substraten durchgeführt.

Die Erprobung von Kohlenstoffnanoröhren als transparentes Elektrodenmaterial stellte einen weiteren Schwerpunkt der Dissertation dar. Durch Nutzung stabiler wässriger Dispersionen dieser Nanoröhren konnten mittels Sprühbeschichtungsverfahren homogene Schichten erzeugt werden. Diese wurden hinsichtlich ihrer Transparenz und elektrischen Leitfähigkeit charakterisiert. Über die Kombination mit anderen Nanomaterialien ließen sich die Eigenschaften der Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren verbessern. Eine gesteigerte Haftung auf dem jeweilig genutzten Substrat wurde durch eine Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln erzielt. Erhöhte Leitfähigkeitswerte der Schichten konnten durch das Aufbringen einer Lage aus Graphenoxid beobachtet werden. Aufgetragen wurde diese Deckschicht ebenfalls über ein Sprühbeschichtungsverfahren, nachdem zuvor stabile wässrige Dispersionen aus Graphenoxid hergestellt worden waren. Mit Hilfe von Schablonen konnten auf diesem Wege mittels eines automatisierten Sprühbeschichtungsprozesses Strukturen aus leitfähigen Kohlenstoffnanoröhren mit verbesserter Haftung und erhöhter Leitfähigkeit produziert werden. Wegen der niedrigen Temperaturen, die dieses hier entwickelte Verfahren benötigt, war sowohl die Beschichtung von Glas als auch von empfindlichen flexiblen Polymeren, beispielsweise Polycarbonat, möglich.

Stichworte: Nanomaterialien, Zinkoxid, Kohlenstoffnanoröhren, elektrische Leitfähigkeit, Transparenz, Sprühbeschichtung, Chemische Badabscheidung

Abstract

The research and development on new materials for the use as transparent and conductive electrodes recently gained in importance due to the wide distribution of mobile electronic devices with touch-sensitive displays. For this purpose the most commonly used substance is indium tin oxide (ITO). Currently, research is carried out on materials containing little or no indium, because the production of this metal is highly dependent on the manufacturing process of other metals such as zinc and lead. Due to its brittleness ITO is difficult to apply on flexible substrates, making the production of curved and flexible screens almost impossible.

This thesis deals with substances that can find use in transparent conductive electrodes. The use of zinc oxide as a transparent electrode material, but also for use in microstructured pressure sensors was investigated. Films of zinc oxide were manufactured via a three step process. This route consisted of a seeding step and two consecutive growing steps in a chemical bath. To improve the coalescence of the film and the conductivity, the polysaccharide chondroitin-6-sulfate was added. Various doping agents were added during certain steps of growth in order to improve the conductivity. In addition to these experiments, the generation of structured layers of nanoscopic zinc oxide was tested successfully by using microstructured substrates.

Another focus of this thesis was the utilization of carbon nanotubes as a transparent electrode material. By using stable aqueous dispersions of these nanotubes, homogenous layers could be manufactured by spray-coating. These layers were characterized with regard to their transparency and electrical conductivity. The properties of the layers of carbon nanotubes could be improved by the combination with other nanomaterials. By using a primer of zinc oxide nanoparticles increased adhesion to the different substrates used was achieved, which was apparent from wipe tests and mechanical abrasion tests. Increased conductivity values of the coatings could be observed by applying an additional layer of graphene oxide. This was also performed via a spray-coating process, for which stable aqueous dispersions of graphene oxide had been prepared. By using templates, patterns of conducting carbon nanotubes with an improved adhesion and increased conductivity were generated with the help of an automated spray-coating process. Due to the low temperatures required for this process, both the coating of glass but also of sensitive flexible polymers such as polycarbonate was possible.

Keywords: nanomaterials, zinc oxide, carbon nanotubes, electrical conductivity, transparency, spray-coating, chemical bath deposition

Danksagung

Einen besonderen Dank möchte ich Professor Dr. Peter Behrens aussprechen für die Betreuung meiner Arbeit und die Aufnahme in seinen Arbeitskreis. Insbesondere die Beschäftigung mit technisch geprägten Aufgabenfeldern und Fragestellungen hat mir immer viel Freude bereitet.

Herrn Professor Dr. Franz Renz danke ich für die Übernahme des Korreferats und die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission. Zudem möchte ich Herrn Professor Dr. Detlef Bahnmann danken, der sich als dritter Prüfer zur Verfügung stellte.

Professor Dr. Lutz Rissing und seinem Mitarbeiter Johannes Rittinger danke ich für die Zusammenarbeit bei der Herstellung der mikrostrukturierten Zinkoxidfilme.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes CarboFilm der Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT) gedankt. Auch danke ich Dr. Stefanie Eiden und Dr. Bibin T. Anto für die Zusammenarbeit in diesem Projekt.

Der gesamten Arbeitsgruppe Behrens und auch inzwischen ehemaligen Mitgliedern danke ich herzlich für eine Zeit voller Kollegialität und dafür, dass man eine Menge Spaß zusammen haben konnte. Insbesondere Christian Schröder und Florian Waltz haben dafür gesorgt, dass die Grenze zwischen Arbeit und Vergnügen nicht immer klar zu erkennen war. Für das Anfertigen von REM-Aufnahmen möchte ich auch Imke Bremer, Katharina Nolte, Maria Schweinefuß, Sergej Springer, Florian Waltz und Gesa Zahn danken. Darüber hinaus sei den guten Geistern des Instituts gedankt, als da wären Merle Feld, Birgit Förster und die Belegschaft der Institutswerkstatt.

Meinen Praktikanten und Hiwis möchte ich für die Arbeiten danken, die sie für mich erledigt haben. Vor allem Kim Kreisköther und Niklas Burbliès haben mich eine lange Zeit begleitet und es war immer eine Freude mit ihnen zu arbeiten.

Für die konstruktive Kritik und Korrekturen an dieser Arbeit möchte ich Hendrik Fullriede, Andreas Schaate, Christian Schröder und Gesa Zahn danken.

Meiner Familie und besonders meiner Frau Insa danke ich für die Unterstützung und für die Motivationshilfen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	viii
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	5
2.1 Transparente leitfähige Schichten.....	5
2.2 Chemische Badabscheidung	8
2.3 Zinkoxid als transparentes Elektrodenmaterial.....	14
2.4 Kohlenstoffnanomaterialien	24
2.4.1 Kohlenstoffnanoröhren	25
2.4.2 Graphen und Graphenoxid.....	40
3 Methoden und Materialien	47
3.1 Präparation verschiedener Zinkoxidmorphologien	47
3.1.1 Synthese von Zinkoxidnanopartikeln.....	47
3.1.2 Chemische Badabscheidung von Zinkoxidfilmen.....	49
3.1.3 Mikrostrukturierung von Zinkoxidnanomaterialien.....	51
3.2 Präparation von Kohlenstoffnanoröhren als transparentes Elektrodenmaterial.....	52
3.2.1 Herstellung stabiler Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhren.....	52
3.2.2 Aufbringung von Kohlenstoffnanoröhren auf verschiedene Substrate	52
3.3 Synthese von Graphitoxid.....	53
3.4 Sequentieller Aufbau transparenter leitfähiger Schichten	54
3.4.1 Nanopartikelgrundierung und Aufbringung der leitenden Schicht	54
3.4.2 Dotierung mit Graphenoxid.....	54
3.4.3 Strukturierung	55
3.5 Charakterisierungsmethoden.....	57
3.5.1 Röntgen-Diffraktometrie	57
3.5.2 Dynamische Lichtstreuung.....	58
3.5.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden.....	58
3.5.4 Konfokalmikroskopie.....	59
3.5.5 Spektroskopische Methoden und Transmissionsmessungen	61
3.5.6 Bleistifhärteprüfung.....	62

	3.5.7	Kontaktwinkelmessungen.....	62
	3.5.8	Elektrische Charakterisierung	63
4		Ergebnisse und Diskussion	65
	4.1	Dotierung von Zinkoxidnanopartikeln	65
	4.2	Zinkoxidnanopartikel als Saatkristalle.....	72
	4.3	Einfluss von Polysacchariden auf das Wachstum und die elektrischen Eigenschaften von Zinkoxidschichten.....	79
	4.4	Dotierungsversuche an dünnen Zinkoxidschichten	88
	4.5	Mikrostrukturierung von Zinkoxidschichten.....	96
	4.6	Herstellung und Charakterisierung von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren.....	109
	4.7	Präparation von Schichten aus kombinierten Lagen von Zinkoxid und Kohlenstoffnanomaterialien	116
5		Fazit und Ausblick.....	135
6		Literaturverzeichnis.....	141
7		Anhang	157
	7.1	Konfokalmikroskopische Aufnahmen	157
	7.2	Transmissionsmessungen.....	157
	7.3	Kontaktwinkelmessungen	158
	7.4	Fotografische Aufnahmen	158
	7.5	Veröffentlichungen	161
	7.6	Lebenslauf	163

Abkürzungsverzeichnis

ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid
AZO	Aluminium-dotiertes Zinkoxid
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
C6S	Chondroitin-6-sulfat
CBD	chemical bath deposition
CCG	chemically converted graphene
CIGS	copper indium gallium selenide
CNT	carbon nanotube
CVD	chemical vapor deposition
d	Schichtdicke
DEG	Diethylenglycol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DWNT	double wall nanotube
FOM	figure of merit
FTO	Fluor-dotiertes Zinnoxid
FWHM	Halbwertsbreite
GO	Graphitoxid
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
GZO	Gallium-dotiertes Zinkoxid
HMTA	Hexamethylentetramin
HYA	Hyaluronsäure
IMPT	Institut für Mikroproduktionstechnik
Inno.CNT	Innovationsallianz Carbon Nanotubes
ITO	Indiumzinnoxid
LPE	liquid phase exfoliation
m%	Massenprozent
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MWNT	multi wall nanotube
NaHy	Natriumhyaluronat
OLED	Organische Leuchtdiode
PECVD	plasma enhanced chemical vapor deposition
R	Widerstand

REM	Rasterelektronenmikroskop
rGO	reduziertes Graphitoxid
R_s	Flächenwiderstand
SAM	self-assembled monolayer
SC	Natriumcholat
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SDS	Natriumlaurylsulfat
SWNT	single wall nanotube
TCO	transparent conductive oxide
TEA	Triethylamin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TTIP	Titan(IV)-tetrakispropoxid
XRD	Röntgen-Diffraktometrie

1 Einleitung

Seit etwa 10 Jahren befindet sich die technologische Welt in einem Umbruch. Mit der Zunahme der tragbaren Tablet-Computer und insbesondere der Smartphones ist es möglich geworden, ortsungebunden und zu jeder Zeit über das Internet auf eine nahezu unbegrenzte Menge an Informationen zuzugreifen. Ein Indikator für die Verbreitung dieser technologischen Revolution ist die Anzahl an weltweit verkauften Smartphones. Seit dem Jahr 2007 stieg die Anzahl an verkauften Geräten von jährlich 122 Millionen um das zehnfache auf einen Wert von 1.244 Milliarden Stück im Jahr 2014.¹ Möglich gemacht hat diese technologische Entwicklung zum einen die Miniaturisierung der elektronischen Bauteile, zum anderen aber maßgeblich die Erfindung und technische Weiterentwicklung von berührungsempfindlichen Flachbildschirmen. Durch diese ist die Verwendung eines zusätzlichen Eingabegerätes nicht mehr zwingend notwendig, wodurch eine drastische Verkleinerung der Geräte ermöglicht wurde. Mit der Etablierung gebogener und flexibler Bildschirme soll die Mobilität der Geräte zukünftig weiter erhöht werden, um sie so noch stärker in den Alltag der Menschen zu integrieren. Zur Herstellung eines Flachbildschirms wird stets ein Material benötigt, welches elektrischen Strom leiten kann, um die elektronischen Bauteile des Displays zu kontaktieren. Außerdem muss es transparent für das emittierte Licht sein. Das für diesen Einsatzzweck heutzutage fast ausschließlich genutzte Material ist das Mischoxid Indiumzinnoxid (*indium tin oxide*, ITO), welches zu 90 % aus Indium(III)-oxid und zu 10 % aus Zinn(IV)-oxid besteht. Es zeigt bei einer sehr hohen Transparenz eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit und wird nicht nur für die Herstellung von Displays genutzt, sondern findet auch Einsatz in Solarzellen oder als funktionelle Beschichtung auf Fensterglas.² Der große Nachteil von ITO ist, dass es sich um ein keramisches Material handelt und damit nur bedingt biegsam ist. Schon eine geringe Krümmung eines dünnen ITO-Films führt zu einer starken Rissbildung.³ Ein Einsatz dieses Materials in flexiblen Geräten ist folglich nur sehr eingeschränkt möglich. Zudem stellen der aufwendige Fertigungsprozess und vor allem der hohe Rohstoffpreis des Indiums weitere Nachteile dieses Materials dar.⁴ Da sich ein Großteil der momentan bekannten Vorräte von Indium in China befindet, ist nicht auszuschließen, dass durch verschiedene geopolitische Entwicklungen zukünftig mit einem drastischen Preisanstieg von Indium zu rechnen ist.⁵ Daher ist das Bestreben groß, in möglichst vielen Anwendungsfeldern Materialien zu nutzen, die zum einen eine höhere Flexibilität als dünne Schichten aus ITO zeigen und zudem kein Indium oder aber deutlich geringere

Mengen dieses Metalls beinhalten. Eine mögliche Alternative zu ITO stellt die Verwendung dünner Schichten von Zinkoxid dar.⁶ Wie ITO ist dieses Material aber sehr brüchig und eignet sich daher nur eingeschränkt für die Nutzung in flexiblen Gerätekomponenten. Die Rohstoffkosten sind jedoch im Vergleich zu indiumhaltigen Materialien erheblich geringer. Zudem lassen sich dünne Schichten aus Zinkoxid in einem kostengünstigen chemischen Badprozess herstellen.⁷ Die Verwendung teurer gasphasenbasierter Abscheidungsprozesse, wie sie bei der Herstellung von ITO üblich sind, könnte so umgangen werden, wodurch eine zusätzliche Kostenverringerung erzielt werden kann.⁸ Ein Grund dafür, dass sich Zinkoxid noch nicht als Ersatz für ITO nutzen lässt, ist die zu geringe Leitfähigkeit des Materials. Durch gezielte Dotierung ist es zwar bereits möglich, die Leitfähigkeit dünner Schichten aus Zinkoxid deutlich zu verbessern, eine solche Dotierung lässt sich jedoch auch nur unter Verwendung teurer Vakuumabscheidungsverfahren erreichen.⁹ Ziel muss es daher sein, eine Methode zu entwickeln, die die Herstellung von dünnen Schichten aus dotiertem Zinkoxid bei niedrigen Prozesstemperaturen ermöglicht. In vorangegangenen Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass sich ein lösungsbasierter dreistufiger Herstellungsprozess gut eignet, um eine homogene Schicht aus Zinkoxid auf Substraten aus Glas bei niedrigen Temperaturen zu erzeugen. Dabei konnte durch Zugabe des Additivs Hyaluronsäure eine verbesserte Homogenität und Leitfähigkeit der Schicht erzielt werden.¹⁰ Durch weiterführende Arbeiten an diesem Herstellungsverfahren soll getestet werden, inwiefern sich die Qualität der Schichten durch Beeinflussung des Herstellungsverfahrens verbessern lässt. Schließlich soll durch die Zugabe geeigneter Metallsalze eine Dotierung der Schicht aus Zinkoxid erreicht werden, um so eine deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit zu erzielen.

Aufgrund seiner guten piezoelektrischen Eigenschaften eignet sich Zinkoxid nicht nur als transparentes Elektrodenmaterial, sondern kann auch in Bereichen eingesetzt werden, in denen Zinkoxidkristalle als Piezosensoren oder Piezoaktoren dienen können.¹¹ Durch gezielte Manipulation des Verfahrens zur Herstellung von dünnen Schichten aus Zinkoxid soll deshalb auch geprüft werden, ob Strukturen aus nanoskopischem Zinkoxid erzeugt werden können, die Einsatz in piezoelektronischen Anwendungen, z.B. als Drucksensor, finden könnten.

Neben den Untersuchungen zum Herstellungsverfahren für dünne Schichten aus Zinkoxid sollen im Rahmen dieser Arbeit Kohlenstoffnanomaterialien für den Einsatz als transparente leitfähige Stoffe getestet werden. Kohlenstoffnanoröhren zeigen je nach

Art und Gestalt hervorragende elektrische Leitfähigkeiten und sehr gute mechanische Eigenschaften. Durch die hohe elektrische Leitfähigkeit können sehr dünne Filme dieser Materialien hergestellt werden, die gleichermaßen den elektrischen Strom leiten und zudem transparent für durchscheinendes Licht sind.¹² Insbesondere durch die hohe Flexibilität der Kohlenstoffnanoröhren wird davon ausgegangen, dass es mit dieser Materialklasse möglich ist, Schichten zu erzeugen, die sowohl transparent und elektrisch leitfähig wie ITO sind, sich aber auch für die Auftragung auf flexiblen Substraten eignen.¹³ Da für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren keine seltenen Metalle benötigt werden, ist ihr Preis lediglich durch die Komplexität des Herstellungsverfahrens und nicht durch etwaige geopolitische Entwicklungen bestimmt.

Die seit dem Jahr 2009 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) finanziell geförderte Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT) hat sich zur Aufgabe gesetzt, mit Partnern aus Industrie und Forschung die Herstellungsprozesse von Kohlenstoffnanoröhren zu verbessern und deren Integration in verschiedene technische Anwendungsgebiete zu erreichen. Zusammen mit Industriepartnern der Bayer MaterialScience AG wurde am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover die Eignung von Kohlenstoffnanoröhren für die Herstellung transparenter leitfähiger Schichten erprobt. Dabei sollte insbesondere ein Verfahren entwickelt werden, welches die Produktion von Schichten bei niedrigen Temperaturen ermöglicht, um auch temperaturempfindliche Folien als Substrate nutzbar zu machen. Dabei besteht ein Teil der Aufgaben des Projekts darin, die Methoden für die Aufreinigung der Ausgangsmaterialien und die Herstellung stabiler Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhren zu verbessern. Zudem soll erforscht werden, ob es synergistische Effekte bei der Kombination verschiedener Nanomaterialien mit Kohlenstoffnanoröhren gibt. Neben der Erzeugung durchgehender Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren soll auch erprobt werden, inwieweit eine Strukturierung dieser Schichten ermöglicht werden kann. Zukünftig sollen so nicht nur transparente Flächenelektroden, sondern auch komplexe Schaltungen aus Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden, die nahezu transparent für durchscheinendes Licht sind.

2 Grundlagen

Dieses Kapitel bietet einen Überblick über das Themengebiet der dünnen Schichten aus transparenten leitfähigen Materialien. Dabei wird insbesondere auf die Eigenschaften von Schichten aus Zinkoxid und deren Herstellung bei niedrigen Temperaturen aus wässrigen Lösungen eingegangen. Außerdem wird die Verwendung von Kohlenstoffnanomaterialien als neuartiges transparentes Elektrodenmaterial für den Einsatz in technischen Anwendungen diskutiert.

2.1 Transparente leitfähige Schichten

Bereits im Jahr 1930 wurden transparente leitfähige Materialien kommerziell hergestellt, die ihren Einsatz in Fotodetektoren fanden. Dabei handelte es sich meistens um dünn aufgedampfte Metallschichten aus Gold, Silber oder Kupfer.¹⁴ Während und nach dem Zweiten Weltkrieg wurden dann erstmals dünne Schichten aus Halbleitern mit einer großen Bandlücke, wie Zinnoxid oder Indiumoxid verwendet.¹⁵ Kommerziell angewendet wurden diese jedoch erst zu Beginn der 1970er Jahre.^{14,16} Dabei fanden die Materialien Einsatz in verschiedenen Bereichen, beispielsweise als Antireflexions-schichten auf Glas, in heizbaren Fensterscheiben oder für die Nutzung in elektrochromen Beschichtungen.^{17,18}

Ohne die Entwicklung der transparenten leitfähigen Oxide (*transparent conductive oxide*, TCO) wäre der heutige Entwicklungsstand der Computer- und Unterhaltungsindustrie nicht denkbar, denn sie ermöglichten erst die in Bildschirmen eingesetzte Flüssigkristalltechnologie¹⁹ und die damit verbundene Miniaturisierung und Gewichtsreduktion von elektronischen Anzeigen. Indiumzinnoxid (*indium tin oxide*, ITO), ein Mischoxid aus 90 % Indium(III)-oxid und 10 % Zinn(IV)-oxid, hat sich dabei als eines der leistungsfähigsten transparenten leitfähigen Materialien herausgestellt. Es findet heutzutage Einsatz in vielen optoelektronischen Geräten, wie Flüssigkristallbildschirmen,²⁰ organischen Solarzellen,^{21,22} Touchscreens²³ oder auch organischen Leuchtdioden (OLEDs).²⁴ Durch den Anstieg der Nutzung von tragbaren elektronischen Geräten wie Laptops oder Smartphones tritt die Entwicklung von gebogenen oder flexiblen Bildschirmen und Bedienelementen immer stärker in den Fokus der Gerätehersteller, um die Miniaturisierung und dadurch die Mobilität dieser Geräte noch weiter zu erhöhen. Ein Problem bei der Entwicklung solcher flexiblen Bildschirme stellt dabei die leichte

Brüchigkeit von ITO dar, wenn es als dünne Schicht auf ein flexibles Substrat wie beispielsweise eine Folie aufgetragen werden soll.²⁵ Da es sich bei ITO um ein keramisches Material handelt, treten Brüche oder Rissbildungen schon bei niedrigen Verformungswerten von unter 3 % auf,²⁶ was die Verarbeitung auf einem biegsamen Untergrund deutlich erschwert.

Die Kosten zur Herstellung von transparenten leitfähigen Schichten sind relativ hoch und beeinflussen dadurch auch die Gesamtkosten des Gerätes, in welchem sie eingesetzt werden sollen. Ursächlich für diesen hohen Preis ist neben der komplizierten Herstellung der hohe Anteil von Indium in diesen Materialien. In einer ITO-Schicht mit bestmöglichen optoelektrischen Eigenschaften beträgt der Massenanteil von Indium nahezu 75 %. Die Hälfte des weltweit geförderten Indiums wird zurzeit für die Produktion von ITO verwendet, wobei sich der Indiumverbrauch, beispielsweise in den USA, im Zeitraum von 1979 bis 2009 auf einen Wert von 120 t pro Jahr versechsfacht hat. Der bei weitem größte Produzent von Indium ist China mit einer Fördermenge von 300 t im Jahr 2009 bei einem Weltmarktanteil von 51 %.⁵ Dabei fällt Indium nur in sehr kleinen Mengen als Nebenprodukt bei der Gewinnung von anderen Metallen wie beispielsweise Zink an.² Dieser limitierte Zugang und der stetig wachsende Bedarf an transparenten leitfähigen Materialien hat zu einem steigenden und unter politischen Einflüssen stark schwankenden Preis für Indium geführt.⁵ Daher sind die Bemühungen groß in möglichst vielen Bereichen, in denen transparente leitfähige Schichten benötigt werden, den Anteil an indiumhaltigen Materialien zu reduzieren.

Als allgemeine Anforderungen für ein transparentes leitfähiges Schichtmaterial gelten eine gemittelte Transparenz von über 80 % im sichtbaren Bereich des Lichts und ein niedriger spezifischer Widerstand von weniger als $10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Transparente leitfähige Oxide (TCO) sollten dabei eine Ladungsträgerdichte von 10^{20}cm^{-3} oder höher und eine Bandlücke von mehr als 3 eV aufweisen.²⁷ Dabei unterscheiden sich je nach Anwendungsfeld auch die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Materials, wobei hier die Flächenwiderstände (s. Abschnitt 3.5.8) der jeweiligen Schichten bei einer Transparenz von 80 % verglichen werden, da diese einfacher zu bestimmen sind als die spezifischen Widerstände. Die Betrachtung der Flächenwiderstände erlaubt es zudem, Schichten miteinander zu vergleichen, die aus mehreren Lagen verschiedener Materialien bestehen und somit keinen einheitlichen spezifischen Widerstand aufweisen. Für den Einsatz in Touchscreens beispielsweise können Schichten mit relativ hohen Flächenwiderständen von 400–700 Ω/sq eingesetzt werden. Für den Einsatz in anorganischen Leuchtmitteln oder in OLEDs bedarf es deutlich geringerer Flächenwiderstände

von etwa $20 \Omega/\text{sq}$. Im Anwendungsfeld als Elektrodenmaterial für Solarzellen oder transparente Heizungen benötigt man je nach Anforderung Flächenwiderstände zwischen $8\text{--}80 \Omega/\text{sq}$.²⁸ Abhängig von der Herstellungsmethode können solche Werte mit dünnen Schichten aus reinem ITO erzielt werden, wobei eine weitere Erniedrigung des Flächenwiderstandes beobachtet werden kann, wenn zwischen zwei ITO-Schichten eine dünne Lage aus reinem Silber aufgebracht wird. Dadurch lassen sich Flächenwiderstände von unter $4 \Omega/\text{sq}$ erreichen.^{9,29,30}

Die Herstellung von ITO ist über mehrere Methoden möglich. Dazu gehören die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD), verschiedene Sputtermethoden wie Magnetonsputtern oder Hochfrequenzsputtern, Molekularstrahlepitaxie, Laserverdampfung, Siebdruck oder Sol-Gel-Verfahren.^{4,31-35} Bei allen Methoden handelt es sich entweder um Verfahren, die ein Hochvakuum benötigen oder im Fall der Sol-Gel-Verfahren eine thermische Nachbehandlung bei hohen Temperaturen erfordern. Insbesondere für die Produktion flexibler Displays werden jedoch mildere Bedingungen benötigt, um beispielsweise eine Herstellung nach dem Rolle-zu-Rolle-Verfahren zu ermöglichen.³⁶ Alternative Herstellungsarten bei denen ITO-Schichten aus Lösungen bei moderaten Temperaturen hergestellt werden können, ermöglichen momentan nur Schichten mit verhältnismäßig hohen Flächenwiderständen von $500 \Omega/\text{sq}$.^{4,36,37}

Neben ITO gibt es noch weitere Verbindungen, die Einsatz als transparentes leitfähiges Schichtmaterial finden können. Darunter sind insbesondere die n-dotierten binären Metalloxide der Metalle Zinn und Zink zu erwähnen, die Anwendung in Bereichen mit weniger hohen Anforderungen an die optoelektrische Leistungsfähigkeit finden. Zinnoxid lässt sich mit Antimon ($\text{SnO}_2\text{:Sb}$; ATO) oder mit Fluor ($\text{SnO}_2\text{:F}$; FTO) dotieren, wodurch Flächenwiderstände von $15 \Omega/\text{sq}$ (FTO) erreicht werden.³⁸ Durch die Dotierung von Zinkoxid mit Aluminium (ZnO:Al ; AZO) oder Gallium (ZnO:Ga ; GZO) können Schichten hergestellt werden, die einen Flächenwiderstand von $9 \Omega/\text{sq}$ (GZO) bei einer Transparenz von über 80 % aufweisen.³⁹ Auch durch die Nutzung von mit Indium dotierten Cadmiumoxid (CdO:In) lassen sich Schichten mit niedrigen Flächenwiderständen erhalten, jedoch finden diese aufgrund der hohen Toxizität von Cadmium kaum praktische Anwendung.²⁷

Die Materialien, die kein Indium oder nur sehr geringe Mengen davon für die Produktion benötigen, sind eine kostengünstigere Alternative zu den herkömmlichen ITO-Schichten mit hohem Indiumgehalt. Die Herstellung geschieht jedoch ebenfalls über technisch aufwendige Gasphasenprozesse oder Sputterverfahren, sodass auch hier die

Kosten relativ hoch sind und eine Beschichtung von flexiblen Materialien schwer möglich ist.^{40–42}

Neben den binären Metalloxiden wurden auch ternäre Oxide wie beispielsweise Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , MgIn_2O_4 oder $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ zur Anwendung als transparentes Elektrodenmaterial erforscht.^{27,43} Jedoch fanden diese kaum Anwendung, da sich die Zusammensetzung bei einem Dreikomponentensystem in der Herstellung nur schwer steuern lässt. Zudem konnten diese Verbindungen nicht erfolgreich dotiert werden, um die Leitfähigkeit weiter zu erhöhen.²⁷

Mit Aluminium oder Gallium dotiertes Zinkoxid (AZO, GZO) zeigt von den vorgestellten Materialien das größte Potenzial, um langfristig als Ersatzmaterial für ITO zu dienen. Neben den guten optoelektrischen Eigenschaften und der geringen Toxizität ist das Material durch niedrigere Rohstoffkosten deutlich günstiger herzustellen als ITO.^{44,45} Eine weitere Verringerung der Kosten und die Möglichkeit der Aufbringung auf Folien könnte durch eine Abscheidung von dotierten Zinkoxidschichten bei niedrigen Temperaturen direkt aus Lösungen erreicht werden.

Die Anwendung von Kohlenstoffnanomaterialien wie Kohlenstoffnanoröhren oder Graphen als neuartige transparente Elektrodenmaterialien stehen momentan im Fokus der Forschung.⁴ In Kapitel 2.4 werden sie hinsichtlich dieses Anwendungsgebietes näher vorgestellt.

2.2 Chemische Badabscheidung

Mit Hilfe der chemischen Badabscheidung (*chemical bath deposition*, CBD) lassen sich auf einfache Weise dünne Filme aus Halbleitern bei niedrigen Temperaturen von unter 100°C herstellen. Der Begriff der chemischen Badabscheidung wird verwendet, wenn eine Technik genutzt wird, bei der eine durchgängige Beschichtung einer Oberfläche durch ein einmaliges Eintauchen in eine Lösung erreicht wird. Die Ausbildung der Beschichtung geschieht dabei durch eine kinetisch kontrollierte Reaktion, bei der sich der Oxidationsgrad der eingesetzten Metallsalze nicht ändert. Sollten Änderungen in der Oxidationsstufe der Metallsalze erfolgen, so finden diese Änderungen in der Badlösung statt und nicht bei der eigentlichen Abscheidung der Schicht.⁴⁶ Das CBD-Verfahren hat den Vorteil, dass es sich leicht skalieren lässt und damit auch die Beschichtung von großen Flächen ermöglicht. Die hergestellten Schichten sind meist polykristallin oder amorph. Es ist aber auch möglich, mit entsprechender Nachbehandlung Schichten aus

Einkristallen über das CBD-Verfahren herzustellen.⁴⁷ Die niedrige Temperatur bei der chemischen Badabscheidung ermöglicht die Verwendung von empfindlichen Substraten wie beispielsweise speziellen Folien, die für die hohen Temperaturen bei einer Gasphasenabscheidung nicht geeignet sind. Auch lassen sich bei der Abscheidung aus flüssigen Phasen, im Gegensatz zu Gasphasenprozessen, gebogene Substrate oder Oberflächen mit komplexen Geometrien beschichten. Hinzu kommt, dass für das CBD-Verfahren nur sehr geringe Kosten anfallen, da keine speziellen Vakuumapparaturen oder Verdampfungsanlagen benötigt werden. Jedoch lassen sich einige Parameter bei der Badabscheidung nicht so präzise regulieren wie bei Gasphasenprozessen. So ist bei einer Gasphasenabscheidung eine genauere Kontrolle über Zusammensetzung, Mikrostruktur und Wachstumsrate der Schicht möglich.⁴⁸ Ein weiterer Nachteil der Badabscheidung gegenüber den Abscheidungsverfahren aus der Gasphase ist die geringe Ausbeute des hergestellten Films in Bezug auf die eingesetzten Chemikalien. Nur etwa 2 % der eingesetzten Edukte in der Lösung werden für die Ausbildung des entsprechenden Films genutzt. Die restlichen Reagenzien scheiden sich meist als Film an den Wänden des Reaktionsgefäßes ab oder bilden kolloidale Partikel in der Lösung aus.⁴⁹

Erste Veröffentlichungen zur Abscheidung von dünnen Filmen aus wässrigen Lösungen stammen aus dem Jahr 1884. Darin wird über die Herstellung von Schichten aus Bleisulfid durch die Umsetzung von Bleisalzen mit Thioharnstoff bei leicht erhöhten Temperaturen berichtet.⁵⁰ Die meisten Erkenntnisse zur chemischen Badabscheidung wurden bei der Herstellung verschiedener Metallchalkogenide gewonnen.⁵¹ Insbesondere der Mechanismus bei der Abscheidung von Cadmiumsulfidfilmen wurde detailliert untersucht, da Cadmiumsulfid Einsatz als Puffermaterial bei sogenannten CIGS-Solarzellen (*copper indium gallium selenide*) findet.⁵² Der Aufbau einer solchen Solarzelle wird in Abbildung 1 veranschaulicht. Aufgrund der hohen Toxizität von Cadmiumsulfid wird momentan nach Alternativmaterialien für die Verwendung als Pufferschicht in CIGS-Solarzellen gesucht. Potentielle Ersatzmaterialien sind Zn(O,S) und In₂S₃, die bereits erfolgreich als Ersatz für Cadmiumsulfid eingesetzt werden, jedoch mit etwa 18 % zur Zeit nicht so hohe Wirkungsgrade ermöglichen wie klassische CIGS-Solarzellen mit Cadmiumsulfid, die einen Wirkungsgrad von bis zu 20 % erreichen. Es ist aber davon auszugehen, dass durch weitere Fortschritte in der Abscheidungstechnik und bei den Nachbehandlungsprozessen ein vollständiger Verzicht auf Cadmiumsulfid in Solarzellen bei gleichbleibendem Wirkungsgrad erreicht werden kann.^{53,54}

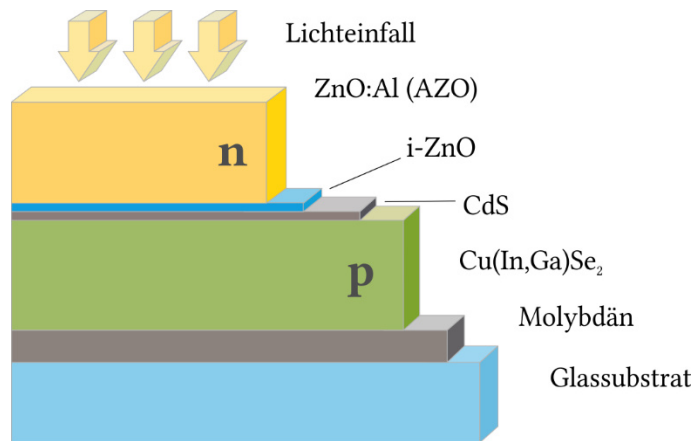


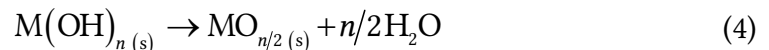
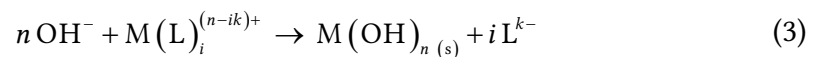
Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer CIGS-Solarzelle, bestehend aus einem Glassubstrat, einem Rückkontakt aus Molybdän und der p-dotierten Absorberschicht aus CIGS. Darauf folgt eine über CBD aufgetragene Pufferschicht aus Cadmiumsulfid, eine Schutzschicht aus undotiertem Zinkoxid und ein n-dotiertes Fenster aus AZO (nach⁵⁵).

Wie bereits erwähnt, zeigen sich bei der Abscheidung aus einem chemischen Bad einige unerwünschte Nebeneffekte, wie die Beschichtung der Wände des Reaktionsgefäßes und die Ausbildung kolloidaler Partikel in der Lösung. Dies hat einen hohen Materialverbrauch und eine geringe Ausbeute zur Folge. Es konnte gezeigt werden, dass durch Heizen des zu beschichtenden Substrats während der Reaktion eine Beschichtung der Gefäßwandungen vermieden werden kann. Auf die Ausbildung von kolloidalen Partikeln in der Lösung hat diese Änderung der Reaktionsführung jedoch nur einen geringen Einfluss.⁴⁹ Die Bildung einer homogenen und gut anhaftenden Schicht geschieht über eine heterogene Reaktion von Metallionen an der Substratoberfläche. Im Gegensatz dazu führen das Ausbilden von kolloidalen Partikeln aus der Lösung und eine anschließende Anlagerung dieser Partikel an das Substrat zu einer inhomogenen und schlecht anhaftenden Schicht.⁵⁶ Dabei haben viele Faktoren einen Einfluss auf die Entstehung und Größe der kolloidalen Partikel in der Lösung. Insbesondere die Temperatur der Lösung, die Konzentration der Reagenzien und die Löslichkeit des Präzipitats beeinflussen maßgeblich die Bildung dieser Partikel. Eine Temperaturerniedrigung kann beispielsweise zur Übersättigung einer Lösung führen. Wird bei einer übersättigten Lösung die untere Keimbildungskonzentration erreicht, beginnt das Wachstum von Nukleationskeimen. Dabei ist die Keimbildungsrate exponentiell vom Grad der Übersättigung abhängig. Wird die Konzentration für längere Zeit oberhalb der Keimbildungskonzentration gehalten, so entsteht eine hohe Zahl an Nukleationskeimen mit einer breiten Partikelgrößenverteilung zwischen etwa 10 und 100 nm. Diese Partikel lagern sich zu Agglomeraten zusammen und scheiden sich auf der Oberfläche des zu

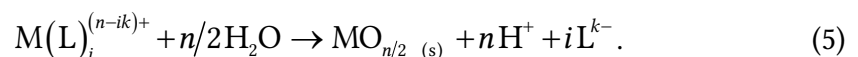
beschichtenden Substrats ab. Durch die unregelmäßige Zusammenlagerung verschieden großer Partikel unterscheiden sich diese Ablagerungen in ihren Eigenschaften deutlich von den polykristallinen Schichten, die direkt auf dem Substrat gewachsen sind. Deshalb ist es bei der chemischen Badabscheidung wichtig, die Ablagerung dieser Agglomerate auf der Schichtoberfläche nach Möglichkeit zu minimieren.^{51,56,57} Das ist allerdings in den meisten Fällen nicht oder nur schwer möglich, denn häufig begünstigen Reaktionsbedingungen, die ein optimales Schichtwachstum ermöglichen auch die Bildung von kolloidalen Partikeln in der Lösung.⁴⁸

Das Wachstum der kristallinen Filme wird durch mehrere Syntheseparameter maßgeblich beeinflusst. Dabei laufen bei der Herstellung von Schichten aus Metallchalkogeniden und aus Metalloxiden vergleichbare Prozesse ab, jedoch mit dem Unterschied, dass bei der Herstellung der Oxidfilme Wasser als Lieferant für Sauerstoffatome dient und keine gesonderte Chalkogenidquelle zugeführt werden muss. Das hat den Nachteil, dass bei der Herstellung von oxidischen Schichten ein wichtiger Syntheseparameter nicht direkt gesteuert werden kann. Bei der Erzeugung von nicht oxidischen Filmen kann hingegen durch die Verdünnung der Chalkogenidquelle die Reaktion gezielt beeinflusst und auf ein optimales Filmwachstum hingesteuert werden.⁴⁸

Das Wachstum von oxidischen Schichten wird im Wesentlichen durch die Gleichgewichte zwischen dem jeweiligen Metallkation M^{n+} , dem komplexbildenden Liganden L^{k-} und Wasser bestimmt. Mehrere Teilschritte können für ein solches Schichtwachstum formuliert werden. Dazu zählen die Gleichgewichte, die zwischen dem Ligand und Wasser ausgebildet werden und die Autoprotolyse von Wasser. Darüber hinaus die Verdrängung des Liganden und die Ausbildung des Oxids (Gleichungen 1-4).⁴⁶



Aus diesen Teilgleichungen lässt sich zusammenfassend folgende Gesamtgleichung formulieren:



Die Reaktion kann entscheidend durch die Wahl des Liganden und dessen Affinität zum Metallion beeinflusst werden. Dadurch bestimmt die Teilreaktion aus Gleichung 3 in

den meisten Fällen maßgeblich die Geschwindigkeit der Reaktion. Die hydrolytischen Reaktionen, die in den Gleichungen 3 und 4 angegeben sind, werden in manchen Fällen auch als erzwungene Hydrolyse bezeichnet, da nicht immer das Vorhandensein von Hydroxidionen in der Lösung nötig ist, sondern oft schon eine Temperaturerhöhung eine Deprotonierung der hydratisierten Metallsalzspezies induziert. Die Hydrolyse kann auch in sauren Lösungen ablaufen, sofern Metallkationen eingesetzt werden, die leicht zu hydrolisieren sind.^{46,48,58} Da bei der Herstellung von Oxidfilmen anders als bei der Synthese von Metallchalkogenidschichten die Synthese nicht über die Konzentration der Chalkogenidquelle beeinflusst werden kann, ist eine präzise Kontrolle über die Temperatur und den pH-Wert der Lösung nötig, um die Hydrolysevorgänge zu steuern und dadurch die Qualität der Oxidschicht zu steigern.

Die Wahl des Liganden und seine Konzentration in Bezug auf die Menge der Metallkationen bestimmt zusammen mit dem pH-Wert der Lösung die Menge an freien Metallkationen bei der Badabscheidung von Oxidschichten und damit den Grad der Übersättigung der Lösung. Damit die Oxidschicht wachsen kann, wird eine permanente Übersättigung der Lösung benötigt. Das Wachstum dieser Schicht endet, sobald in einem geschlossenen System die Löslichkeitsgrenze unterschritten wird. Die maximale Schichtdicke wird demzufolge durch die Bereitstellung von Reagenzien bestimmt. Eine Erhöhung der verfügbaren Reaktanten, beispielsweise herbeigeführt durch eine Erhöhung des pH-Werts, führt zu einem schnelleren Schichtwachstum.⁵⁹ Demzufolge wird allerdings auch der Grad der Übersättigung erhöht und es bilden sich vermehrt kolloidale Partikel in der Lösung, die agglomerieren und nicht zum Wachstum der Schicht beitragen. Eine höhere Konzentration an Reagenzien führt also zu niedrigeren resultierenden Schichtdicken. Lösungen, die nur einen niedrigen Übersättigungsgrad aufweisen, ermöglichen daher das Wachstum dickerer Schichten als Lösungen, die aufgrund ihrer hohen Konzentration an Reaktionspartnern eine deutlich höhere Schichtdicke ermöglichen sollten.⁴⁶

Durch Auswertung experimenteller Daten wurden für die Vorgänge während des Schichtwachstums bei der chemischen Badabscheidung mathematische Modelle entwickelt, die Voraussagen über Wachstumsgeschwindigkeiten und erreichbare Schichtdicken bei bestimmten Konzentrationen und Abscheidungstemperaturen treffen sollen. Dadurch soll es möglich sein, die optimalen Parameter für die jeweils herzustellende Schicht annäherungsweise berechnen zu können. Die Vorgänge beim Wachstum einer Schicht in einem chemischen Bad können in drei Phasen unterteilt werden.⁶⁰ Während

einer Induktionsphase, auch Inkubationsphase genannt, formieren sich die entsprechenden chemischen Gleichgewichte und eine initiale Monolage des abzuscheidenden Materials wird auf dem Substrat gebildet. Diese Monolage fungiert als katalytisch aktive Oberfläche für die Kondensation von Metallionen und Chalkogenidionen bzw. Sauerstoffspezies, was zum Wachstum der Schicht führt. Daher wird dieser Abschnitt als Wachstumsphase bezeichnet. In Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsparametern erreicht die Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht nach einer bestimmten Zeit ein Maximum. Anschließend wird die terminale Phase erreicht, während der sich die Geschwindigkeit des Schichtwachstums wieder verringert und schließlich das Wachstum komplett beendet wird.⁶¹

Sowohl über die mathematischen Modelle, als auch über die Auswertung experimenteller Daten konnte ein direkter Bezug zwischen der resultierenden Schichtdicke und der Metallsalzkonzentration, beziehungsweise der Temperatur des chemischen Bades, hergestellt werden. Sollen während eines einzelnen Wachstumsschrittes Schichten mit Dicken von mehr als 500 nm erzeugt werden, so kann dies mit einer relativ hohen Metallsalzkonzentration und einer niedrigen Badtemperatur erreicht werden. Sehr dünne Schichten mit Dicken von unter 50 nm können dagegen erzeugt werden, indem die Metallsalzkonzentration sehr gering und die Temperatur des Bades relativ hoch gewählt wird. Dadurch kann zudem eine hohe Ausbeute von über 50 % in Bezug auf die eingesetzten Chemikalien erreicht werden.⁶¹

Einer der größten Vorteile bei der chemischen Badabscheidung im Vergleich zu anderen Beschichtungsmethoden besteht darin, dass an das zu beschichtende Substrat nur sehr geringe Anforderungen gestellt werden. Für viele potentielle Anwendungen sind die Eigenschaften des Substrats, wie elektrische Leitfähigkeit oder optische Transparenz, bereits vorgegeben, sodass nur eine enge Auswahl an geeigneten Substraten möglich ist. Neben einer gewissen chemischen Stabilität sollte das Substrat eine gute Haftung gegenüber des abzuscheidenden Materials aufweisen. Glas ist aufgrund seiner hohen Transparenz ein häufig genutztes Substrat. Es ist vergleichsweise inert, weist jedoch durch die Anwesenheit von oberflächlichen Hydroxygruppen eine relativ hohe Reaktivität auf, wodurch sich die Haftung einer aufzubringenden Schicht verbessert.⁶² Allerdings zeigen die jeweiligen Glassorten, in Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung, verschiedene Haftungseigenschaften und damit eine unterschiedlich gute Eignung für das Badabscheidungsverfahren. Bei der Herstellung von

Bleisulfidschichten konnte beispielsweise eine gute Adhäsion der Schicht auf Glas erreicht werden, das Blei und Zink enthält. Auf Borosilikatglas wurde eine deutlich niedrigere Haftung erzielt.⁶³

Durch die niedrigen Temperaturen beim CBD-Verfahren ist die Beschichtung vieler verschiedener Arten von Folien möglich. Diese unterscheiden sich jedoch stark in ihren Haftungseigenschaften.⁶² Durch das Auftragen von Saattpartikeln oder Molekülmonolagen kann die Haftung auf einer Folie verbessert werden. Durch die gezielte Platzierung von Molekülmonolagen mit unterschiedlichen Endgruppen kann auch eine teilweise Beschichtung des Substrates erreicht werden, da die eine Sorte der Endgruppen eine Adhäsion ermöglicht und damit das Schichtwachstum begünstigt und die andere Sorte der Endgruppen durch repulsive Wechselwirkungen ein Schichtwachstum in diesen Bereichen unterbindet.⁶⁴ Die kristallografischen Eigenschaften des wachsenden Filmes lassen sich ebenfalls durch das Substrat beeinflussen. Durch die Wahl eines geeigneten Untergrundes, wie beispielsweise eines Einkristalls, kann ein epitaktisches Wachstum der Schicht erreicht werden.⁶⁵ Dies ist jedoch nur der Fall, wenn es sich bei dem Wachstumsmechanismus um eine direkte Anlagerung der Ionen an das Substrat oder an die bereits vorhandene Schicht handelt. Bei einem Mechanismus, bei dem sich zuerst Cluster als Vorläuferverbindungen in der Lösung formen und sich dann zu einer Schicht zusammenlagern, wird ein epitaktisches Wachstum auf der Substratoberfläche in den meisten Fällen nicht beobachtet.⁶²

2.3 Zinkoxid als transparentes Elektrodenmaterial

Erste wissenschaftliche Untersuchungen an Zinkoxid begannen bereits um das Jahr 1930 und wurden bis ca. 1980 stetig fortgeführt. Dann verringerte sich das Interesse an dieser Substanz jedoch wieder. Als einer der Gründe dafür wird angeführt, dass eine reproduzierbare n- oder p-Dotierung des Materials nicht zuverlässig erzielt werden konnte. Das Interesse stieg aber wieder, was insbesondere mit den Entwicklungen im Bereich der Halbleiterelektronik zu erklären ist. Zum einen kann Zinkoxid als Substrat oder als Ersatzmaterial für Galliumnitrid bei der Fertigung von blauen und weißen LEDs dienen. Durch Dotierung mit Cobalt, Mangan oder Eisen kann ein ferromagnetisches Material hergestellt werden, das Anwendung in der Spintronik finden kann. Zudem kann Zinkoxid nach Dotierung mit Elementen wie Aluminium, Gallium oder Indium als

Ersatz für ITO als transparentes Elektrodenmaterial in LCDs, OLEDs oder Solarzellen dienen.⁶⁶

Zinkoxid kristallisiert bei Raumtemperatur als hexagonales Zinkit im Wurtzit-Strukturtyp (Abbildung 2) mit den Gitterkonstanten $a = b \approx 3.249 \text{ \AA}$ und $c \approx 5.206 \text{ \AA}$.⁶⁷ Jeweils vier Atome koordinieren in dieser Struktur ein Atom der anderen Sorte tetraedrisch. Neben der bei Raumtemperatur stabilen hexagonalen Form kann Zinkoxid auch in dem kubischen Zinkblende-Strukturtyp kristallisieren. Diese Form muss jedoch stabilisiert werden, beispielsweise durch epitaktisches Wachstum auf einem kubischen Substrat.⁶⁸ Überdies kann durch eine druckinduzierte Phasenumwandlung aus dem hexagonalen Strukturtyp auch eine metastabile Form im Natriumchlorid-Typ ausgebildet werden, die bei hohen Drücken ab etwa 10 GPa gebildet wird und anschließend auch unter Normalbedingungen für längere Zeit erhalten bleibt.^{69,70}

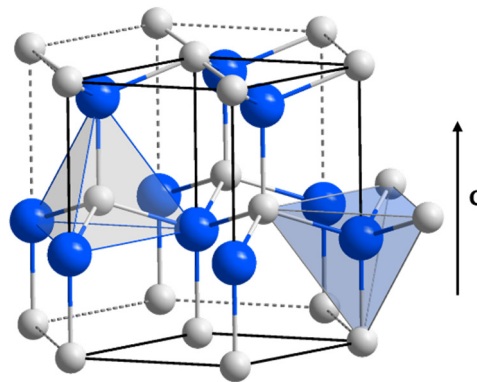


Abbildung 2: Hexagonale Struktur von Zinkit im Wurtzit Strukturtyp. Zinkatome sind in grau dargestellt, Sauerstoffatome in blau (nach⁷¹).

Dadurch, dass die Wurtzit-Struktur des Zinkoxids nicht zentrosymmetrisch ist, ergibt sich entlang der c -Achse im Kristall eine Polarisation. Hinzu kommt eine starke elektromechanische Kopplung, die dazu führt, dass Zinkoxid eine relativ große piezoelektrische Konstante aufweist und aus diesem Grund gute piezo- und pyroelektrische Eigenschaften besitzt. Durch mechanische Einwirkung auf solch einen polarisierten Kristall kommt es zu Deformationen, die ein mikroskopisches Dipolmoment bewirken. Durch Akkumulation dieses Effekts wird ein makroskopisches Dipolmoment erzeugt, woraus eine Polarisation der Oberflächen des piezoelektrischen Materials resultiert. Diese Potentialdifferenz an den Kristalloberflächen nimmt linear mit der auf den Kristall

einwirkenden Kraft zu und ermöglicht es, die einwirkende Kraft direkt in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Dies wird als direkter Piezoeffekt bezeichnet.¹¹ Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an ein piezoelektrisches Material kann eine Verformung in Abhängigkeit der angelegten Spannung beobachtet werden. Dieses Verhalten wird als inverser Piezoeffekt bezeichnet. Über ein epitaktisches Wachstum können mittels verschiedener Abscheidungstechniken, wie Sol-Gel-Verfahren, chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder Molekularstrahlepitaxie (MBE) großflächig Schichten aus Zinkoxid aufgebracht werden, die gute piezoelektrische Eigenschaften aufweisen und damit Anwendung als Sensoren oder Aktoren finden können.⁷²⁻⁷⁴ Der piezoelektrische Effekt von Zinkoxid kann auch in mikroelektronischen Bereichen Anwendung finden. Beispielsweise werden nanoskopische Drähte aus Zinkoxid verwendet, um miniaturisierte Drucksensoren herzustellen.⁷⁵

Auch Galliumnitrid (GaN) kristallisiert im Wurtzit-Strukturtyp und findet in blauen Leuchtdioden Einsatz. Ein Problem bei der Herstellung dieser Dioden ist der schwierige Zugang zu großen Einkristallen aus GaN. Typischerweise werden diese auf Substraten aus Saphir gebildet. Durch die Unterschiede in den Kristallstrukturen kommt es jedoch zu einer hohen Defektkonzentration in den GaN-Kristallen.⁷⁶ Im Gegensatz dazu können Einkristalle aus Zinkoxid deutlich einfacher gewonnen werden und weisen durch die geringere Defektzahl bessere Eigenschaften in optischen oder elektronischen Anwendungen auf.⁶⁸ Zudem lassen sich Strukturen aus Zinkoxid über nasschemische Verfahren ätzen, wodurch die Fabrikation von Halbleiterbauteilen deutlich erleichtert wird.⁷⁷ Die Exiton-Bindungsenergie des Zinkoxids von 60 meV liegt im Vergleich zu der des Galliumnitrids mit 25 meV deutlich höher und ermöglicht dadurch Exiton-Emissionsprozesse bei hohen Temperaturen, wie beispielsweise die Emission von Laserlicht aus einer Schicht aus Zinkoxid bei Raumtemperatur.^{77,78} Trotz der vielen Vorteile von Zinkoxid konnte es Galliumnitrid in der LED-Herstellung nicht ersetzen, da die gezielte Kontrolle über die Leitfähigkeit durch n- und insbesondere p-Dotierung nicht möglich ist. Daher ist es bislang kaum möglich, zuverlässig Strukturen aus Zinkoxid mit einem p-n-Homoübergang herzustellen.^{79,80}

Zinkoxid ist ein II-VI Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3.44 eV bei tiefen Temperaturen und 3.37 eV bei Raumtemperatur. Dies entspricht einer Anregungswellenlänge von Licht im UV-Bereich.^{81,82} Die Bandstruktur ist in Abbildung 3 gezeigt, wobei das untere Leitungsband vom 4s-Orbital der Zn^{2+} -Ionen und das obere Valenzband durch die 2p-Orbitale der O^{2-} -Ionen gebildet werden.

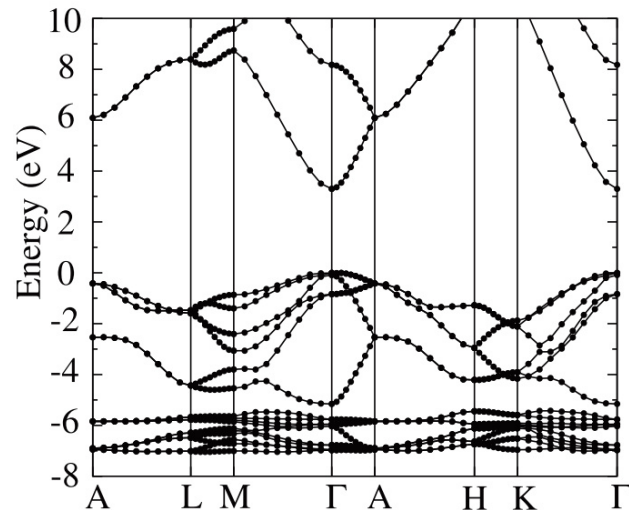


Abbildung 3: Berechnete Bandstruktur von Zinkoxid mit einer Bandlücke von etwa 3.37 eV.⁷⁷

Zinkoxid ist nach der Herstellung in hohem Maße n-dotiert. Diese Dotierung hat positive Auswirkungen auf Transparenz und elektrische Eigenschaften im Hinblick auf die Anwendung als transparentes Elektrodenmaterial. Um einen besseren Einfluss auf die optoelektrischen Eigenschaften von Zinkoxid zu haben, ist es nötig, diese natürliche Dotierung zu verstehen, um sie entsprechend steuern zu können. Insbesondere eine gezielte p-Dotierung wird durch die natürlich auftretende n-Dotierung erschwert und teilweise kompensiert. Die Ursache für die eigenständig auftretende n-Dotierung ist bislang nicht vollständig geklärt und wird vielfach diskutiert.⁷⁷ Als eine mögliche Erklärung für die natürliche Dotierung werden intrinsische Defekte im Kristall angesehen.⁸³ Dabei handelt es sich um Punktdefekte, bei denen entweder Sauerstoff- oder Zinkatome fehlen, sich auf Zwischengitterplätzen befinden oder eine Position besetzen, die im regulären Gitter der anderen Atomsorte zugeordnet sind. Es wird jedoch als unwahrscheinlich erachtet, dass intrinsische Defekte für die spontane n-Dotierung verantwortlich sind, da sie zu hohe Bildungsenergien aufweisen, um diesen Effekt zu verursachen.⁸⁴ Die Bildung von Sauerstofffehlstellen im Gitter kann aber beispielsweise eine p-Dotierung im Material kompensieren. Dies ist auch einer der möglichen Gründe dafür, dass sich Zinkoxid bislang nicht erfolgreich p-dotieren lässt.⁷⁷ Eine denkbare Ursache der natürlich auftretenden n-Dotierung von Zinkoxid ist demnach nicht das Auftreten von intrinsischen Defekten, sondern das ungewollte Einbringen von Verunreinigungen, die als Elektronendonatoren agieren. Die Einlagerung von Wasserstoffatomen in den Kristall wird als wahrscheinlich angenommen. Wird Wasserstoff in andere Halbleiter eingebracht, so kann es amphoter sowohl als Donor oder als Akzeptor agieren.⁸⁵ In Zinkoxid scheint Wasserstoff jedoch nur als Kation stabilisiert werden zu

können und agiert daher als Donor.⁸⁶ In Abbildung 4 werden die bevorzugten Positionen im Zinkoxidkristall gezeigt, die von einem solchen Donor eingenommen werden können. Dabei können Zwischengitterplätze besetzt werden oder es findet eine Substitution eines Sauerstoffatoms durch Wasserstoff statt. Die Energien für die Besetzung der Zwischengitterplätze sind im Vergleich zu den Energien der intrinsischen Defekte relativ gering, sodass die natürliche n-Dotierung des Zinkoxids dadurch zu erklären wäre. Darüber hinaus haben frühere Versuche gezeigt, dass eine verstärkte n-Dotierung von Zinkoxid unter dem Einfluss von Wasserstoff zu beobachten ist.⁸⁷ Zudem ist Wasserstoff bei nahezu allen Herstellungsmethoden von Zinkoxid anwesend und auch Nachbehandlungsschritte, wie wässrige Ätzprozesse oder Tempervorgänge in Formiergas, begünstigen die Einlagerung von Wasserstoff.⁷⁷

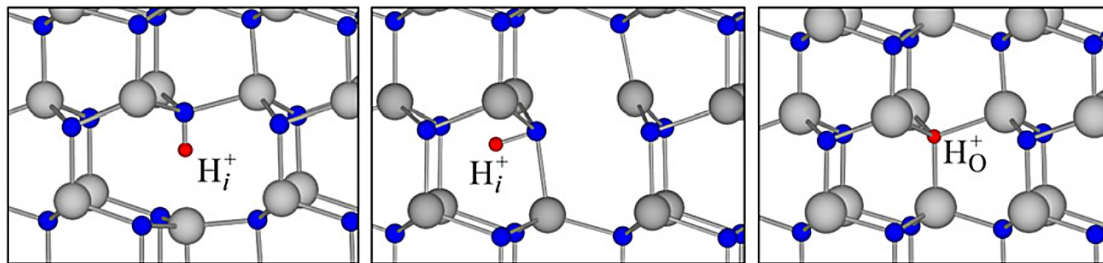


Abbildung 4: Mögliche Positionen von Wasserstoffatomen (rot) im Zinkoxidkristall (Zinkatome sind in grau und Sauerstoffatome in blau dargestellt). Links und in der Mitte werden Positionen auf Zwischengitterplätzen gezeigt. Rechts ist die Substitution eines Sauerstoffatoms durch ein Wasserstoffatom dargestellt.⁷⁷

Um eine n-Dotierung in Zinkoxid über die natürliche Dotierung hinaus zu erreichen, wird dies in den meisten Fällen nicht durch weiteres Einbringen von Wasserstoffatomen, sondern durch den Zusatz von Elementen aus der dritten Hauptgruppe, wie Bor, Aluminium, Gallium oder Indium erreicht. Diese substituieren jeweils ein Zinkatom im Kristall und weisen ein zusätzliches Valenzelektron auf. Die dotierenden Atome liegen als flache Störstellen im Halbleiter vor, geben ihr zusätzliches Valenzelektron schon bei niedrigen Temperaturen in das Leitungsband ab und erhöhen damit die Leitfähigkeit des Materials.⁸⁸ Eine n-Dotierung kann auch durch die Substitution von Sauerstoff durch Atome mit mehr Valenzelektronen, wie beispielsweise Fluor erfolgen. Es kann als flache Störstelle dienen und somit die Leitfähigkeit in dem Halbleiter erhöhen.⁸⁹ Fluoratome interagieren im Kristall jedoch sehr stark mit Zinkatomen, sodass mit Fluor dotiertes Zinkoxid eine hohe Defektdichte aufweist, welches wiederum

Einfluss auf die optoelektrischen Eigenschaften haben kann.⁹⁰ So weisen mit Fluor dotierte Schichten aus Zinkoxid beispielsweise eine deutlich verschlechterte Kristallinität auf und zeigen in Abhängigkeit des Gehalts an Dotanden eine verstärkte Photolumineszenz.⁹¹

Wie bereits erwähnt, ist die Tatsache, wonach Zinkoxid bislang keine breite Anwendung findet damit begründet, dass eine erfolgreiche und zuverlässige p-Dotierung bislang nicht erreicht werden konnte. Dafür werden mehrere mögliche Gründe angenommen. Zum einen können intrinsische Defekte wie interstitielle Zinkatome oder Sauerstofffehlstellen im Gitter oder Verunreinigungen mit Wasserstoffatomen die p-Dotierung kompensieren.⁹² Als weitere mögliche Erklärung für die erschwerte p-Dotierung wird eine schlechte Löslichkeit des dotierenden Materials im Wirtsgitter angeführt.⁹³ Als mögliche Kandidaten für eine erfolgreiche p-Dotierung von Zinkoxid werden Lithium, Natrium, Kalium, Kupfer und Silber, aber auch Stickstoff, Phosphor und Arsen angenommen. Viele dieser Elemente begeben sich aufgrund ihrer kleinen Ionenradien eher auf Zwischengitterplätze und agieren dort als Donor oder sie bilden keine flachen, sondern tiefe Störstellen im Material aus und tragen damit nur unwesentlich zu einer p-Leitung bei.⁹⁴ Berechnungen haben ergeben, dass von den genannten Elementen Stickstoff am ehesten für eine gezielte p-Dotierung von Zinkoxid geeignet ist.⁹⁵ Obwohl es bereits viele Berichte über eine erfolgreiche p-Dotierung mit verschiedenen Stickstoffspezies gibt, lassen sich diese Ergebnisse nicht immer reproduzieren, selbst wenn die Herstellung unter den gleichen apparativen Bedingungen und unter Verwendung der gleichen Ausgangsmaterialien geschieht.^{68,96,97}

Zinkoxid wird nicht nur wegen seiner guten elektrischen und optischen Eigenschaften als vielversprechendes Material in zukünftigen technischen Anwendungsfeldern diskutiert, sondern auch aufgrund der vielseitigen Nanostrukturen, die das Material formen kann. Es wird angenommen, dass Zinkoxid das Material ist, das die größte Anzahl an unterschiedlichen Nanostrukturen ausbildet.⁹⁸ Beispielsweise können einkristalline nanoskalige Bänder hergestellt werden, aus denen sich Ringe oder Helices ausbilden können.^{99,100} Außerdem können unter dem katalytischen Einfluss von Zinn auch komplexe hexagonale Strukturen, sogenannte Nanopropeller hergestellt werden.¹⁰¹ Auch mesoporöse Nanodrähte¹⁰² und Polyeder¹⁰³ konnten hergestellt werden, die Anwendung bei der gezielten Freisetzung von Medikamenten finden können. In Abbildung 5 werden einige dieser Strukturen exemplarisch gezeigt.

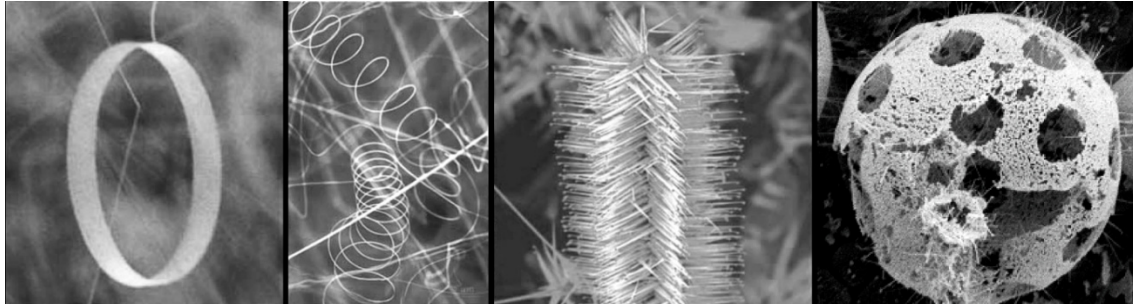


Abbildung 5: Von Zinkoxid sind eine Vielzahl von komplexen Nanostrukturen zugänglich. Darunter Nanoringe, Spiralen, Nanorotoren oder mesoporöse Käfigstrukturen (von links nach rechts).^{98,103}

Unter dem Einfluss bestimmter Polysaccharide können Zinkoxidmesokristalle ausgebildet werden. Diese bestehen aus aggregierten Nanokristallen, die eine Überstruktur formen und Partikel bilden, die bis zu mehreren Mikrometern groß sein können.^{104,105} Das größte Interesse unter den Zinkoxidnanostrukturen erfahren die Nanodrähte, da sie Einsatz in vielen verschiedenen Anwendungen finden können. Sie wurden bereits erfolgreich getestet als UV-Laserlichtquelle,¹⁰⁶ in Feldemittern¹⁰⁷ und Farbstoffsolarzellen,¹⁰⁸ als piezoelektrische Nanogeneratoren¹⁰⁹ oder in der Anwendung als nanoskopische Drucksensoren.⁷⁵ Der Zugang zu so vielen unterschiedlichen Nanostrukturen des Zinkoxids wird mit der ungewöhnlich hohen Stabilität der polaren (001)- und (00 $\bar{1}$)-Flächen begründet, die auf atomarer Ebene flach und meist frei von Defekten sind.^{110,111} Daneben wächst Zinkoxid mit hoher Geschwindigkeit in die Richtungen $\langle 2\bar{1}0 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ und $\pm[001]$. Zusammen mit der hohen Stabilität der polaren Flächen lässt sich durch gezielte Beeinflussung der Synthesebedingungen das Wachstum von Zinkoxid sehr gut steuern.¹¹¹ Obwohl das Wachstum eines Kristalls meist so verläuft, dass polare Flächen minimiert werden, um eine möglichst geringe Oberflächenenergie zu erhalten, ist es durch das Einführen von planaren Defekten beispielsweise möglich, Zinkoxidnanostrukturen zu erzeugen, die von polaren Flächen dominiert werden.¹¹²

Die Herstellung der unterschiedlichen Nanostrukturen aus Zinkoxid geschieht in den meisten Fällen über Gasphasenprozesse, bei denen Zinkoxid bei hohen Temperaturen im Vakuum in die Gasphase überführt wird und sich auf einem Substrat wieder abscheidet. Durch die Variation der Syntheseparameter wie Druck, Temperatur, Wahl des Substrates oder der Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases kann so die Abscheidung des Zinkoxids gezielt beeinflusst werden.^{113,114} Hier schränken jedoch die Reaktionsbedingungen, insbesondere die hohe Temperatur, die Auswahlmöglichkeit des Substrates und damit die möglichen Anwendungsbereiche sehr stark ein. Zudem

sorgt die Verwendung von Vakuumtechnik für höhere Kosten bei der Fertigung und zu einem niedrigen Produktionsdurchsatz. Daher ist die Herstellung von Nanostrukturen aus dem chemischen Bad bei niedrigen Temperaturen eine kostengünstige Alternative, die zudem auch die Möglichkeit eröffnet, eine Vielzahl von temperaturempfindlichen Materialien mit diesen Nanostrukturen auszustatten.

Nanoskopische Drähte aus Zinkoxid, wie sie in Abbildung 6 gezeigt sind, können über das CBD-Verfahren durch den thermischen Einfluss eines Zn^{2+} -Salzes in Anwesenheit einer Base bei Temperaturen von unter 100°C hergestellt werden.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Damit ein gleichmäßiges Wachstum und eine senkrechte Ausrichtung der Drähte gewährleistet ist, wird meist eine Keimschicht aus Zinkoxidnanopartikeln auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht.¹¹⁸ So können auch ungewöhnliche Substrate wie beispielsweise Baumwollfasern gleichmäßig mit Nanodrähten beschichtet werden.¹¹⁹

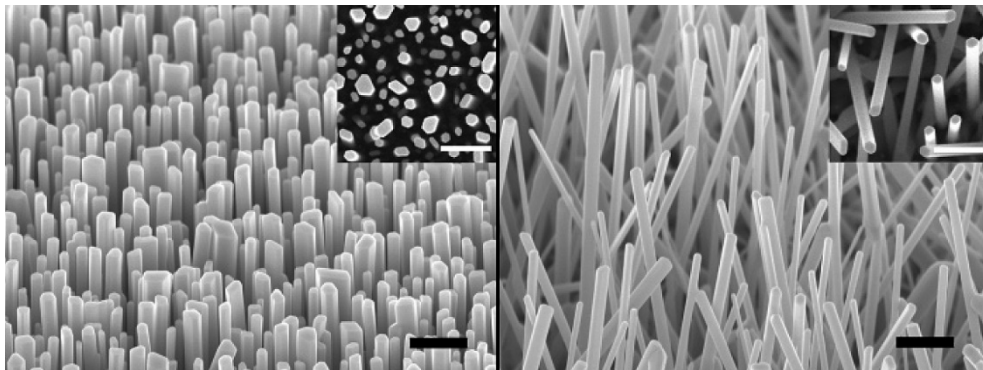
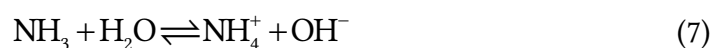
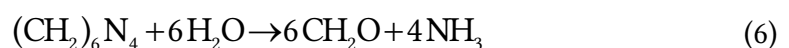


Abbildung 6: In Lösung gewachsene Zinkoxidnanodrähte, links mit vorheriger Auftragung einer Keimschicht, rechts ohne. Balken entsprechen einer Länge von $1\ \mu\text{m}$ (schräge Aufsicht). Die Ausschnitte in den Kästen zeigen jeweils die senkrechte Aufsicht.¹¹⁸

Zum Wachstum der Drähte werden in den meisten Fällen Zinknitrat als Zinkquelle und Hexamethylentetramin (HMTA) als Base eingesetzt. Durch die Erhöhung der Temperatur erfolgt eine Zersetzung von HMTA zu Formaldehyd und Ammoniak. Durch die Freisetzung des Ammoniaks findet infolge der sich nun bildenden Hydroxidionen die Reaktion mit freien Zn^{2+} -Ionen statt und es wird Zinkoxid gebildet. Dieser vereinfachte Reaktionsmechanismus wird in den Gleichungen 6-8 dargestellt.¹²⁰



Die tatsächlich ablaufenden Schritte bei der Reaktion sind deutlich komplexer. Insbesondere die Rolle von HMTA ist nicht vollständig geklärt und wird kontrovers diskutiert.^{120,121} Zum einen konnte gezeigt werden, dass auch ohne das Zugewesen von HMTA Zinkoxidnanodrähte ausgebildet werden können. Durch die Verwendung eines Puffers und langsames Zuführen einer Base konnten die gleichen Ergebnisse wie bei der Verwendung von HMTA erzielt werden. Geschlussfolgert wurde, dass lediglich der pH-Wert der Syntheselösung einen maßgeblichen Einfluss auf die Reaktion habe und nicht die Art der verwendeten Base.¹²⁰ Jedoch zeigten andere Studien, dass HMTA beim Wachstum der Nanodrähte und insbesondere beim Abstand der Drähte zueinander eine wichtige Rolle spielen könnte, indem sich HMTA-Moleküle an die sich im Wachstum befindlichen Drähte anlagern. Eine erhöhte Konzentration an HMTA hat demnach dünnere Drähte mit einem größeren Abstand untereinander zur Folge.¹²¹ Bislang konnte nicht abschließend geklärt werden, ob HMTA nur als pH-Wert regulierende Substanz oder auch strukturdirigierend in das Wachstum von Zinkoxidnanodrähten eingreift.

Durch eine Erhöhung der Konzentration der eingesetzten Reaktanten findet ein verstärktes laterales Wachstum der Zinkoxidnanodrähte statt und es bildet sich ein dichter Film aus.⁷ Dieser Effekt kann genutzt werden, um durchgängige Schichten aus Zinkoxid zu erzeugen, die dann als transparentes leitfähiges Material in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt werden. Durch ein Wachstum in mehreren Schritten kann die Qualität der Zinkoxidfilme deutlich gesteigert werden. In einem ersten Wachstumsschritt entstehen Zinkoxidnanodrähte. Durch den Zusatz des Polysaccharids Hyaluronsäure kann das Wachstum der Drähte insofern beeinflusst werden, als dass sich die Spitzen der Drähte als fein verteilte Verästelungen ausbilden, analog zur Ausbildung von Zinkoxidmesokristallen.¹⁰⁵ Dabei lagern sich die geladenen Polysaccharidmoleküle an die entgegengesetzt geladenen Oberflächen der Zinkoxidkristalle an und verhindern an diesen Flächen ein weiteres Wachstum. Es entsteht eine Struktur aus kleinen Kristallen auf der Oberfläche am Ende der Drähte. Durch diese Feinstrukturierung der Enden kann in einem zweiten Wachstumsschritt ein dichter Film aus Zinkoxid auf dieser Schicht entstehen, der eine deutlich glattere Oberflächenstruktur aufweist, als wenn der Film auf einer Schicht aus unbeeinflusst gewachsenen Drähten aufgebracht wird.^{10,122}

Im Gegensatz zur Herstellung aus der Gasphase gibt es bei der Herstellung von Zinkoxidschichten aus einer wässrigen Lösung nur wenige Berichte über erfolgreiche Dotierungen. Dies kann unter anderem damit begründet werden, dass mögliche Dotanden

in wässrigen Lösungen stabile Komplexe ausbilden und für den Einbau in den sich im Wachstum befindlichen Film nicht zur Verfügung stehen. Berichtet wurde bereits über Dotierungen mit Bor,¹²³⁻¹²⁵ Aluminium,^{126,127} Titan¹²⁸ und über eine Co-Dotierung von Zinkoxid mit Mangan und Nickel.¹²⁹ Eine erfolgreiche Dotierung von Zinkoxidfilmen, die aus wässriger Lösung hergestellt wurden, ist zwingend notwendig, um zukünftig eine konkurrenzfähige Alternative zu Filmen bieten zu können, die aus der Gasphase hergestellt wurden.

2.4 Kohlenstoffnanomaterialien

Die Entdeckung der Fullerene im Jahr 1985 von Kroto *et al.*¹³⁰ und der Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes*, CNTs) von Iijima¹³¹ im Jahr 1991 haben in den darauf folgenden Jahren zu einem völlig neuen Forschungsfeld um die Klasse der Kohlenstoffnanomaterialien geführt. Mit Berichten von Novoselov *et al.*¹³² im Jahr 2004 über die erfolgreiche Herstellung von Graphen, bestehend aus einer monoatomaren Lage von Kohlenstoff, wurde die Aufmerksamkeit um dieses Forschungsgebiet weiter erhöht. Insbesondere Graphen und Nanoröhren im Allgemeinen liegen im Fokus aktueller Forschungen mit nahezu 8 000 bzw. über 16 000 wissenschaftlichen Publikationen alleine im Jahr 2011.¹³³

Das besondere Interesse an den Kohlenstoffnanomaterialien, die aus überwiegend hexagonal angeordneten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen, ist mit ihren einzigartigen mechanischen und insbesondere elektrischen Eigenschaften begründet. Die folgende Abbildung zeigt schematisch die Anordnung der Kohlenstoffatome im jeweiligen Kohlenstoffnanomaterial.

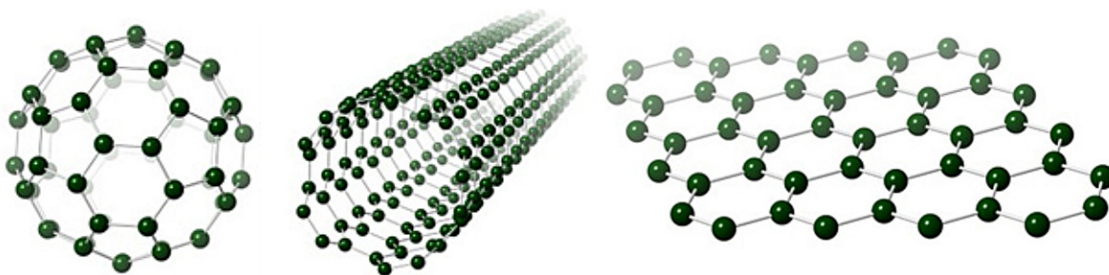


Abbildung 7: Aus hexagonal und pentagonal angeordneten Kohlenstoffatomen geformtes C_{60} -Fulleren (links). Daneben ein Ausschnitt einer Kohlenstoffnanoröhre (Mitte) und ein Teil einer monoatomaren Lage Graphen (rechts).¹³⁴

Fullerene können aufgrund ihrer hohen Elektronenaffinität etwa in Donor-Akzeptor-Systemen zum Einsatz kommen, bei denen unter Lichteinfluss Energie frei wird. Dieses Prinzip der künstlichen Photosynthese könnte Anwendung als Langzeitenergiespeicher oder in Solarzellen finden.¹³⁵ Die potentiellen Einsatzbereiche von Kohlenstoffnanoröhren sind weit gestreut.¹³⁶ Aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität können sie beispielweise als Füllmaterial in Werkstoffen eingesetzt werden.¹³⁷ Daneben sind Anwendungen in Feldemittern,¹³⁸ in Nanotransistoren¹³⁹, als transparentes leitfähiges Elektrodenmaterial,^{4,13,140} in Biosensoren¹⁴¹ und in vielen weiteren Bereichen

möglich. Für Graphen wird ebenfalls eine Vielzahl von möglichen Einsatzbereichen diskutiert. Aufgrund der hohen Ladungsträgermobilität im Material wird eine Anwendung im Bereich der Transistoren¹⁴² für vielversprechend erachtet. Aber auch die Verwendung in Gassensoren¹⁴³ oder als transparente leitfähige Filme in Solarzellen¹⁴⁴ oder OLEDs¹⁴⁵ sind möglich.

2.4.1 Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren können als ein Ausschnitt aus einer Schicht aus Graphen verstanden werden, der entlang einer Achse zusammengerollt und an den Enden verbunden wird. In Abhängigkeit davon, wie die Hexagone der Graphenschicht zu der Achse, entlang derer aufgerollt wird, orientiert sind, ergeben sich unterschiedliche Typen von Kohlenstoffnanoröhren. Wie in Abbildung 8 gezeigt, lässt sich der Ausschnitt über den chiralen Vektor C_h beschreiben, um von einem Ende des Ausschnitts zum anderen zu gelangen. Der Vektor kann in die Teilvektoren a_1 und a_2 mit den Indizes (n, m) zerlegt werden.

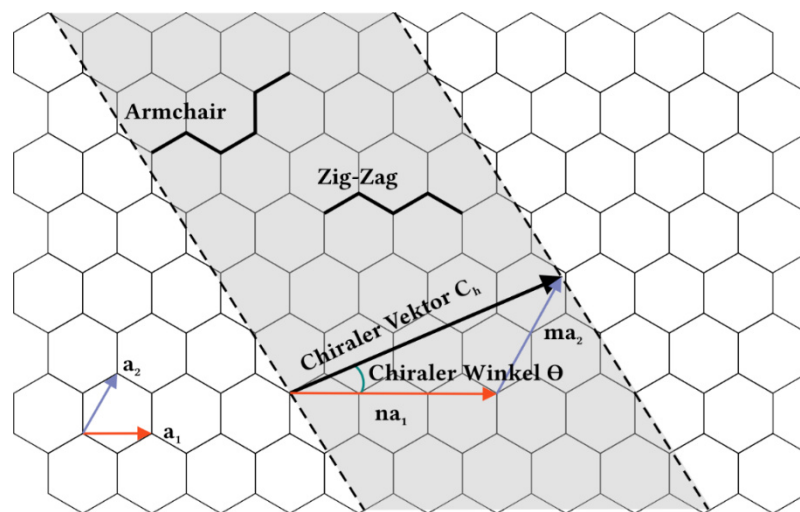


Abbildung 8: Schema zur Typ-Bestimmung der Kohlenstoffnanoröhre. Die beiden Grenzfälle, bei denen der chirale Winkel 0° beziehungsweise 30° beträgt, werden als *Zig-Zag* und *Armchair* bezeichnet (nach¹⁴⁶).

Der chirale Winkel Θ gibt die Stärke der Verdrehung der entstehenden Nanoröhre an. Für einen Winkel von 0° ergibt sich der sogenannte *Zig-Zag*-Typ mit den Indizes $(n, 0)$ und bei einem Winkel von 30° wird der *Armchair*-Typ mit den Indizes $(n=n)$ gebildet.

Die Benennung dieser beiden Typen beruht auf der Abfolge der Kohlenstoffatome entlang der Kante einer geöffneten Nanoröhre, wie es in Abbildung 9 gezeigt ist. Für Winkel im Bereich zwischen 0° und 30° werden chirale Kohlenstoffnanoröhren mit den Indizes ($n \neq m$) erhalten.¹⁴⁶

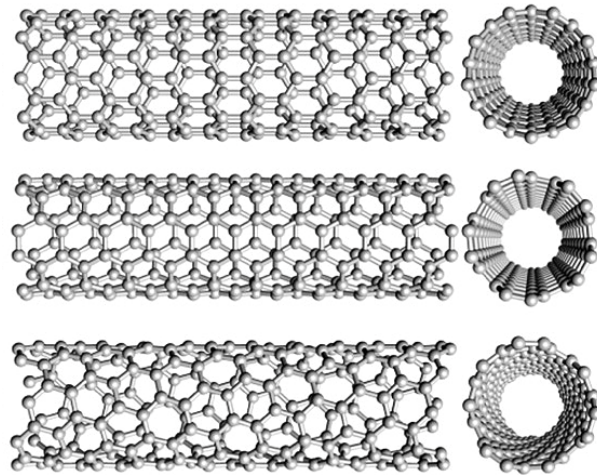


Abbildung 9: Darstellung der verschiedenen Typen von Kohlenstoffnanoröhren. Oben der Zig-Zag-Typ, darunter der Armchair-Typ und unten ein Vertreter der chiralen CNTs.¹⁴⁷

Über den chiralen Vektor lassen sich auch Aussagen über die elektrischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren ableiten.¹⁴⁸ So zeigen CNTs vom Typ *Armchair* stets metallisches Verhalten. Dies gilt auch für alle Typen von Nanoröhren, bei denen sich für $n-m$ ein Wert ergibt, der ein Vielfaches von 3 ist. Trifft dies nicht zu, zeigt die entsprechende CNT halbleitende Eigenschaften. Die Größe der Bandlücke steigt dabei mit abnehmendem Durchmesser der Nanoröhre.¹⁴⁹ Die resultierende Bandlücke kann über den Durchmesser d durch den Term $0.7/d(\text{nm})\text{eV}$ abgeschätzt werden.^{4,150} Der Durchmesser einer Kohlenstoffnanoröhre kann über die folgende Formel berechnet werden, wobei für den C-C Bindungsabstand a bei Kohlenstoffnanoröhren typischerweise ein Wert von 0.144 nm angenommen wird:¹⁵¹

$$d = \sqrt{3} \cdot a \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}. \quad (9)$$

Bei sehr dünnen Kohlenstoffnanoröhren mit metallischem Charakter führt die starke Krümmung an der Oberfläche dazu, dass eine krümmungsinduzierte Bandlücke gebildet wird und sie halbmetallische Eigenschaften zeigen. Die sich ausbildende Bandlücke ist allerdings sehr klein und korreliert invers mit dem quadrierten Durchmesser der Nanoröhre. So weist eine halbleitende Nanoröhre mit einem Durchmesser von 1 nm eine

Bandlücke von etwa 1 eV auf, wohingegen eine Nanoröhre mit halbmetallischen Eigenschaften und einem vergleichbaren Durchmesser nur eine Bandlücke von 40 meV besitzt.¹⁵² Eine Besonderheit stellen hier die Nanoröhren vom Typ *Armchair* dar, da sie aufgrund ihrer besonderen Symmetrie unabhängig vom Durchmesser der Nanoröhre und der Krümmung an der Oberfläche immer metallisches Verhalten zeigen.¹⁵² In Abbildung 10 sind beispielhaft die Bandstrukturen und die Diagramme der Zustandsdichten einer metallischen *Armchair*-CNT mit den Indizes (10,10) und einer halbleitenden *Zig-Zag*-CNT mit den Indizes (17,0) gezeigt. Über die Berechnung des Durchmessers und Abschätzung der Bandlücke der halbleitenden Nanoröhre ergibt sich ein Wert für die Bandlücke von etwa 0.5 eV, welcher mit der abgebildeten Bandstruktur in guter Übereinstimmung steht.

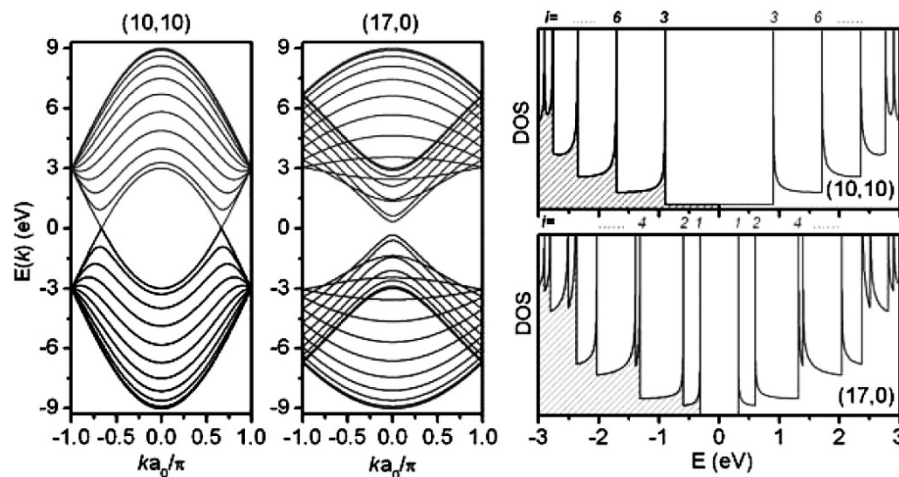


Abbildung 10: Bandstruktur einer metallischen *Armchair*-CNT (10,10) (links) und einer halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre vom Typ *Zig-Zag* (17,0) (Mitte). Rechts sind die jeweiligen Zustandsdichtendiagramme abgebildet.¹⁵³

Kohlenstoffnanoröhren treten in unterschiedlichen Erscheinungsformen auf. Zum einen gibt es einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*single wall carbon nanotubes*, SWNTs), zum anderen auch zweiwandige (*double wall nanotubes*, DWNTs) und mehrwandige (*multi wall nanotubes*, MWNTs) Nanoröhren. Der Abstand zwischen den Wänden beträgt bei diesen Typen in der Regel 0.34 nm, welches einem Schichtabstand entspricht, wie er in turbostratischem Graphit zu finden ist.¹⁵³ Einwandige Kohlenstoffnanoröhren können in Längen von mehreren Zentimetern vorkommen,¹⁵⁴ jedoch sind für gewöhnlich Längen von einigen Mikrometern bis hin zu einem Millimeter zu finden.¹⁵⁵ Durch starke Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Wänden einzelner SWNTs von etwa 1.2 eV/nm kommt es häufig zu Agglomeration mehrerer Nanoröhren oder dazu,

dass sich die SWNTs zu Knäueln zusammenlagern. Dies erschwert die Längenbestimmung deutlich.¹⁵⁶ Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren neigen durch ihre steiferen Wände nicht so stark zur Bildung von Knäueln und erreichen für gewöhnlich Längen von einigen Mikrometern bis hin zu wenigen Zentimetern.¹⁵⁷ Im Gegensatz zu den einwandigen Kohlenstoffnanoröhren, die nur einen Durchmesser von wenigen Nanometern aufweisen, können MWNTs deutlich breitere Röhren ausbilden, deren Durchmesser zumeist in einem Bereich von 5–100 nm liegen.¹⁵⁸

Die Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren, wie Durchmesser, Länge und Anzahl der Wände, ist primär von den gewählten Herstellungsparametern abhängig und kann je nach Herstellungsweise eingestellt werden. Eine große Herausforderung bei der Produktion ist es, die Nanoröhren sortenrein herzustellen. Die getrennte Gewinnung von einwandigen und mehrwandigen Nanoröhren ist verhältnismäßig einfach möglich, wohingegen die Gewinnung ausschließlich metallischer Nanoröhren, ohne dabei halbleitende Nanoröhren als Nebenprodukte zu erhalten, sehr aufwendig ist.¹⁵⁸

Alle Herstellungsmethoden für Kohlenstoffnanoröhren benötigen eine Kohlenstoffquelle, einen Katalysator und Hitze. Eine Ausnahme stellt die Herstellung von MWNTs über eine Bogenentladung zwischen Graphitelektroden dar, da diese Methode ohne die Verwendung eines Katalysators auskommt. Bei dieser Technik wird in einer Heliumatmosphäre ein Gleichstrom mit einer Spannung von ungefähr 20 V und einer hohen Stromstärke von etwa 100 A an die Elektroden angelegt. Während des Vorgangs wird die Anode verbraucht und es scheidet sich ein graues Material an der Kathode ab, welches neben amorphem Kohlenstoff mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren enthält.¹⁵⁹ Auch SWNTs können über diese Herstellungsmethode erhalten werden. Dafür werden jedoch Katalysatorgemische aus Eisen und Cobalt oder Nickel und Yttrium benötigt, die in das Innere der Anode eingebracht werden. Während der Entladung scheiden sich die SWNTs als lockeres Material an den Wänden des Reaktionsgefäßes ab.¹⁶⁰ Durch Variation des Katalysatormaterials und durch Beimischung von Wasserstoff in die Reaktionskammer können gezielt verschiedene Typen an Nanoröhren erhalten werden. Hochkristalline MWNTs mit einem Innendurchmesser von 0,4 nm können beispielsweise in einer reinen Wasserstoffatmosphäre hergestellt werden. Durch die Verwendung eines Eisenkatalysators und einer Mischung aus Wasserstoff und Helium werden hingegen Netze erhalten, die aus sehr langen SWNTs bestehen.¹⁶¹ Andere Zusätze, wie beispielsweise Bor oder Metallcarbide, können für das Wachstum längerer MWNTs sorgen oder zu gefüllten MWNTs führen.^{162,163}

Zusammenfassend kann über die Herstellung von CNTs aus der Bogenentladung festgehalten werden, dass die Herstellung von MWNTs mit sehr wenig Defekten und Längen von etwa 20 μm möglich ist. Die Anzahl der Wände ist auf etwa 20–30 limitiert und die Durchmesser betragen ungefähr 10 nm.¹⁵⁸ SWNTs können mit Durchmessern von 1–2 nm hergestellt werden und liegen in Knäueln vor, wodurch die Bestimmung ihrer Länge kaum möglich ist. Die so hergestellten SWNTs bestehen aus einer Mischung aus halbleitenden und metallischen Formen mit gemischten Chiralitäten.¹⁶⁰ SWNTs und MWNTs, die über dieses Verfahren hergestellt werden, enthalten erhebliche Mengen an Nebenprodukten, wie amorpher Kohlenstoff oder Fullerene. Zusätzlich finden sich im Inneren der SWNTs häufig Katalysatorpartikel, die aufwendig entfernt werden müssen.¹⁵⁸ Abbildung 11 zeigt eine Aufnahme von SWNTs, die über die Bogenentladung hergestellt wurden und ein hohes Maß an Verunreinigungen aufweisen. Auch wenn über diese Herstellungsmethode relativ unreine Produkte erhalten werden, wird sie häufig verwendet, um günstig Kohlenstoffnanoröhren in großen Mengen herzustellen.

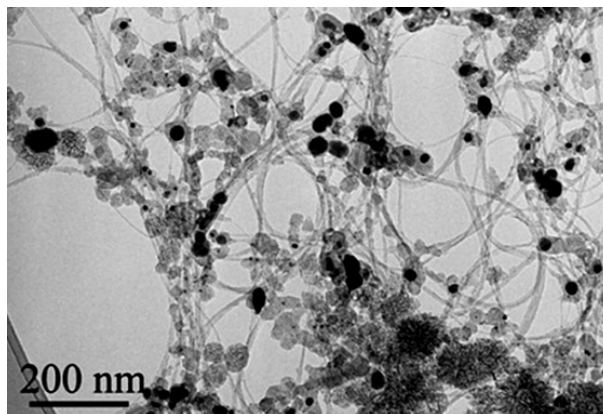


Abbildung 11: TEM-Aufnahme einer Probe von SWNTs, die über eine Bogenentladung hergestellt wurden. Zu erkennen sind neben den Nanoröhren auch Verunreinigungen aus amorphem Kohlenstoff und metallischen Katalysatorpartikeln.¹⁶⁴

Eine ähnliche Methode zur Herstellung aus einer Bogenentladung stellt die Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren über die Laserverdampfstechnik dar. Dabei wird ein Graphittarget, das Katalysatorpartikel aus Nickel, Cobalt oder Platin enthält, mittels eines Lasers bei etwa 1200 °C Umgebungstemperatur in die Gasphase überführt. Durch einen Inertgasstrom aus Argon oder Helium wird das verdampfte Material an einem gekühlten Kupferkollektor entlang geführt, an dem sich die Kohlenstoffnanoröhren als Bündel abscheiden.^{165,166} Diese Herstellungsmethode wird nicht für die Produktion von MWNTs verwendet, sondern begünstigt die Entstehung von SWNTs. Auch hier werden

viele Katalysatorpartikel im Inneren der Nanoröhren eingeschlossen und amorphe Nebenprodukte gebildet. Der Durchmesser, die Länge und die Chiralität der so hergestellten SWNTs sind vergleichbar mit denen, die bei der Bogenentladung erhalten werden.

Eine häufig genutzte Herstellungsmethode für Kohlenstoffnanoröhren ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD). Dabei bilden sich MWNTs oder SWNTs durch eine Pyrolyse von Kohlenstoffpräkursoren an Übergangsmetallkatalysatoren aus Eisen, Nickel oder Cobalt.^{167–172} MWNTs können bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von 300–800 °C in Inertgas erhalten werden. Die Herstellung von SWNTs erfordert höhere Temperaturen im Bereich von 600–1050 °C und eine Atmosphäre aus Wasserstoff und einem Inertgas.^{158,173–175} Auch die Herstellung von zweiwandigen Kohlenstoffnanoröhren (DWNT) ist über diese Methode möglich.¹⁷⁶ Das CVD-Verfahren wird häufig durch die Verwendung eines Plasmas unterstützt (*plasma enhanced chemical vapor deposition*, PECVD) und erlaubt die Herstellung von ausgerichteten Nanoröhren, die senkrecht auf einer Vielzahl an möglichen Substraten wachsen können. Metalloberflächen wie Nickel¹⁷⁷ oder Edelstahl,¹⁷⁸ aber auch Silicium¹⁷⁹ oder Glasoberflächen¹⁸⁰ lassen sich so mit CNTs beschichten. MWNTs, die über die Gasphasenabscheidung hergestellt wurden, können sehr hohe Durchmesser von bis zu 100 nm erreichen. Die Anzahl der Wände kann bei drei, aber auch bei über 100 Stück liegen. Dadurch, dass die Nanoröhren meist senkrecht auf dem Substrat wachsen, ist eine Längenbestimmung relativ einfach durchführbar.¹⁵⁸ Insgesamt kann die Herstellung über das CVD-Verfahren als vielseitigste Methode zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren angesehen werden, da viele verschiedene Typen an Nanoröhren mit unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich sind. Beispielsweise lassen sich über das CVD-Verfahren auch auf direktem Weg dotierte SWNTs herstellen.^{158,181}

Der Zugang zu Kohlenstoffnanoröhren aus der kondensierten Phase ist über eine Elektrolyse möglich. Dabei fließt ein Strom zwischen zwei Graphitelektroden in einer Salzschnmelze, typischerweise LiCl, bei Temperaturen von 600 °C. Über dieses Verfahren sind nur MWNTs zugänglich. Als Nebenprodukt bildet sich amorpher Kohlenstoff, unter bestimmten Voraussetzungen entstehen aber auch Metallnanodrähte.¹⁸² Generell handelt es sich bei diesem Verfahren aber um eine selten genutzte Methode zur Herstellung von CNTs.¹⁵⁸

Die Vielzahl an möglichen Herstellungsprozessen und die Menge an einstellbaren Parametern wie Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases,

Katalysatorwahl oder Wahl des Substrates ermöglichen inzwischen eine gezielte Steuerung der Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren.^{158,183} Eine präzise Einstellung der strukturellen Eigenschaften von einzelnen CNTs und somit die Kontrolle darüber, ob sie metallische oder halbleitende Eigenschaften aufweisen, ist bislang nicht möglich. Um dies zu erreichen, ist eine detaillierte Kenntnis über den Wachstumsmechanismus bei der Entstehung von CNTs nötig. Dafür wurden Untersuchungen durchgeführt, die beispielsweise den Einfluss des Katalysators auf das Wachstum der entstehenden Nanoröhren prüfen.^{183,184} Analysen der Katalysatorpartikelstruktur und rasterelektronenmikroskopische *in-situ*-Studien an entstehenden CNTs sollen Aufschluss über die genauen Vorgänge während des Wachstums geben.^{185,186} In Kombination mit Berechnungen unter Zuhilfenahme der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung von Kohlenstoffnanostrukturen durch die Umsetzung von Methan an einem Katalysatorkorn aus Nickel beschreibt.¹⁸⁷ Dieser Mechanismus geht von einer Zersetzung von Methan an der Oberfläche des Katalysatorkorns aus, gefolgt von einer Diffusion des Kohlenstoffs an der Partikeloberfläche. Anschließend erfolgt die Ausbildung der Kohlenstoffnanostruktur an einer Kante des Katalysatorkorns (Abbildung 12 a). *Ab-initio*-Simulationen der Bildung von Kohlenstoffnanoröhren an Eisenpartikeln unterstützen auch die These, dass der Bildungsprozess durch die Oberflächendiffusion von Kohlenstoff auf dem Katalysatorkorn gesteuert wird (Abbildung 12 b) und nicht durch eine Diffusion durch das Katalysatorkorn hindurch.¹⁸⁸

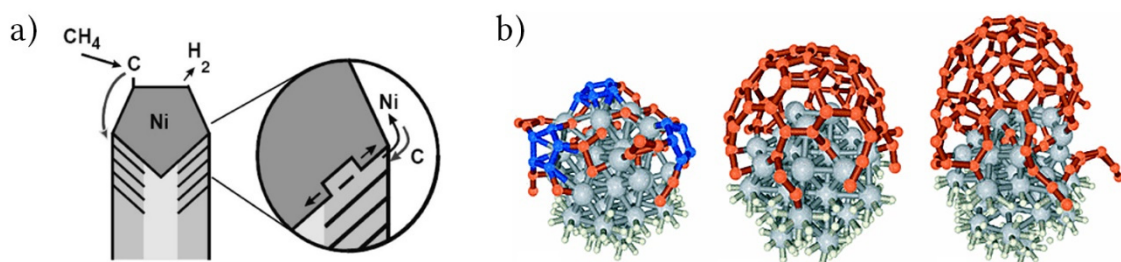


Abbildung 12: Schema für die Bildung einer Kohlenstoffnanostruktur an einem Nickelkatalysator über einen diffusionskontrollierten Prozess an der Partikeloberfläche (a).¹⁸⁷ Grafische Darstellung von *ab-initio*-Simulationen für die Entstehung einer Kohlenstoffnanoröhre an einem Eisenkatalysator (b).¹⁸⁸

Allerdings sind dies nur Hinweise auf den tatsächlich ablaufenden Mechanismus, denn auch ein Zusammenspiel aus Oberflächen- und Festkörperdiffusion in Kombination mit

einer Übersättigung von Kohlenstoff im Katalysatorkorn wird für möglich erachtet.¹⁵⁸ Bis heute konnte noch kein befriedigendes Modell gefunden werden, das die Vorgänge bei der Bildung einer Kohlenstoffnanoröhre an einem Katalysatorkorn auf atomarer Ebene vollständig beschreibt.¹⁸⁹ Dadurch ist es auch nicht möglich, beispielsweise sortenrein halbleitende SWNTs ohne Trennung oder Aufarbeitung zu erhalten.

Bei der Herstellung größerer Mengen CNTs fällt wie bereits erwähnt eine große Zahl an Nebenprodukten an. Dazu gehören amorpher Kohlenstoff oder Kohlenstoffnanopartikel. Daneben befinden sich nach der Herstellung noch Katalysatorpartikel aus Übergangsmetallen und Katalysatorträgermaterial im Reaktionsgemisch. Diese Beimischungen sorgen dafür, dass die auf mikroskopischer Ebene herausragenden Eigenschaften der CNTs negativ beeinflusst werden und sich nicht auf die Eigenschaften des makroskopischen Materials übertragen. Insbesondere für die spätere Verwendung in Kompositen, Energiespeichern oder leitfähigen Schichten und für elektrische Anwendungen im Allgemeinen ist dies ein großes Problem.¹⁹⁰ Eine Nachbehandlung ist daher in den meisten Fällen nötig und beinhaltet häufig einen Reinigungsschritt zum Entfernen der Verunreinigungen und gegebenenfalls einen Trennungsschritt, um sortenreine CNTs zu erhalten. Durch die Extraktion mit Kohlenstoffdisulfid können etwa polyaromatische Kohlenstoffverbindungen und Fullerene aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.¹⁹¹ Reste von amorphem Kohlenstoff lassen sich durch selektive Oxidation mit Sauerstoff¹⁹² oder Wasserstoffperoxid¹⁹³ entfernen. Alternativ kann durch eine Temperaturnachbehandlung amorpher Kohlenstoff in sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff überführt werden, wodurch etwaige Defekte an den Oberflächen der Kohlenstoffnanoröhren verschlossen werden können.¹⁹⁴ Um metallische Katalysatorpartikel zu entfernen, wird in den meisten Fällen eine Aufarbeitung mit starken Säuren durchgeführt. Oft wird dafür konzentrierte Salpetersäure¹⁹⁵ oder eine Mischung aus Wasserstoffperoxid und Salzsäure verwendet.¹⁹⁶ Auch der Zusatz von Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat kann für eine Aufarbeitung genutzt werden.¹⁹⁶ Diese harschen Behandlungen haben jedoch auch Nebenreaktionen zur Folge. So wird durch die Behandlung mit Oxidationsmitteln eine hohe Anzahl an Sauerstoffunktionalitäten an der Oberfläche der CNTs angebracht, welche für bestimmte Anwendungszwecke nützlich sein können, jedoch nicht immer erwünscht sind. Zudem können sich während der Aufreinigung die Nanoröhren öffnen oder zerteilen, welches auch einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials haben kann. Insgesamt geht die wässrige Aufreinigung der Kohlenstoffnanoröhren in den meisten Fällen mit einem hohen Verlust an Material einher. Je nach Methode können lediglich Ausbeuten zwischen 10–75 % erreicht werden.¹⁹⁶

Eine besondere Methode zur Aufreinigung stellt die elektrolytische oxidative Reinigung dar, die Ausbeuten von etwa 80 % ermöglicht. Dieses milde und relativ schnelle Verfahren eignet sich jedoch nur für ausgerichtete CNTs, die fest mit einem Substrat verbunden sind.^{196–198}

Bei der Aufreinigung der Materialien muss immer abgewogen werden, welche Reinheit für die avisierte Anwendung von Nöten ist. So ist beispielsweise für die Anwendung von CNTs als Füllmaterial ein Eisengehalt von 1000 ppm noch tolerabel, wohingegen für den Einsatz in Akkumulatoren ein Wert von 10 ppm nicht überschritten werden darf.¹⁹⁰

Nach der Aufreinigung stellt in den meisten Fällen die Herstellung stabiler Dispersionen aus CNTs den nächsten Schritt zur Anwendung dar. Eine häufig genutzte Methode dafür ist die Behandlung mit Ultraschall. Diese Methode bringt jedoch zwei entscheidende Nachteile mit sich. Zum einen wirken durch den Einfluss von Ultraschall sehr hohe Scherkräfte auf die einzelnen Nanoröhren, sodass einzelne Strukturen zerstört werden können. Zum anderen ist eine Skalierung des Prozesses zu größeren Umsätzen nur schwer möglich. Eine Alternative dazu stellen Scherprozesse in der Gasphase oder in Flüssigkeiten dar, die die Agglomerate der CNTs aufbrechen ohne die einzelnen Nanoröhren zu beschädigen.¹⁹⁰

Auch wenn für viele Anwendungen eine Mischung aus verschiedenen Typen von gereinigten CNTs nutzbar ist, werden in bestimmten Fällen sortenreine Materialien benötigt. Obwohl sich halbleitende SWNTs in ihren Durchmessern kaum unterscheiden, zeigen sie doch stark verschiedene elektrische Eigenschaften. Die typischen Durchmesser von CNTs nach der Herstellung über das Laser-CVD-Verfahren liegen in einem Bereich zwischen 11–16 Å. Die Bandlücken dieser Nanoröhren variieren allerdings zwischen 0.65–0.95 eV, weshalb eine Trennung der unterschiedlichen Typen häufig gewünscht ist, jedoch aufgrund der ähnlichen Dimensionen schwierig ist.¹⁹⁹ Eine mögliche Methode zur Trennung stellt die Ultrazentrifugation über einen Dichtegradienten dar. Hierfür werden Dispersionen aus Kohlenstoffnanoröhren mit verschiedenen oberflächenaktiven Stoffen versetzt. Diese Substanzen zeigen durch unterschiedliche Ladungsstärken und Flexibilität verschiedene Affinitäten gegenüber den jeweiligen Typen von Nanoröhren. Zum Einsatz kommen dabei amphiphile Stoffe wie Natriumlaurylsulfat (SDS) oder Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS), aber auch verschiedene Salzderivate der Gallensäure, wie beispielsweise Natriumcholat (SC) oder Natriumdesoxycholat.²⁰⁰ Diese Stoffe lagern sich reversibel an die jeweiligen Sorten der Nanoröhren an und ermöglichen so die Auftrennung über Ultrazentrifugation.²⁰¹ In

die jeweilige Anwendung nicht optimale oder sogar unerwünschte Eigenschaften zeigen. Auch bei der Herstellung von transparenten leitfähigen Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren wird in den meisten Fällen auf eine Auftrennung der CNTs nach Größe und Eigenschaften verzichtet und es wird eine Mischung verschiedener Sorten verwendet. Dabei steht aber die Verwendung von SWNTs für diesen Anwendungszweck im Vordergrund, da sie Schichten mit deutlich besseren optischen Parametern und Leitfähigkeiten ermöglichen.^{4,203,204}

Die Herstellung von transparenten leitfähigen Schichten erfordert eine stabile Dispersion (CNT-Tinte) um daraus eine homogene Schicht auf dem jeweiligen Substrat zu erzeugen. Dabei gibt es prinzipiell drei Methoden, um solche stabilen Tinten zu erhalten. Zum einen die Dispersion in geeigneten organischen Lösungsmitteln, wobei hier das Problem besteht, dass diese Dispersionen nur im Bereich geringer Feststoffgehalte von unter 0.1 g/L stabil sind.²⁰⁵ Zudem stellt die geringe Stabilität vieler Polymere gegenüber organischen Lösungsmitteln ein Problem bei der Herstellung von leitfähigen CNT-Schichten auf flexiblen Substraten dar.⁴ Die zweite Möglichkeit zur Herstellung stabiler Dispersionen besteht in der Verwendung von Dispergierhilfsmitteln oder oberflächenaktiver Substanzen.²⁰⁶ Bei dieser Methode ordnen sich die meist amphiphilen Dispergierhilfsmittel um die einzelnen Nanoröhren herum an und ermöglichen so den Zugang zu wässrigen Dispersionen aus CNTs.^{207–209} Der große Nachteil dieser Methode besteht darin, dass der hohe Anteil an Dispergierhilfsmitteln einen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit der herzustellenden Filme haben kann.²¹⁰ Die dritte Methode zur Herstellung stabiler CNT-Tinten besteht in der chemischen Modifizierung der Oberfläche der CNTs. Dabei werden Moleküle kovalent an die Oberfläche angebunden, die in Interaktion mit dem jeweiligen Lösungsmittel treten und somit die Löslichkeit verbessern.²¹¹ Dies kann beispielsweise bereits bei der Aufreinigung der CNTs mit oxidativen Säuren geschehen, wodurch funktionelle Gruppen wie Carboxy- oder Hydroxygruppen an den Oberflächen entstehen.^{196,212} Auch wenn diese Methode es ermöglicht, hohe Feststoffgehalte in der Lösung ohne zusätzliche Dispergierhilfsstoffe zu erreichen, birgt sie den Nachteil, dass für die Knüpfung der kovalenten Bindung das Netzwerk aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen teilweise zerstört wird. Dies wiederum kann negative Folgen auf die Leitfähigkeit der transparenten Schichten haben.⁴ Dieser Effekt tritt allerdings in hohem Maße nur bei MWNTs auf. Bei der Behandlung von SWNTs konnte ein nur geringfügig gestörtes Netzwerk gefunden werden. Dennoch ist die Anzahl der eingeführten funktionellen Gruppen hoch genug, um stabile Dispersionen der so behandelten SWNTs zu erhalten.²¹²

Die Herstellung von Filmen aus den CNT-Tinten kann über unterschiedliche Techniken geschehen. Die hergestellten Filme weisen typischerweise Schichtdicken von etwa 5–150 nm auf. Eine der einfachsten Vorgehensweisen für die Herstellung einer solchen Schicht ist es, die CNT-Tinte mit Hilfe einer porösen Membran zu filtrieren und anschließend mit einem Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser zu spülen, um etwaige Dispersionshilfsstoffe zu entfernen. Anschließend wird der Film getrocknet und auf das gewünschte Substrat überführt.^{12,213} So ist auf einfachem Wege die Herstellung homogener Schichten möglich. Diese Technik erlaubt auch die Verwendung von sehr stark verdünnten CNT-Tinten und ermöglicht eine exakte Kontrolle über die resultierende Schichtdicke. Da es sich um einen indirekten Beschichtungsprozess handelt, können auch schwer benetzbare Substrate beschichtet werden. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in der schlechten Skalierbarkeit des Prozesses und darin, dass es sehr zeitaufwendig ist.⁴

Ein weiteres Verfahren, das sich eher für die Produktion im kleinen Maßstab eignet, ist die Sprühbeschichtung. Dabei wird die verdünnte CNT-Tinte mit einer Druckluftpistole oder einem Ultraschallzerstäuber per Hand oder automatisiert mittels eines Roboters auf das vorgeheizte Substrat gesprüht.^{204,214} Das Heizen des Substrats sorgt dafür, dass die auftreffenden Tropfen augenblicklich verdampfen, sodass sich keine Tropfenmuster ausbilden können, die die Homogenität des Films verschlechtern würden.

Techniken aus der Farb- und Lackindustrie eignen sich auch, um im kleinen bis mittleren Maßstab dünne CNT-Schichten herzustellen. Dafür werden Werkzeuge wie Flachraketel oder Spiralstabrakel verwendet.²¹⁵ Bei der Spiralstabrakel handelt es sich um einen Stab, der mit einem dünnen Draht umwickelt ist. Mit diesem Stab wird ein dünner Film der jeweiligen Lösung auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht, dabei bestimmt der Abstand zwischen den Windungen des Drahtes die entstehende Schichtdicke des Films.⁴

Auch im halbindustriellen Maßstab wurden bereits leitfähige Schichten aus CNTs hergestellt. Dafür wurde ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren unter Verwendung der Schlitzdüsenteknik genutzt. Diese Beschichtungsmethode erlaubt die Herstellung von Filmen auf einer Breite von 2 m bei einer Produktionsgeschwindigkeit von bis zu 500 m/min.¹³ Neben der vollflächigen Beschichtung von Substraten wird in vielen Fällen, beispielsweise für den Einsatz in Touchscreens, eine strukturierte Beschichtung mit Kohlenstoffnanoröhren gewünscht. Neben subtraktiven Verfahren, bei denen selektiv Bereiche aus einer bestehenden Schicht entfernt werden, finden hauptsächlich additive Verfahren

Anwendung. Zu den subtraktiven Verfahren gehören beispielsweise die Elektronenstrahlolithographie oder die Laserablation.^{216,217} Bei den additiven Techniken liegt das besondere Interesse bei der Tintenstrahltechnik, die es erlaubt, je nach Qualität des verwendeten Druckkopfes, Strukturen im Bereich von 5–10 μm zu erzeugen.²¹⁸ Jedoch tritt hier das Problem auf, dass die feinen Düsen durch Agglomerate der relativ langen CNTs leicht verstopfen.

Problematisch bei der Herstellung von dünnen CNT-Schichten ist die relativ schlechte Haftung auf dem Substrat. Insbesondere bei wässrigen Nachbehandlungsschritten kann dies zu einem vollständigen oder teilweisen Verlust der Schicht führen. Bislang wurde diesem Problem entgegengewirkt, indem Molekülmonolagen (*self-assembled monolayer*, SAM) als Haftvermittler genutzt wurden oder die Schicht nach der Herstellung mit einem Polymer überzogen wurde.^{219,220}

Die Qualität der CNT-Schichten für den Einsatzzweck als transparentes elektrisch leitfähiges Material kann durch die beiden Messgrößen des Flächenwiderstands und der Transparenz beurteilt werden. Je nach Anwendungsgebiet werden hier unterschiedliche Werte benötigt. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die möglichen Anwendungsbereiche und die kritischen Werte, die für den jeweiligen Zweck gewünscht sind.

Tabelle 1: Kenndaten für transparente leitfähige Schichten für verschiedene Einsatzbereiche.⁴

Anwendungsbereich	% Transmission	Bereich Flächenwiderstand Ω/sq
Resistiver Touchscreen	86–90	200–500
Oberflächen-kapazitiver Touchscreen	88–90	900–1500
Projiziert-kapazitiver Touchscreen	88–92	100–300
LCD (Pixel)	87–90	100–300
LCD (flächige Elektrode)	87–90	30–80

Bei der Herstellung von dünnen Schichten besteht das Ziel darin, eine möglichst hohe Transparenz bei möglichst niedrigem Flächenwiderstand zu erhalten. Eine höhere Leitfähigkeit oder ein niedrigerer Flächenwiderstand kann verständlicherweise erzielt werden, indem mehr Material und damit eine dickere Schicht aufgetragen wird. Allerdings verringert sich so auch die Transparenz der Schicht. Eine ungefähre Beziehung zwischen den Parametern der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} und der optischen Dichte σ_{oc} in Abhängigkeit von Transmission T und Flächenwiderstand R_s kann durch die folgende

Formel beschrieben werden. Dabei gehen die magnetische Feldkonstante μ_0 und die elektrische Feldkonstante ϵ_0 mit ein:^{13,215,221}

$$T = \left(1 + \frac{1}{2R_s} \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \frac{\sigma_{oc}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2} \approx \left(1 + \frac{188\Omega}{R_s} \frac{\sigma_{oc}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2}. \quad (10)$$

Diese Gleichung wird normalerweise für die Beschreibung von dünnen metallischen Filmen verwendet und ist gültig für den Fall, dass die Schichtdicke einen geringeren Wert aufweist als die Wellenlänge des Lichtes, das zur Bestimmung des Transmissionswerts verwendet wurde.²²¹ In der Regel liegen die Schichtdicken von CNT-Schichten in einem Bereich von 20–150 nm und erfüllen damit diese Bedingung. Absolute Werte für die optische Dichte und die elektrische Leitfähigkeit lassen sich experimentell nur schwer bestimmen. Daher wird für die Bestimmung der Güte von transparenten Schichten der Kehrwert des Quotienten aus beiden Parametern gebildet und dann als Gütefaktor (*figure of merit*, FOM) der Schicht bezeichnet. Meist wird dieser Wert durch eine Regression über mehrere Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken ermittelt. Ein hoher Gütefaktor entspricht einem niedrigen Flächenwiderstand bei hoher Transparenz. Die Leitfähigkeit innerhalb einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren wird im Wesentlichen durch die Kontakte zwischen den einzelnen CNTs bestimmt. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} einer einzelnen CNT ist sehr hoch und kann bis zu 200 000 S/cm betragen, wohingegen in einer Schicht aus zufällig orientierten CNTs Werte von nur etwa 6 600 S/cm erreicht werden können.^{12,222} Dieser Unterschied wird durch hohe Übergangswiderstände hervorgerufen, die zwischen den sich kontaktierenden CNTs auftreten. Dieser Widerstand wird durch mehrere Faktoren beeinflusst und kann im Bereich von 200 k Ω –20 M Ω liegen.²²³ Je dünner eine Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren wird, desto stärker macht sich dieser hohe Kontaktwiderstand bemerkbar. So zeigen sehr dünne Schichten mit Transmissionswerten >90 % deutlich höhere Widerstände als Schichten mit 80 % Transmission, die unter Zuhilfenahme von Gleichung 10 in einen Transmissionsbereich von über 90 % extrapoliert wurden. Dieser sogenannte Perkolationsbereich zeichnet sich dadurch aus, dass nicht mehr die intrinsischen Eigenschaften der CNTs die elektrischen Eigenschaften der Schicht bestimmen, sondern die Anzahl und Qualität der Kontakte der CNTs untereinander. Zur Beurteilung des Perkolationsverhaltens eines Materials lässt sich ein Gütefaktor für die Perkolation Π wie folgt bestimmen:^{221,224}

$$\Pi = 2 \left[\frac{\sigma_{dc}/\sigma_{oc}}{(Z_0 \cdot t_{min} \cdot \sigma_{oc})^n} \right]^{1/(n+1)} \quad \text{mit } Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}}. \quad (11)$$

Der Parameter n wird als Perkolationsexponent bezeichnet und t_{min} gibt die kritische Dicke der Schicht an, unterhalb derer die Leitfähigkeit der Schicht durch Perkolationseffekte bestimmt wird. In Zusammenhang mit der Transmission und dem Flächenwiderstand einer Schicht steht der Perkolationsgütefaktor über folgende Beziehung:^{221,224}

$$T = \left[1 + \frac{1}{\Pi} \left(\frac{Z_0}{R_s} \right)^{1/(n+1)} \right]^{-2}. \quad (12)$$

Um einen möglichst niedrigen Wert für t_{min} zu erhalten, müssen die verwendeten Nanostrukturen einen sehr geringen Durchmesser aufweisen. Nach dieser Theorie werden mit Schichten, die aus sehr dünnen und langen CNTs bestehen, die besten Ergebnisse erzielt. Somit widerspricht sie vielen Überlegungen, nach derer durch die Bündelung mehrerer Nanoröhren zu einem Strang bessere Leitfähigkeiten erreicht werden sollen. Dies würde den Wert für die kritische Schichtdicke erhöhen und zu Schichten führen, deren Eigenschaften durch Perkolationseffekte bestimmt sind.^{221,224}

2.4.2 Graphen und Graphenoxid

Das hohe Interesse an Graphen ist mit seinen ungewöhnlichen Eigenschaften zu begründen. Es ist vollständig impermeabel für Gase, besitzt eine theoretisch sehr hohe spezifische Oberfläche von über $2500 \text{ m}^2/\text{g}$, mit etwa $200\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ eine außergewöhnlich hohe intrinsische Mobilität, einen sehr hohen E-Modul von etwa 1.0 TPa und eine hohe thermische Leitfähigkeit von etwa $5\,000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.^{225–227} Neben diesen herausragenden Eigenschaften und der damit verbundenen Vielzahl an möglichen Anwendungen, macht die relativ hohe Transparenz von etwa 97% und die gute elektrische Leitfähigkeit es zu einem Kandidaten in der Anwendung als transparente leitfähige Elektrode.^{228–230}

In Abbildung 14 sind die elektronischen Zustände von Graphen abgebildet. Das Valenzband wird aus dem voll besetzten π -Band und das Leitungsband aus dem leeren π^* -Band gebildet. An den sechs Ecken der Brillouin-Zone berühren sich das Valenzband und das Leitungsband. An diesen Dirac-Punkten findet jedoch keine Überlappung der Bänder statt, sodass Graphen als Halbleiter mit einer Bandlücke von 0 eV beschrieben werden kann. Elektronen zeigen an dieser Stelle pseudorelativistische Eigenschaften und verhalten sich wie masselose Teilchen. Dieser masselose Ladungstransport sorgt für die ungewöhnlich hohe Mobilität im Graphen, die sogar bei Raumtemperatur erreicht werden kann.^{231–233}

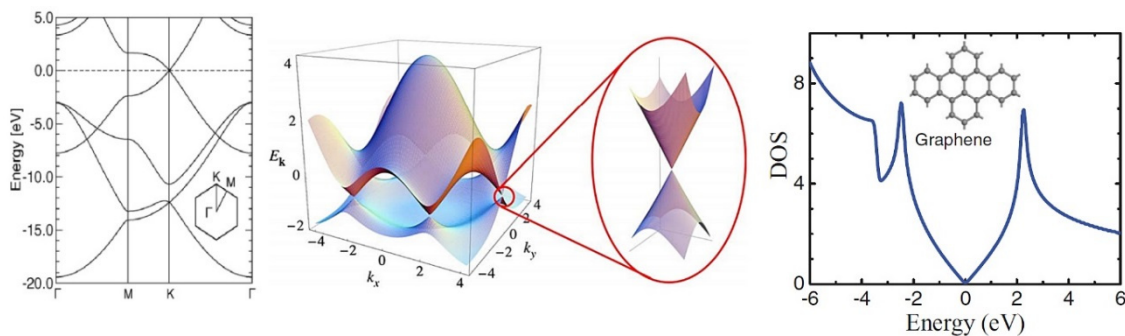


Abbildung 14: Bandstruktur von Graphen (links), dreidimensionale Illustration der Berührungspunkten der Bänder an den Dirac-Punkten (Mitte) und Simulation der Zustandsdichte einer Graphenschicht aus 24 Kohlenstoffatomen (rechts).^{233,234}

Viele der überragenden Werte für Graphen wurden nur an qualitativ sehr hochwertigen Proben gemessen, die über mechanische Exfoliation¹³² oder durch Wachstum auf speziellen Substraten, wie hexagonalem Bornitrid,²³⁵ hergestellt wurden. Graphen, das über kostengünstigere Verfahren hergestellt wird, kann die guten elektrischen Eigenschaften

in vielen Fällen nicht erreichen. Dies verhindert momentan einen Einsatz in industriellen Produkten.²³⁶

Die Herstellung von Graphen über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ermöglicht den Zugang zu großflächigen polykristallinen Filmen, die bereits ausreichend gute Eigenschaften zeigen, um beispielsweise in Transistoren Einsatz zu finden.²³⁷ Als Substrat bei diesem Verfahren werden Folien aus Kupfer verwendet, wodurch nach der Herstellung ein Transferprozess auf das eigentlich zu verwendende Substrat notwendig ist. In Abbildung 15 ist ein solcher Prozess schematisch dargestellt. Trotz des aufwendigen Transfers konnten auf diesem Wege bereits Schichten von guter Qualität in Größen von mehreren Metern hergestellt werden, die Anwendung in Touchscreens finden konnten.²³ Bislang ist die Herstellung über das CVD-Verfahren aufgrund der hohen Energiekosten und des apparativen Aufwands für den kommerziellen Einsatz zu teuer. Zudem wird in vielen Fällen während des Transfers des Graphens das Kupfersubstrat chemisch aufgelöst, wodurch die Kosten weiter erhöht werden. Die Zahl der Defekte innerhalb der so hergestellten Graphenschichten ist außerdem zu hoch, um in anspruchsvollen Anwendungsbereichen wie Hochfrequenztransistoren genutzt werden zu können.²³⁶

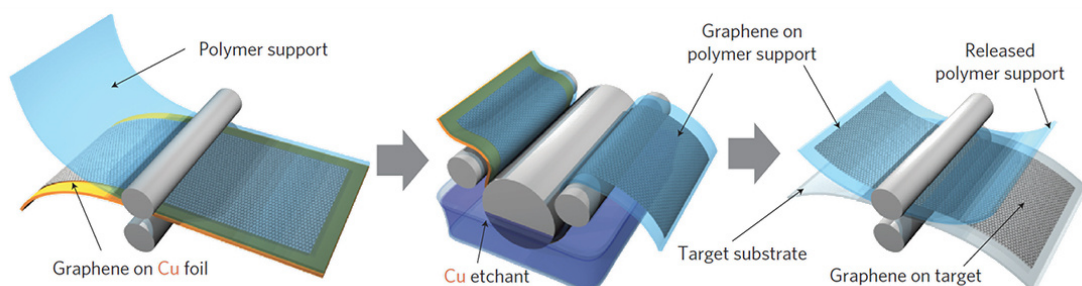


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Transfers von Graphen von einem Kupfersubstrat auf das Zielsubstrat. Häufig wird dabei die Kupferschicht chemisch aufgelöst.²³

Qualitativ hochwertiges Graphen kann durch die Synthese auf Siliciumcarbid (SiC) erhalten werden. Dabei wird ein SiC-Wafer im Ultrahochvakuum auf hohe Temperaturen von über 1000 °C gebracht. Hierdurch sublimieren Si-Atome aus dem Material und eine graphitisierte Oberfläche auf dem Wafer entsteht. Ursprünglich wurde dieser Prozess genutzt, um Stapel aus zufällig orientierten Kristalliten aus turbostratischem Kohlenstoff zu erzeugen.²³⁸ Durch gezielte Prozessführung ist aber auch die Herstellung monoatomarer Graphenlagen möglich.^{239,240} Die hohen Temperaturen bei diesem Verfahren

machen ein Einsatz in herkömmlichen elektronischen Bauteilen unmöglich. Zudem sind SiC-Wafer sehr teuer und nur in kleinen Durchmessern erhältlich.

Neben den Herstellungsprozessen aus der Gasphase ist Graphen auch durch Herstellungsmethoden über Flüssigphasenprozesse zugänglich. Im Allgemeinen zeigen die so hergestellten Materialien jedoch erheblich schlechtere Eigenschaften.

Das Prinzip der Flüssigphasenexfoliation (*liquid phase exfoliation*, LPE) von Graphit beruht darauf, das Material einem Lösungsmittel auszusetzen, welches das Bestreben zeigt, die Oberfläche der einzelnen Graphitkristallite zu vergrößern.²⁴¹ Dabei handelt es sich in den meisten Fällen um nichtwässrige Lösungsmittel,²⁴² wohingegen auch wässrige Prozessierungen möglich sind, sofern geeignete Hilfsstoffe, wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, beigefügt werden.²⁴³ Unter Ultraschallbehandlung werden die Schichten des Graphits aufgebrochen und gehen in die Lösung über. Durch andauernde Behandlung mit Ultraschall und Anreicherung über Zentrifugation können auf diesem Wege Monolagen von Graphen erhalten werden.²³⁶ Vorteilhaft bei diesem Verfahren sind die geringen Kosten und die gute Skalierbarkeit, sodass schnell große Mengen stabiler Graphendispersionen hergestellt werden können.²⁴⁴ Jedoch führt die Behandlung mit Ultraschall dazu, dass die Graphenblättchen zerreißen und zum Teil nur Größen von unter einem Mikrometer zeigen. Die in der Lösung vorliegenden Blättchen werden üblicherweise auch als Graphenkristallite bezeichnet.²³⁶ Die Löslichkeit von Graphen in den jeweiligen Lösungsmitteln ist stark begrenzt und es sind nur Feststoffgehalte von weniger als 0.1 g/L möglich. Auch zeigen die verwendeten Lösungsmittel meist einen hohen Siedepunkt, sind sehr korrosiv oder nicht stabil an Luftsauerstoff. Dadurch wird die Verarbeitung erschwert.²⁴⁵

Eine Variante der Flüssigphasenexfoliation ist die elektrochemische Exfoliation. Bei dieser Methode wird an eine Graphitelektrode, die sich in einer Salzlösung befindet, eine Spannung angelegt. Die Ionen der Lösung interkalieren zwischen die einzelnen Lagen des Graphits und brechen die Struktur auf.²⁴⁵ Wird als Elektrolyt beispielsweise Ammoniumsulfat benutzt, diffundieren Sulfatanionen und Wasser in die Graphitanode und bilden dort Sauerstoff und Schwefeldioxid. Dies führt zum Herausbrechen einzelner Lagen aus Graphen aus der Struktur. Anschließend können die Bruchstücke in einem Lösungsmittel aufgenommen und so eine stabile Graphendispersion erzeugt werden.²⁴⁶

Die derzeit beliebteste Methode zur Herstellung von Graphen aus der flüssigen Phase verläuft über Graphitoxid (GO) beziehungsweise Graphenoxid. Dabei handelt es sich um eine oder mehrere Graphenschichten, die einen hohen Teil an Sauerstoff-funktionalitäten an ihrer Oberfläche tragen. Dazu gehören Hydroxy-, Epoxy- und je

nach vorgeschlagenem Strukturmodell auch Carboxygruppen, wie es schematisch in Abbildung 16 dargestellt ist.²⁴⁷ Die Bezeichnung Graphitoxid wird immer dann genutzt, wenn es sich um das makroskopische Material handelt. Sobald die einzelnen Lagen von oxidierten Schichten aus Graphen betrachtet werden, ist die Bezeichnung Graphenoxid gebräuchlich. Das große Interesse an Graphitoxid, respektive Graphenoxid, liegt darin begründet, dass es sich einfach herstellen und durch die hohe Zahl an Sauerstoff-funktionalitäten sehr gut in Wasser dispergieren lässt. Damit ist es gut zugänglich für großtechnische Anwendungen. Hergestellt wurde es bereits im Jahr 1859 von Brodie durch die Oxidation von Graphit mit Kaliumchlorat in rauchender Salpetersäure.²⁴⁸ Eine von Hummers publizierte Synthese verwendet eine Kombination aus Natriumnitrat, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure.²⁴⁹ Diese Methode wurde weiter variiert, um die Freisetzung giftiger Gase zu verhindern und so den schnellen und einfachen Zugang zu großen Mengen von Graphitoxid zu ermöglichen.^{250,251} Die oxidierende Spezies bei der Herstellung ist das hochexplosive Mn_2O_7 , wodurch eine Kühlung der Reaktion essentiell wichtig ist und dazu führt, dass eine großtechnische Herstellung über dieses Verfahren erschwert wird.^{245,252}

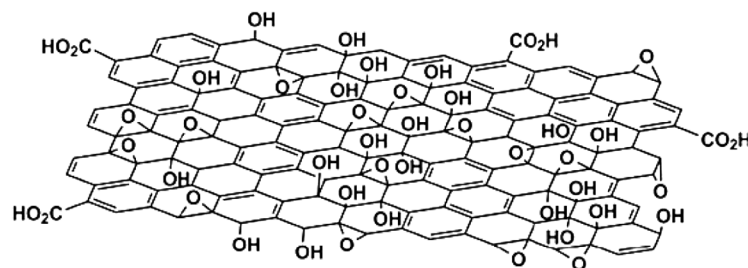


Abbildung 16: Illustration einer Schicht aus Graphenoxid. Hauptsächlich befinden sich Hydroxy- und Epoxyfunktionalitäten im Material. Je nach Strukturmodell werden Carboxygruppen in geringer Konzentration an den Kanten vorgeschlagen.²⁴⁷

Die chemische Exfoliation von Graphit über das Zwischenprodukt Graphitoxid erzeugt deutlich größere Kristallite im Vergleich zur direkten Exfoliation mit Ultraschall. Jedoch werden durch die Einführung der Sauerstofffunktionalitäten auch Defekte in der Schicht erzeugt, die sich später negativ auf die Leitfähigkeit im reduzierten Graphitoxid (rGO) auswirken können.

Der Zugang zu Graphen durch die Reduktion von Graphitoxid ist durch eine Vielzahl von Methoden möglich.²⁵³ Dies kann durch thermische Reduktion²⁵⁴ oder durch chemische Reduktion mit Hydrazin,²⁵⁵ Natriumborhydrid,²⁵⁶ Iodsäure,²⁵⁷ aber auch mit Vitamin C²⁵⁸ geschehen. Daneben ist eine photochemische Reduktion in der Lösung mit

Hilfe eines Fotokatalysators²⁵⁹ oder direkt im Festkörper durch starke Lichteinstrahlung möglich.^{260,261}

Jede dieser Methoden zeigt gewisse Vorteile, wobei keine von ihnen eine vollständige Reduktion von Graphitoxid gewährleistet. Die Epoxy- und Hydroxygruppen, die sich im Bereich der graphitischen Domänen des Materials befinden, lassen sich einfach entfernen, wohingegen Sauerstofffunktionalitäten in der Nähe von Defekten oder am Rand einer Graphenoxidschicht sich kaum vollständig entfernen lassen.²⁵³ Daher wird das so hergestellte Material meist auch nicht als Graphen, sondern nur als reduziertes Graphitoxid (rGO) oder als chemisch umgewandeltes Graphen (*chemically converted graphene*, CCG) bezeichnet.

Die vorgestellten Herstellungsmethoden für Graphen haben zum Teil einen erheblichen Einfluss auf die Qualität des entstandenen Materials. Dies schränkt die Verwendbarkeit für die jeweiligen Anwendungszwecke deutlich ein. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der über die verschiedenen Methoden hergestellten Graphene.

Tabelle 2: Eigenschaften der unterschiedlich hergestellten Graphene.²³⁶

Methode	Kristallitgröße µm	Probengröße mm	Ladungsträgermobilität cm ² /(V·s)
Mechanische Exfoliation	> 1000	> 1	200 000
Flüssigphasenexfoliation	≤ 0.1	≳ 1000	100
Exfoliation über Graphitoxid	ca. 100	≳ 1000	1
CVD	1 000	ca. 1000	10 000
Siliciumcarbid	50	100	10 000

Die Probengrößen, die über mechanische Exfoliation hergestellt werden können, sind zu klein, um in technischen Anwendungen Einsatz zu finden. Deswegen bleibt das so hergestellte Graphen Forschungszwecken vorbehalten. Über die flüssige Phase hergestellte Graphene zeigen eine sehr geringe laterale Ausdehnungen und vergleichsweise niedrige Mobilitäten. Durch die Überlappung der einzelnen Blättchen können aber durchgängig große Flächen mit Graphen beschichtet werden. Diese Materialien eignen sich dann für den Einsatz als transparente leitfähige Filme,²²⁸ in Kompositen,²⁶² in bio-medizinischen Anwendungen²⁶³ oder in Energiespeichern.²⁶⁴ Die aus der Gasphase hergestellten Graphene sind deutlich teurer in der Herstellung, eignen sich aber auch für anspruchsvollere Anwendungen wie nanoelektronische Bauteile, Sensoren oder für den Einsatz in Transistoren.^{236,265}

Im Anwendungsfeld der transparenten leitfähigen Filme stehen Schichten aus Graphen in direkter Konkurrenz zu Schichten aus Carbon Nanotubes.^{234,266} Beide Materialien ermöglichen die Herstellung transparenter Filme mit guten Transmissionswerten und Leitfähigkeiten. Zudem eignen sie sich durch ihre mechanische Widerstandsfähigkeit und Flexibilität für den Einsatz auf flexiblen Substraten. Hier zeigen Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren etwas bessere Eigenschaften. Dies wird damit begründet, dass das Netzwerk aus Kohlenstoffnanoröhren dichter miteinander verwoben ist und dadurch besser mechanischer Belastung und höheren Winkeln bei einer Verbiegung widersteht.²⁶⁶

Bezüglich der optoelektrischen Eigenschaften können mit Schichten aus Graphen niedrigere Widerstände bei gleicher Transparenz erreicht werden als mit Schichten aus CNTs. Dabei liegen die bislang besten Werte für Graphenschichten bei einem Widerstand von $8.8 \Omega/\text{sq}$ und einer Transparenz von 84 %.²⁶⁷ Mit CNT-Schichten konnten nur etwas schlechtere Werte von $30 \Omega/\text{sq}$ bei 83 % Transparenz erzielt werden.¹² Allerdings zeigen lediglich Graphenschichten, die aus der Gasphase hergestellt wurden, solch gute Eigenschaften. Schichten, die aus Graphen hergestellt wurden, das aus der flüssigen Phase entstand, liegen mit Werten von über $1\,000 \Omega/\text{sq}$ bei etwa 80 % Transparenz deutlich darüber.²⁶⁶ Das schlechte Verhalten dieser Materialien liegt darin begründet, dass über die Herstellung aus der flüssigen Phase ein großer Anteil an Blättchen erzeugt wird, die aus mehreren Lagen Graphen bestehen. Diese zeigen eine deutlich verringerte Transparenz im Vergleich zu einer einzelnen Lage aus Graphen, ohne eine signifikant bessere Leitfähigkeit zu zeigen. Ein Stapel aus nur 5 Schichten Graphen sorgt bereits für eine Verringerung der Transparenz um 10 %.²³⁰

Damit eine durchgängig leitfähige Schicht aus Graphenkristalliten erzeugt werden kann, müssen diese zu einem gewissen Teil überlappen. Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, bestimmen die Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Strukturen dabei die wesentlichen Eigenschaften der Schicht, sofern nicht eine Mindestschichtdicke erreicht wird. Damit solche Perkolationseffekte nicht auftreten, wird für Graphenschichten, die aus einzelnen überlappenden Kristalliten bestehen, eine Mindestschichtdicke von 20 nm angenommen.²²¹ Jedoch ist die Absorption des Lichts einer Schicht aus Graphen mit dieser Dicke so groß, dass nur eine niedrige Transparenz erreicht wird. Daher wird angenommen, dass es kaum möglich sein wird, Graphenschichten aus überlappenden Blättchen zu erzeugen, die eine Transparenz von mehr als 90 % bei einem Flächenwiderstand von weniger als $100 \Omega/\text{sq}$ aufweisen.²²¹ Dies gilt jedoch nur für undotierte

Schichten. Durch eine Dotierung der Graphenschicht könnte es möglich sein, dass in Zukunft deutlich bessere Werte erzielt werden.²⁶⁸

Neben Schichten, die ausschließlich aus Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren bestehen, gibt es auch eine Reihe von Kompositmaterialien, die eine Kombination beider Materialien oder andere nanoskopische Materialien wie Silbernanodrähte verwenden.²⁶⁹ Bei diesen Systemen sollen die Kohlenstoffnanoröhren oder Nanodrähte als leitfähige Brücken zwischen den einzelnen Graphenkristalliten dienen, um auf diesem Wege eventuell auftretende Perkolationseffekte zu unterdrücken.²⁷⁰

Ein anderes Kompositmaterial kann erzeugt werden, indem ein Film aus Kohlenstoffnanoröhren mit einer Lage aus Graphenoxid überschichtet wird.²⁷¹ Schematisch wird ein Ausschnitt dieser Schicht in Abbildung 17 dargestellt.

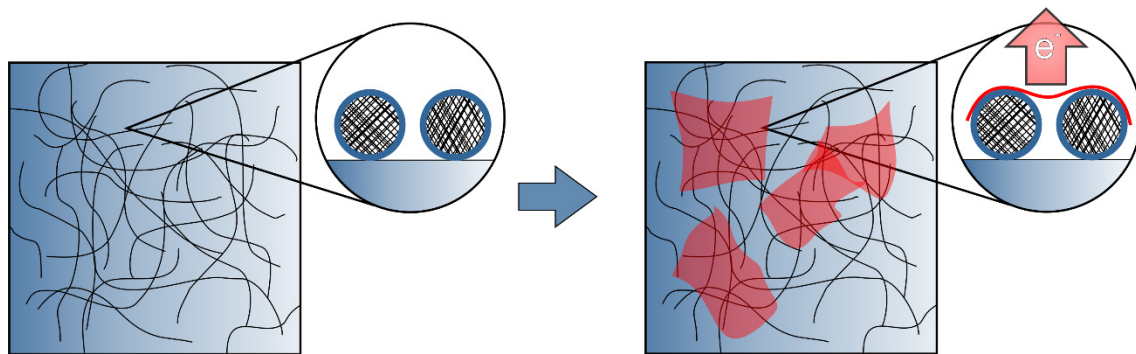


Abbildung 17: Darstellung eines CNT-GO-Komposits. Durch die Lage aus Graphenoxid (rot) wird die Elektronenmobilität im CNT-Netzwerk erhöht, wodurch sich der Flächenwiderstand der Schicht senkt (nach²⁷¹).

Es konnte gezeigt werden, dass in einem solchen Material sich bei nahezu gleichbleibender Transparenz die Leitfähigkeit deutlich erhöht. Begründet wurde dies mit der hohen elektronenziehenden Wirkung von Graphenoxid, die eine p-Dotierung in den Kohlenstoffnanoröhren hervorruft. Hierdurch erhöht sich die Elektronenmobilität innerhalb des CNT-Netzwerkes und es wird die Schottky-Barriere zwischen den metallischen und halbleitenden Nanoröhren verringert. So kann der Flächenwiderstand erheblich abgesenkt werden.²²³

3 Methoden und Materialien

In den folgenden Abschnitten werden die durchgeführten Experimente, verschiedenen Herstellungsmethoden und Analyseverfahren vorgestellt. Bei den hier aufgeführten Versuchen handelt es sich um häufig durchgeführte Standardsynthesen. Abweichungen von diesen Vorschriften werden im Ergebnisteil erläutert und diskutiert. Für Synthesen wurde ausschließlich Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit von $0.055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ verwendet, das über eine Anlage vom Typ MicroPure der Firma Thermo Electron LED GmbH gewonnen wurde.

3.1 Präparation verschiedener Zinkoxidmorphologien

Zur Untersuchung des Verhaltens von dotierten Zinkoxidnanopartikeln wurden diese mit Hilfe der polyolvermittelten Synthese gewonnen. Die Herstellung von dünnen Schichten aus Zinkoxid wurde, wie in Kapitel 2.3 erläutert, über ein mehrstufiges Verfahren durchgeführt. Zuerst wurde eine Saatschicht aus Zinkoxidnanopartikeln auf das entsprechende Substrat aufgebracht. Danach folgten je nach Anwendungszweck ein oder zwei Wachstumsschritte durch chemische Badabscheidung in wässriger Lösung bei erhöhten Temperaturen. Außerdem wurden Versuche zur Erzeugung von Mikrostrukturen, bestehend aus nanoskopischen Zinkoxidkristallen, durchgeführt. Im Folgenden werden die einzelnen Parameter und die Durchführung der einzelnen Synthesen aufgeführt.

3.1.1 Synthese von Zinkoxidnanopartikeln

Um dotierte Zinkoxidnanopartikel durch Synthesen in hochsiedenden Alkoholen herzustellen, wurde der Vorschrift von Feldmann *et al.*²⁷² gefolgt.

Zu 50 mL Diethylenglycol (DEG) werden bei einer Temperatur von 85°C 5 g (22.8 mmol) Zinkacetatdihydrat gegeben und teilweise gelöst. Unter Rühren wird 1 mL Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch schnell auf eine Temperatur von 180°C erhitzt. Nach 2 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 50 mL Ethanol versetzt. Der entstandene Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt, zweimal mit Ethanol gewaschen und anschließend bei 60°C getrocknet.

Eine Variante dieser Synthese wurde von Hammarberg *et al.*²⁷³ beschrieben. Hierbei werden 7 mL DEG und 0.14 mL Wasser mit 0.14 g (0.64 mmol) Zinkacetatdihydrat versetzt und in ein dicht schließendes Mikrowellengefäß gegeben. Dieses Gemisch wird für 30 min bei 200 °C in einer Synthesemikrowelle erhitzt und anschließend der entstandene Feststoff durch Zentrifugation abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und bei 60 °C getrocknet.

Die Dotierung der Nanopartikel erfolgt bei beiden Reaktionsvarianten indem das entsprechende Reagenz zusammen mit Zinkacetatdihydrat dem Reaktionsgemisch zugefügt wird. Dabei wird für die Dotierung entweder Gallium(III)-nitrathydrat, verschiedene Indium(III)-Salze oder Titan(IV)-tetrakispropoxid (TTIP) in unterschiedlichen Mengen zugesetzt.

Zur Herstellung von Zinkoxidnanopartikeln wurden drei verschiedene Synthesarten durchgeführt, um sie als Saatmaterial für die chemische Badabscheidung zu nutzen.

Der Vorschrift von Wang *et al.*¹¹⁹ folgend, werden 4.39 g (20 mmol) Zinkacetatdihydrat in 200 ml Isopropanol bei einer Temperatur von 85 °C unter starkem Rühren gegeben. Anschließend erfolgt die tropfenweise Zugabe von 2.77 mL (20 mmol) Triethylamin (TEA). Die Lösung wird 10 min bei 85 °C gerührt und anschließend bei Raumtemperatur mehrere Stunden stehen gelassen.

Eine Synthesestrategie zur Herstellung sehr kleiner Zinkoxid Nanopartikel (*Quantum Dots*) wird von Jacobsson und Edvinsson²⁷⁴ beschrieben. Hierfür werden 0.55 g (2.5 mmol) Zinkacetatdihydrat schnell zu 25 mL kochendem Ethanol gegeben und für 1 min gerührt. Dann wird die Lösung mit Hilfe eines Eisbades gekühlt. Dazu wird unter Rühren langsam eine Lösung aus 0.15 g (3.6 mmol) Lithiumhydroxidmonohydrat in 25 mL Ethanol gegossen. Anschließend wird die Lösung für mindestens 12 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Durch Zugabe von ca. 200 mL Heptan erfolgt die Ausfällung der Nanopartikel aus der Lösung. Die Partikel werden durch Zentrifugation von der Lösung getrennt und im noch feuchten Zustand mit 50 mL Ethanol aufgenommen.

Um die Nanopartikel auf die Glas-, Wafer- oder Goldoberfläche aufzubringen, wurde entweder das Tauchziehverfahren oder das Sprühbeschichtungsverfahren angewendet. Beim Tauchziehverfahren wird das Substrat senkrecht in eine Haltevorrichtung eingespannt und mit konstanter Geschwindigkeit in die entsprechende Nanopartikel-suspension eingetaucht. Nach einer Wartezeit wird das Substrat wieder aus der Lösung

herausgezogen und danach bei 160 °C für 30 min getempert. Insgesamt wird dieser Vorgang zweimal mit jeder Probe durchgeführt.

Die Aufbringung der Nanopartikel über das Sprühbeschichtungsverfahren erfolgt indem zuerst das Substrat mittels einer Heizplatte auf eine Temperatur von ca. 120 °C erhitzt wird. Anschließend wird mit Hilfe einer Airbrush-Pistole die Nanopartikel-suspension aufgesprüht. Danach wird das Substrat im Ofen für 30 min bei 160 °C erhitzt.

Die Erzeugung von Zinkoxidnanopartikeln direkt auf der Probenoberfläche erfolgte über ein Verfahren, das von Greene *et al.*¹¹⁸ beschrieben wird. Hierbei wird das entsprechende Substrat in eine Lösung aus 110 mg (0.5 mmol) Zinkacetatdihydrat in 100 mL Ethanol getaucht, nach 10 s mit Ethanol abgespült und anschließend im Stickstoffstrom trockengeblasen. Dieser Vorgang wird bis zu fünfmal wiederholt. Anschließend wird das Substrat bei 350 °C für 20 min im Ofen erhitzt.

In einer modifizierten Variante wird die ethanolische Salzlösung direkt mit Hilfe einer Airbrush-Pistole auf das vorgeheizte (120 °C) Substrat gesprüht. Es folgt die Erhitzung des Substrats für 30 min bei 160 °C im Ofen.

3.1.2 Chemische Badabscheidung von Zinkoxidfilmen

Zinkoxidfilme wurden mit Hilfe von zwei aufeinanderfolgenden Wachstumsschritten hergestellt. Im ersten Wachstumsschritt wird eine Vorschrift von Greene *et al.*²⁷⁵ befolgt. Hierbei werden in einem verschließbaren Gefäß 0.35 g (2.5 mmol) Hexamethylen-tetramin (HMTA) in 100 mL Wasser gelöst und 0.75 g (2.5 mmol) Zinknitrat-hexahydrat zugegeben. Anschließend wird das zu beschichtende Substrat, auf dem sich die Zink-oxidnanopartikel befinden, in die Lösung gehängt, das Gefäß verschlossen und für 60 min bei 90 °C im Ölbad erhitzt. Danach wird das Substrat aus der Lösung entfernt, mehrmals mit Wasser gespült und dann im Ofen bei 60 °C getrocknet.

In einer Variante des ersten Wachstumsschritts, die von Dr. Florian Waltz¹²² entwickelt wurde, wird die Ausgangslösung mit einer Wassermenge von 75 ml hergestellt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird eine Lösung aus 83 mg (0.21 mmol) Natrium-hyaluronat (NaHy), gelöst in 25 ml Wasser, der Reaktion zugegeben.

Zur Untersuchung des Einflusses des Polysaccharids Chondroitin-6-sulfat (C6S) auf das Wachstum der Zinkoxidfilme auf Glas während des ersten Wachstumsschritts, wurde die Vorschrift in einer modifizierten Form durchgeführt.

Dabei wird eine Lösung aus 0.35 g (2.5 mmol) HMTA, 0.75 g (2.5 mmol) Zinknitrathexahydrat und 75 ml Wasser in ein verschließbares Gefäß gegeben und das mit Zinkoxidnanopartikeln beschichtete Glassubstrat in die Lösung gehängt. Das Gefäß wird verschlossen und in einem Ölbad für 60 min auf 90 °C erhitzt. Nach einer bestimmten Zeit wird eine Lösung aus C6S, gelöst in 25 mL Wasser, zu der Syntheselösung gegeben. Die Menge an zugegebenem C6S wird in einem Bereich zwischen 5 mg (0.01 mmol) und 300 mg (0.62 mmol) bei einem Zugabezeitpunkt von 15 min nach Reaktionsbeginn variiert. Der Zugabezeitpunkt der C6S-Lösung zu der Syntheselösung wird in einem Zeitraum von 0 min bis 45 min nach Reaktionsbeginn bei einer Menge an C6S von 100 mg (0.21 mmol) variiert. Diese Experimente fanden im Rahmen der Bachelorarbeiten von Niklas Burlies und Kim Dana Kreisköther statt.^{276,277} Die Strukturformeln der eingesetzten Polysaccharide sind in Abbildung 18 gezeigt.

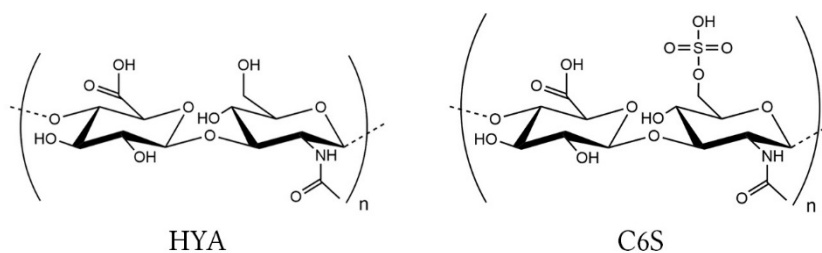


Abbildung 18: Strukturformeln von Hyaluronsäure (HYA, links) und Chondroitin-6-sulfat (C6S, rechts).

Der zweite Wachstumsschritt wurde nach einer Vorschrift von Baxter und Schmuttenmaer⁷ durchgeführt.

Zu einer Lösung aus 1.40 g (10 mmol) HMTA, gelöst in 100 mL Wasser, werden 2.97 g (10 mmol) Zinknitrathexahydrat gegeben und die Lösung wird in ein verschließbares Gefäß überführt. In diese Lösung wird das Substrat aus dem ersten Wachstumsschritt gehängt und das Gefäß wird verschlossen für 60 min bei 85 °C im Ölbad erhitzt. Anschließend wird das Substrat aus der Lösung entfernt, mehrmals mit Wasser abgespült und im Ofen bei 60 °C getrocknet.

Um die Schichten in diesem Reaktionsschritt zu dotieren, werden verschiedene Verbindungen in unterschiedlichen Mengen der Reaktion zugesetzt. Darunter die Verbindungen Gallium(III)-nitrat-hydrat, verschiedene Indium(III)-Salze oder Titan(IV)-tetra-isopropoxid (TTIP).

3.1.3 Mikrostrukturierung von Zinkoxidnanomaterialien

Zur Erzeugung von Zinkoxidmikrostrukturen werden Substrate aus Silicium oder Gold verwendet. Dazu werden die Oberflächen von Silicium-Wafern und mit Gold beschichtete Silicium-Wafer mit einem Fotolack strukturiert.

Die Oberfläche wird nach einer Ausheizphase von 10 min bei 100 °C und anschließendem Abkühlen mit Hilfe einer Lackschleuder mit einem Fotolack vom Typ AZ 9260 der Firma Microchemicals GmbH beschichtet. Dabei beträgt die Solldicke des Lacks 4,3 µm. Nach einer thermischen Behandlung bei 95 °C und einer anschließenden Ruhephase wird der aufgetragene Lack mit Hilfe einer Maske partiell belichtet und mit einem Sprühentwickler behandelt. Zur weiteren Aushärtung des Lacks folgt eine thermische Behandlung für 15 min bei 100 °C. Dann wird der Wafer über ein Trennschleifverfahren in Stücke mit den Maßen 1,5 x 7,2 cm² zerteilt.

Die Herstellung der mit Lack strukturierten Substrate wurde von Johannes Rittinger am Institut für Mikroproduktionstechnik (IMPT) durchgeführt.

Die Schicht aus Zinkoxid wurde, wie in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 beschrieben, über das Aufbringen von Zinkoxidnanopartikeln auf das strukturierte Substrat und eine anschließende chemische Badabscheidung hergestellt.

Das Substrat wird auf einer Heizplatte auf eine Temperatur von 120 °C erhitzt und entweder mit einer Suspension aus Zinkoxidnanopartikeln in Ethanol oder mit einer Lösung aus Zinkacetatdihydrat in Ethanol besprüht. Anschließend wird das Substrat bei 160 °C im Ofen für 30 min erhitzt. Dann wird das Substrat senkrecht in eine Lösung aus 0,35 g (2,5 mmol) HMTA, 0,75 g (2,5 mmol) Zinknitratsexahydrat und 100 mL Wasser in ein verschließbares Gefäß gehängt. Das verschlossene Gefäß wird bei 85 °C für 60 min im Ölbad erhitzt. Nach der Reaktion wird das Substrat aus der Lösung entfernt und mehrmals mit Wasser gespült. Um noch anhaftende Lackreste zu entfernen, wird das Substrat mehrmals mit Aceton gespült und anschließend bei 60 °C getrocknet.

3.2 Präparation von Kohlenstoffnanoröhren als transparentes Elektrodenmaterial

Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte zur Herstellung stabiler wässriger Dispersionen aus Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt. Zudem wird die Vorgehensweise zur Erzeugung dünner Filme aus Kohlenstoffnanoröhren erläutert.

3.2.1 Herstellung stabiler Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhren

Die Aufreinigung des Ausgangsmaterials und die Herstellung von Dispersionen aus Single Wall Nanotubes (SWNT) erfolgte nach einer Vorschrift von Bibin T. Anto.²⁷⁸ Es werden 20 g pastöses SWNT-Ausgangsmaterial vom Fraunhofer IWS langsam mit 200 mL Salpetersäure (70 %) versetzt. Nach der Zugabe wird die Temperatur der Dispersion auf 130 °C erhöht und das Gemisch für mindestens 3 h unter Rückfluss erhitzt bis die Freisetzung brauner Gase deutlich abgenommen hat. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Gemisch in 200 mL Wasser gegossen. Der Feststoff wird durch Zentrifugation von der Lösung getrennt und mehrmals mit insgesamt 1 L Wasser gewaschen und durch Zentrifugation wieder getrennt. Zuletzt wird der Feststoff mit 150 mL Wasser aufgenommen. Das Gemisch wird in einen Dialyseschlauch überführt und 3 Tage in Wasser gelagert, wobei das Wasser regelmäßig ausgetauscht wird. Anschließend wird die Dispersion für 30 min bei 80 W Ausgangsleistung mit einem Ultraschalldesintegrator vom Typ S-450D der Firma Branson behandelt. Durch kurze Zentrifugation wird nicht dispergierter Feststoff von der Lösung getrennt.

3.2.2 Aufbringung von Kohlenstoffnanoröhren auf verschiedene Substrate

Dünne Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren wurden sowohl auf Glassubstrate als auch auf flexible transparente Polycarbonatfolien aufgetragen. Dafür wurde entweder eine manuelle Sprühbeschichtung oder eine automatische Sprühbeschichtung unter Verwendung eines Sprühroboters durchgeführt. Bei beiden Methoden wurden stark verdünnte wässrige Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhren mit einem Feststoffanteil von 0.01 % verwendet.

Die manuelle Sprühbeschichtung wird durchgeführt, indem das zu beschichtende Substrat auf einer Heizplatte fixiert und auf eine Temperatur von 80 °C erwärmt wird. Die

Dispersion wird mit einer Airbrush-Pistole bei einem angelegten Druck von 3 bar in mehreren Stößen gleichmäßig auf das Substrat gesprüht. Je nach einzustellender Transparenz bzw. Leitfähigkeit werden zwischen 10 und 100 Sprühstöße benötigt.

Die automatische Sprühbeschichtung wird mit einem Tischroboter der Firma Walther Systemtechnik durchgeführt. Der Roboter ist mit einer Heizplatte, einem ansteuerbarem XYZ-Arm und einem Sprühventil vom Typ SMS-02 ausgestattet. Programmiert wurde der Roboter mit der Software *PC Interface Software for X-SEL 7.6.6.0* der Firma IAI Corp.

Die Beschichtung erfolgt, indem das entsprechende Substrat auf der Heizplatte auf eine Temperatur von 80 °C erwärmt wird und anschließend bei einem Zerstäubungsdruck von 1 bar und einem Materialanpressdruck von 1 bar gleichmäßig mit mehreren kurzen Sprühstößen beschichtet wird. Während eines Sprühstoßes wird das Sprühventil mit einer konstanten Geschwindigkeit über das Substrat bewegt, um eine homogene Beschichtung zu erreichen.

3.3 Synthese von Graphitoxid

Die Herstellung von Graphitoxid erfolgte in zwei verschiedenen Varianten. Zum einen wird eine Synthese nach der Vorschrift von Han *et al.*²⁷¹ verfolgt und ergänzend eine Synthesevorschrift für hochoxidiertes Graphitoxid von Marcano *et al.*²⁵⁰

Die Herstellung erfolgt, indem 2 g (166 mmol) pulverförmiges Graphit mit einer Korngröße von unter 2 µm mit 46 mL (860 mmol) konzentrierter Schwefelsäure unter starkem Rühren versetzt wird. Unter Eiskühlung werden über einen Zeitraum von 30 min 6 g (38 mmol) Kaliumpermanganat zugegeben und das Gemisch wird weitere 2 h unter Kühlung gerührt. Anschließend wird 4 Tage bei Raumtemperatur stark gerührt. Danach erfolgt die langsame Zugabe von 300 mL Eiswasser und 50 ml verdünnter Wasserstoffperoxidlösung (3 %). Die Mischung wird über Nacht stehen gelassen und der Überstand dann vorsichtig abgossen. Der Feststoff wird durch Zugabe von 150 mL Wasser und anschließender Zentrifugation sofort gewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von etwa 3 erreicht hat. Der Feststoff wird erneut mit Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet.

Hochoxidiertes Graphitoxid wird erzeugt, indem eine Mischung aus 10 mL (172 mmol) konzentrierter Phosphorsäure und 90 mL (1.67 mol) konzentrierter Schwefelsäure unter

Rühren zu 0.75 g (62 mmol) pulverförmigem Graphit gegeben wird. Anschließend erfolgt die Zugabe von 4.5 g (28 mmol) Kaliumpermanganat. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 °C erhitzt und für 18 h gerührt. Die Mischung wird in eine Lösung aus 100 mL Eiswasser und 1.5 mL Wasserstoffperoxid (30%) gegossen. Danach werden weitere 300 mL Wasser zugefügt. Der entstandene Feststoff wird durch Zentrifugation abgetrennt und durch die Zugabe von jeweils 200 mL Wasser und anschließender Zentrifugation solange gewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von etwa 3 aufweist. Danach wird der Feststoff mit 50 mL Ethanol aufgenommen, gerührt und wieder durch Zentrifugation abgetrennt. Abschließend wird der Feststoff mit Wasser aufgenommen und gefriergetrocknet.

3.4 Sequentieller Aufbau transparenter leitfähiger Schichten

Durch das sukzessive Auftragen von Zinkoxidnanopartikeln, Kohlenstoffnanoröhren und Graphitoxid auf ein Substrat, das entweder aus Glas oder aus flexiblem Polycarbonat besteht, kann ein Mehrschichtmaterial hergestellt werden, das sowohl transparent, elektrisch leitend als auch mechanisch stabil ist.

3.4.1 Nanopartikelgrundierung und Aufbringung der leitenden Schicht

Vor dem Aufbringen der leitenden Schicht wird eine Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln aufgesprüht. Hierfür wird eine ethanolische Suspension der Nanopartikel verwendet, die nach einer Vorschrift von Jacobsson und Edvinsson²⁷⁴ (s. Kapitel 3.1.1) hergestellt wurde. Die Suspension wird mit einer Airbrush-Pistole auf das auf 80 °C vorgeheizte Substrat aus Glas oder Polycarbonat gleichmäßig aufgesprüht und kurz trocknen gelassen.

Die elektrisch leitende Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren wird entweder über die manuelle Sprühbeschichtungsmethode oder über einen automatischen Sprühprozess aufgetragen. Beide Methoden werden in Kapitel 3.2.2 erläutert.

3.4.2 Dotierung mit Graphenoxid

Die Herstellung einer sprühfähigen Suspension von Graphenoxid in Wasser wird von Han *et al.*²⁷¹ beschrieben. Hierbei werden 40 mg des entsprechenden Graphitoxids mit

100 mL Wasser versetzt und durch Schütteln teilweise suspendiert. Anschließend wird das Gemisch für eine Stunde mit einem Ultraschalldesintegrator vom Typ S-450D der Firma Branson bei einer Ausgangsleistung von 120 W unter Eiskühlung behandelt. Danach werden nicht dispergierte Feststoffreste durch Zentrifugation abgetrennt. Die so entstandene Dispersion aus Graphenoxid wird dann mittels der manuellen bzw. der automatisierten Sprühbeschichtungsmethode auf das auf 65 °C vorgeheizte Substrat aufgetragen.

3.4.3 Strukturierung

Die Strukturierung der leitfähigen Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren und der darüber liegenden dotierenden Schicht aus Graphenoxid wird erreicht, indem bei der Auftragung mit mehreren Masken gearbeitet wird. Das Substrat wird also nur partiell beschichtet. Es wird mit drei Masken aus Edelstahl mit den Maßen von 19.0 x 12.8 cm² und einer Dicke von 250 µm gearbeitet, die von der Firma multiflex GmbH hergestellt wurden. Dabei ergibt die Kombination der drei Masken ein Testmuster, das sechs Testfelder mit Zuleitungen und den entsprechenden Kontaktierungspunkten verbindet. Abbildung 19 zeigt schematisch die Strukturen der einzelnen Masken und eine Kombination aller Masken um den Verlauf der Struktur zu verdeutlichen.

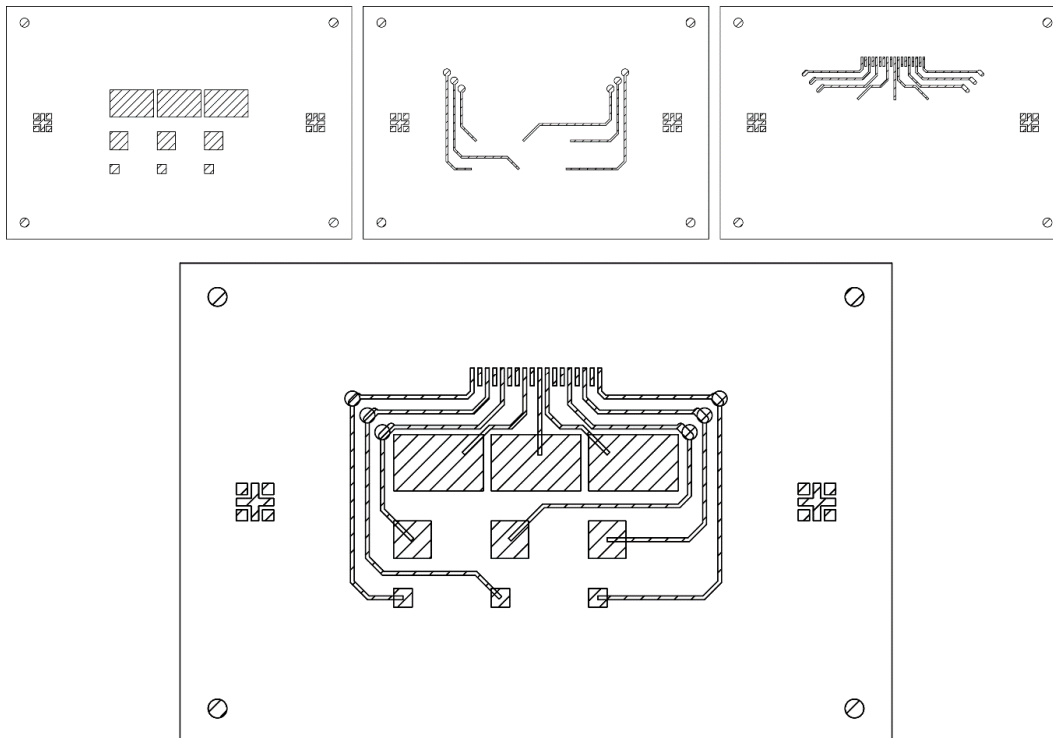


Abbildung 19: Schematische Darstellung der für die Strukturierung verwendeten Masken. Oben: Einzelne Masken für Testfelder, Zuleitungen und Kontaktierungspunkte. Unten: Vergrößerte Darstellung der gesamten Struktur, durch Kombination aller drei Masken.

Vor der Strukturierung wird das entsprechende Substrat, wie in Kapitel 3.4.1 erläutert, vollflächig mit einer Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln versehen. Die Herstellung der Strukturen erfolgt, indem zuerst eine Maske auf dem vorgeheizten Substrat aus Glas oder Polycarbonat fixiert wird und dann eine Suspension aus Kohlenstoffnanoröhren in Wasser aufgesprüht wird. Anschließend wird die Maske gewechselt und erneut mit der gleichen Suspension beschichtet. Nachdem alle Masken verwendet worden sind, wird erneut die erste Maske aufgelegt und es wird eine Suspension aus Graphenoxid in Wasser aufgesprüht. Danach wird mit den anderen Masken analog verfahren.

3.5 Charakterisierungsmethoden

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten analytischen Methoden vorgestellt. Dabei wird bei Standardmethoden vornehmlich auf die gewählten Messparameter und auf eventuelle Besonderheiten bei der Messung eingegangen. Da es sich bei der Konfokalmikroskopie um eine weniger häufig genutzte mikroskopische Charakterisierungsmethode handelt, wird diese ausführlicher vorgestellt. Darüber hinaus wird auch auf die Hintergründe zur elektrischen Charakterisierung der Proben näher eingegangen.

3.5.1 Röntgen-Diffraktometrie

Zur Phasenidentifikation, Prüfung der Phasenreinheit und zur Bestimmung von Partikelgrößen wurden Röntgen-Beugungsexperimente sowohl an dünnen Filmen, als auch an pulverförmigen Proben durchgeführt.

Röntgen-diffraktometrische Untersuchungen an dünnen Filmen und Schichten wurden in Reflexionsgeometrie an einem Theta/Theta-Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Die Proben wurden je nach Bedarf in einem Winkelbereich zwischen $2-70^\circ 2\theta$ gemessen.

Pulverförmige Proben wurden an einem Stadi-P-Diffraktometer der Firma STOE in Transmissionsgeometrie in einem Winkelbereich von $2-70^\circ 2\theta$ untersucht. Die Auswertung erfolgte in beiden Fällen mit der Software Win XPOW 1.08 der Firma STOE.

Zur Ermittlung der Größe von nanokristallinen Partikeln wurde die Partikelgrößenbestimmung nach Scherrer durchgeführt:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)}. \quad (13)$$

Hierbei steht D für die endliche Ausdehnung des Kristallits, K für einen Formfaktor und λ für die verwendete Wellenlänge der Röntgen-Strahlung. Mit $FWHM$ wird die Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*) des untersuchten Reflexes beim Beugungswinkel θ angegeben.

3.5.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde genutzt um die hydrodynamischen Durchmesser von Partikeln in stabilen Dispersionen in verschiedenen Lösungsmitteln zu bestimmen. Das Messprinzip beruht darauf, dass eine Probe mit polarisiertem monochromatischem Licht bestrahlt wird und das rückgestreute Licht analysiert wird. Durch kontinuierliche Bewegung der Partikel in der Probe kommt es zu sich ständig verändernden Interferenzerscheinungen des rückgestreuten Lichts, aus denen sich der Diffusionskoeffizient D der Partikel ermitteln lässt. Mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung lässt sich daraus der hydrodynamische Partikelradius r errechnen:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}. \quad (14)$$

Dabei steht k_B für die Boltzmann-Konstante, T für die Temperatur während der Messung und η für die Viskosität des verwendeten Lösungsmittels.

Die Messungen erfolgten an einem Zeta Sizer Nano ZS der Firma Malvern Instruments.

3.5.3 Elektronenmikroskopische Untersuchungsmethoden

Rasterelektronenmikroskopisch wurden Proben an einem Feldemissionsraster-elektronenmikroskop vom Typ JSM-6700F der Firma JEOL untersucht. Dabei wurde eine Beschleunigungsspannung von 2.0 kV verwendet. Die Messungen wurden von Dr. Imke Bremer, Katharina Nolte, Dr. Maria Schweinefuß, Sergej Springer, Dr. Florian Waltz und Dr. Gesa Zahn durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von der Firma Bayer Technology Services an einem Transmissionselektronenmikroskop CM 20 der Firma Philips angefertigt.

Die grafische Auswertung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgte mit der Software ImageJ 1.45s der *National Institutes of Health, Bethesda, USA*.

3.5.4 Konfokalmikroskopie

Im Gegensatz zur herkömmlichen Hellfeldlichtmikroskopie wird bei der konfokalen Mikroskopie nicht das gesamte Präparat beleuchtet, sondern immer nur ein kleiner Punkt, der im Fokus des Objektivs liegt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass kein Licht aufgenommen wird, das sich außerhalb des Fokusbereiches befindet. Dies erhöht den Kontrast des resultierenden Bildes deutlich. Licht außerhalb der Fokusebene wird ausgeblendet, indem der Strahlengang hinter der Lichtquelle mit einer Illuminationslochblende und vor dem Detektor mit einer konfokalen Blende verengt wird. In Abbildung 20 wird schematisch gezeigt, wie Licht aus der Fokusebene des Objektivs auf den Detektor trifft und Licht außerhalb des Fokusbereiches durch die konfokale Blende nur mit geringer Intensität auf den Sensor trifft.

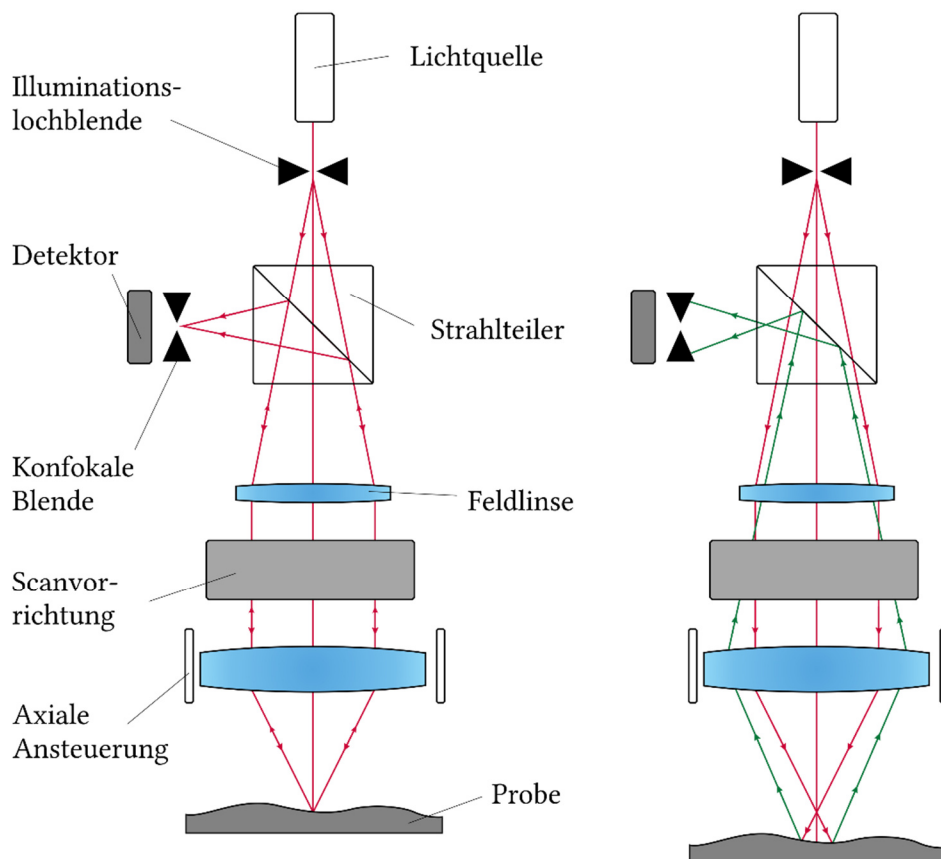


Abbildung 20: Schematischer Aufbau eines Konfokalmikroskops. Links: Rückgestreutes Licht aus der Fokusebene gelangt ungehindert auf den Detektor. Rechts: Licht außerhalb des Fokusbereiches wird durch die konfokale Blende größtenteils ausgeblendet und trifft nur mit geringer Intensität auf den Detektor (nach²⁷⁹).

Da bei der konfokalen Mikroskopie das Präparat immer nur punktuell untersucht wird, muss die Probe innerhalb der Fokusebene mit einer Scanvorrichtung abgerastert werden, um ein komplettes Bild der Ebene zu erhalten. Hierfür gibt es verschiedene Techniken, wie beispielsweise ein *Laser Scanning Confocal Microscope*, an dem dreh- und neigbare Spiegel das Licht eines Lasers hinter der Illuminationslochblende über die Fokusebene rastern und anschließend das rückgestreute Licht über eine konfokale Blende auf einen Detektor gelangt. Ein *Disc Scanning Confocal Microscope* verfügt über eine sich sehr schnell drehende Scheibe, die über eine hohe Anzahl an kleinen Löchern verfügt. Bei der häufig verwendeten Nipkow-Scheibe sind diese Löcher in Form einer Spirale angeordnet. Dabei sind die Löcher so positioniert, dass sie einerseits als Illuminationslochblende zum Einschränken des Strahlenganges der Beleuchtung und andererseits als konfokale Blende für das rückgestreute Licht dienen. Durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe wird die gesamte Ebene in kurzer Zeit abgerastert und ein komplettes Bild erzeugt. Bei einer anderen Variante, dem *Programmable Array Scanning Confocal Microscope*, wird ein *micro-display* zur Beleuchtung des Präparats genutzt. Dabei trifft Licht einer Leuchtdiode auf das *micro-display* und wird von den Pixeln des Displays reflektiert. Das *micro-display* kann so angesteuert werden, dass das einfallende Licht in feinen Punktlinien auf das Präparat trifft. Die einzelnen Pixel des Displays dienen so als Illuminationslochblende. Das Beleuchten des Präparats mittels feiner Linien anstelle von einzelnen Punkten führt zwar zu einem verschlechterten Signal, sorgt jedoch für eine deutlich verkürzte Messzeit. Als Detektor wird ein Bildsensor verwendet, dessen Pixel mit dem *micro-display* gekoppelt sind. Für die Erfassung des Signals werden nur Pixel ausgelesen, auf die rückgestreutes Licht aus der Fokusebene trifft. Licht außerhalb der Fokusebene fällt auf benachbarte Pixel, die nicht ausgewertet werden. Durch dieses selektive Auslesen des Sensors dienen die einzelnen Pixel des Sensors als konfokale Blende.

Da bei der konfokalen Mikroskopie nur Bildinformationen aus der Fokusebene auf den Detektor gelangen, können durch axiale Verschiebung der Fokusebene Informationen aus verschiedenen Ebenen einer Probe erhalten werden. Werden die Informationen mehrerer Schärfenebenen einer Probe miteinander kombiniert, kann ein dreidimensionales Modell der Probenoberfläche erzeugt werden. Dieses lässt beispielsweise das präzise Messen von Höhenunterschieden einer Oberfläche oder die Bestimmung von Rauigkeiten zu.^{279–281}

Konfokale Mikroskopaufnahmen wurden mit einem Konfokalmikroskop vom Typ DCM3D der Firma Leica aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software LeicaScan DCM3D 3.2.3.5 der Firma Sensofar und mit der Software Gwyddion 2.36 des meteorologischen Instituts in Brünn, Tschechien.

3.5.5 Spektroskopische Methoden und Transmissionsmessungen

Die Raman-Spektroskopie ist geeignet um nanoskopische graphitische Materialien wie Graphen, Kohlenstoffnanoröhren oder Fullerene strukturell zu untersuchen. Dabei können Rückschlüsse auf die Defektzahl im graphitischen Netzwerk oder auch auf die Anzahl von gestapelten Schichten gezogen werden. Insbesondere die relativen Intensitäten der G-Bande bei einer Wellenzahl von etwa 1580 cm^{-1} und der D-Bande bei einer Wellenzahl von etwa 1330 cm^{-1} eines Raman-Spektrums können mit Hilfe einer empirischen Formel Aufschluss über die Ausdehnung der sp^2 -hybridisierten Bereiche im untersuchten graphitischen Material und damit auf seine Defektzahl geben. Dabei steht die Intensität der G-Bande in Relation zu den Schwingungen innerhalb einer graphitischen Schicht und die Intensität der D-Bande korreliert mit der Zahl der Defekte innerhalb dieser Struktur.

$$L_a (\text{nm}) = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_{\text{Laser}}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}. \quad (15)$$

Dabei steht der Quotient aus I_D und I_G für das Verhältnis der Intensitäten der D- und G-Bande zueinander. Mit λ_{Laser} wird die Wellenlänge des eingesetzten Lasers angegeben. Daraus kann die durchschnittliche Größe des sp^2 -hybridisierten Bereiches L_a erhalten werden. Je größer der Wert für L_a ist, desto geringer ist die Anzahl der Defekte im Material.²⁸²

Die Messungen wurden an einem Senterra Raman-Mikroskop der Firma Bruker von Niklas Burbliès und Dr. Hendrik Fullriede durchgeführt. Gemessen wurde in einem Bereich von $50\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ mit einem Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm . Die Auswertung erfolgte mit der Software Opus 5.0 der Firma Bruker.

Zur Bestimmung der Bandlücke von Festkörpern wurde die UV-VIS-Reflexionspektroskopie verwendet. Bei diesem Messprinzip wird eine pulverförmige Probe des Festkörpers mit Licht einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und die Intensität des

diffus gestreuten Lichts über einen Fotodetektor registriert. Durch kontinuierliche Veränderung der Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes kann ein Reflexionsspektrum der Probe erhalten werden. Nach Überführen des Spektrums in eine Kubeka-Munk-Funktion und Auftragen des Tauc-Plots kann durch Anlegen einer Tangente an die Stufe im Diagramm die Bandlücke der untersuchten Probe abgelesen werden.

Durchgeführt wurden die Messungen mit einem UV-VIS-Spektrophotometer Cary 5E der Firma Varian unter Verwendung einer Praying-Mantis-Einheit der Firma Harrick. Sie erfolgten in einem Wellenlängenbereich von 200–800 nm, nachdem eine Basislinienkorrektur mit Bariumsulfat durchgeführt worden war.

Die Transparenz der hergestellten Filme wurde bestimmt, indem ein Transmissionspektrum im Wellenlängenbereich von 200–800 nm mit Hilfe eines UV-VIS-Spektrophotometers vom Typ Cary 5E der Firma Varian aufgenommen wurde. Durch Subtraktion einer zuvor gemessenen Basislinie an einem unbeschichteten Substrat konnte die prozentuale Transmission der Filme bestimmt werden.

3.5.6 Bleistifhärteprüfung

Zur Untersuchung der mechanischen Stabilität von dünnen Filmen wurde eine Bleistifhärteprüfung nach ISO 15184²⁸³ durchgeführt. Hierfür wurde eine rollbare Halterung aus Aluminium angefertigt, die einen Bleistift der Firma Faber-Castell einer bestimmten Härte in einem Winkel von 45° und einem konstanten Druck anpresst. Der Bleistift wurde mit Hilfe dieser Vorrichtung mehrere Zentimeter über die zu testende Oberfläche gezogen. Dieser Vorgang wurde an verschiedenen Stellen durchgeführt. Anschließend wurde der Test mit einem Bleistift eines anderen Härtegrades wiederholt. Insgesamt wurden die Tests mit 17 Bleistifttypen unterschiedlicher Härtegrade von 8B (sehr weich) bis 8H (sehr hart) durchgeführt. Danach wurden die getesteten Bereiche der Proben qualitativ lichtmikroskopisch untersucht und überprüft, ab welchem Härtegrad des Bleistifts die Filmoberfläche mechanisch beschädigt wurde.

3.5.7 Kontaktwinkelmessungen

Um zu überprüfen, ob verschiedene Proben ein unterschiedliches Benetzungsverhalten gegenüber Wasser zeigen, wurden Messungen des Kontaktwinkels durchgeführt. Dabei gilt eine Oberfläche als benetzbar, wenn ein Tropfen Wasser auf der Oberfläche einen

Kontaktwinkel Θ zwischen 0° und 90° ausbildet. Bei einem höheren Kontaktwinkel als 90° gilt die Oberfläche als nicht benetzbar bzw. als superhydrophob, wenn sich der Kontaktwinkel dem Grenzwert von 180° nähert.

Bestimmt wurde der Kontaktwinkel einzelner Proben mit einem Gerät vom Typ Surfrens Original der Firma OEG.

3.5.8 Elektrische Charakterisierung

Zur Beurteilung der Qualität der hergestellten Filme hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften wurde der Flächenwiderstand der jeweiligen Probe ermittelt. Hierfür wurde eine Vierspitzenmessung an der Probenoberfläche durchgeführt. Dabei kontaktieren vier Elektroden den zu testenden Prüfkörper. Über die äußeren Kontakte wird ein Prüfstrom geleitet und zwischen den beiden mittleren Kontakten wird der Spannungsabfall mit einem Spannungsmessgerät gemessen. Der Vorteil dieser Messmethode gegenüber einer Zweispitzenmessung liegt darin begründet, dass bei der Messung des Spannungsabfalls über die mittleren Kontakte aufgrund des hohen Innenwiderstands des Spannungsmessgerätes nur ein sehr geringer Strom fließt. Dies führt dazu, dass parasitäre Widerstände, wie beispielsweise der Leitungsinnenwiderstand, vernachlässigbar klein werden. Exemplarisch ist die Messspitzenanordnung einer Vierpunkt-messung in Abbildung 21 dargestellt.

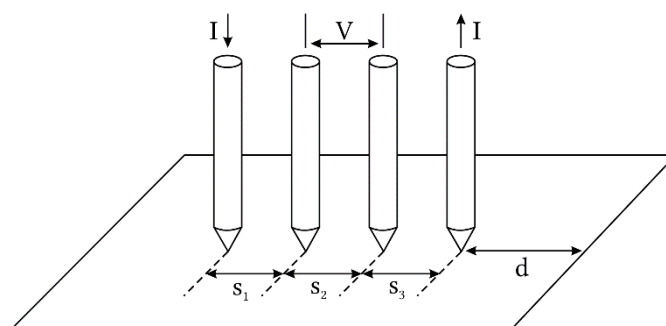


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Elektrodenanordnung bei einer Vierspitzenmessung. Durch die äußeren Elektroden wird ein Prüfstrom I geleitet und über die inneren Elektroden der Spannungsabfall V gemessen (nach²⁸⁴).

Bei einer linearen Anordnung der Prüfspitzen und der Voraussetzung, dass alle Spitzen den gleichen Abstand s , mit $s = s_1 = s_2 = s_3$, aufweisen, kann der spezifische Widerstand ρ über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} . \quad (16)$$

Diese Annahme ist jedoch nur gültig, wenn der zu prüfende Körper eine unendliche Dicke aufweist, welches für die Messung an dünnen Schichten nicht zutreffend ist. Um den Widerstand einer sehr dünnen Probe über die Vierspitzenmessung zu bestimmen, müssen deshalb einige Korrekturfaktoren eingeführt werden, die sich wiederum durch verschiedene Annahmen zur Probengeometrie vereinfachen lassen. Zum einen wird davon ausgegangen, dass sich die zu messende Schicht auf einem elektrisch isolierenden Material befindet, und dass die Schichtdicke t in Relation zum Abstand der Prüfspitzen s sehr gering ist. Wird zusätzlich angenommen, dass der Abstand d der Prüfspitzen zum Rand der Probe erheblich größer ist als der Abstand s der Prüfspitzen untereinander, so gilt für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes ρ folgender Ausdruck:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot t \cdot \frac{V}{I} . \quad (17)$$

Häufig ist es, insbesondere bei sehr dünnen Proben, nur schwer möglich, die Dicke einer Schicht genau zu bestimmen. Daher werden solche Proben meist über ihren Flächenwiderstand R_s charakterisiert. Dieser kann unmittelbar über die Vierspitzenmessung bestimmt werden, ohne dass die Schichtdicke der Probe bekannt sein muss:

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} = 4.532 \cdot \frac{V}{I} . \quad (18)$$

Wie aus der Gleichung ersichtlich wird, weist der Flächenwiderstand die Einheit Ohm (Ω) auf. Um jedoch zu kennzeichnen, dass es sich bei dem gemessenen Wert um den Flächenwiderstand handelt, ist es gebräuchlich die Einheit des Flächenwiderstandes als Ohm pro Quadrat, beziehungsweise *Ohms per square* (Ω/\square oder Ω/sq) anzugeben.^{284,285}

Die elektrischen Charakterisierungen wurden mittels eines Tastkopfes durchgeführt, der mit vier gefedert gelagerten Prüfspitzen ausgestattet ist. Die Prüfspitzen wurden für eine Vierspitzenmessung an ein digitales Multimeter vom Typ digital 2100 der Firma Keithley angeschlossen. Das Multimeter wurde mit Hilfe der Software LabView 11.0.1 der Firma National Instruments angesteuert.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel widmet sich der Auswertung der durchgeführten Experimente und Versuchsreihen. Dabei wird diskutiert, inwiefern sich Zinkoxidnanopartikel dotieren lassen und welche Nanopartikel sich als Saatschicht für die chemische Badabscheidung eignen. Ebenfalls wird erläutert, welchen Einfluss das Polysaccharid Chondroitin-6-sulfat (C6S) auf das Wachstum von Zinkoxidschichten hat und ob sich durch den Zusatz verschiedener Metallsalze eine Dotierung der Schichten erreichen lässt. Erste Ergebnisse zur Herstellung von Zinkoxidmikrostrukturen zur Anwendung in der Sensorik werden ebenfalls gezeigt.

In einem weiteren Abschnitt werden die Resultate der Untersuchungen an Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren dargestellt, wobei die optoelektrischen Eigenschaften und die mechanische Stabilität der Schichten beurteilt werden. Zudem werden Ergebnisse, hinsichtlich der Herstellung einer komplexen Kombination von Schichten aus Zinkoxidnanopartikeln, Kohlenstoffnanoröhren und Graphenoxid auf Glasoberflächen und auf flexiblen Substraten vorgestellt.

4.1 Dotierung von Zinkoxidnanopartikeln

Bevor Versuche zur Dotierung von dünnen Schichten aus Zinkoxid vorgenommen wurden, wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. Durch diese sollte geklärt werden, inwieweit sich Zinkoxidnanomaterialien prinzipiell mit verschiedenen Metallsalzen dotieren lassen. Dafür wurde die polyolvermittelte Synthese verwendet, die bereits Feldmann *et al.*²⁷² erfolgreich nutzen, um verschiedene dotierte Nanopartikel herzustellen. Ein hochsiedender Alkohol dient hier als Kappungsreagenz und inhibiert ein Wachstum zu großen Partikeln, sodass sich Nanopartikel in der Größenordnung von etwa 100 nm bilden. Im Folgenden wird mit Hilfe verschiedener Analysemethoden beschrieben, welchen Einfluss die Zugabe von Indium(III)-, Gallium(III)- oder Titan(IV)-Salzen auf die Synthese hat.

Bereits bei der Herstellung der Substanzen ist ein Einfluss der zugesetzten Metallsalze zu erkennen. So färben sich die Syntheselösungen je nach Additiv unterschiedlich. Diese Färbung bleibt auch bei den isolierten Feststoffen erhalten. Proben ohne weiteren Zusatz von Metallsalzen zeigten eine weiße Farbe. Durch Zugabe von Gallium(III)-nitrat ergab sich ein leicht blaugefärbtes Produkt und durch den Zusatz von Indium(III)-nitrat

erhielt man eine stark blau gefärbte Substanz. Die Stoffe, bei deren Herstellung Titan(IV)-tetraisopropoxid zugesetzt worden war, zeigten eine leichte Gelbfärbung. Abbildung 22 veranschaulicht die Färbung von Proben, bei deren Herstellung jeweils 5% ($Zn:M=1:0.05$) eines entsprechenden Metallsalzes zugesetzt worden waren. Die erkennbaren Unterschiede in den Farben sind ein erster Hinweis auf eine erfolgreiche Dotierung des Materials.



Abbildung 22: Fotografien von Zinkoxidproben, die ohne Zusatz (a) und mit jeweils 5% Gallium(III)-nitrat (b), Indium(III)-nitrat (c) und Titan(IV)-tetraisopropoxid (d) hergestellt wurden.

Zur Phasenidentifizierung wurde jede Probe über Röntgen-Beugungsmethoden analysiert und die jeweiligen Diffraktogramme miteinander verglichen. Abbildung 23 zeigt den Vergleich einer Probe ohne Zusatz weiterer Metallsalze mit Proben, bei deren Herstellung jeweils 5% Gallium(III)-nitrat, Indium(III)-nitrat bzw. Titan(IV)-tetraisopropoxid zugesetzt worden waren.

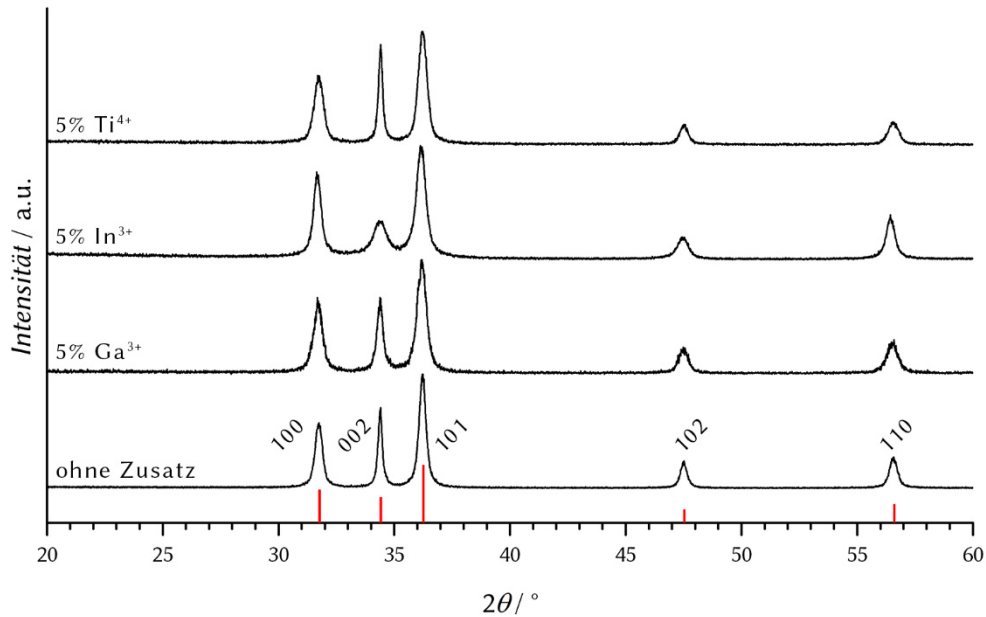


Abbildung 23: Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben aus der polyolvermittelten Synthese. Zusätze von Metallsalzen sind entsprechend gekennzeichnet. Die roten Linien geben die Reflexlagen und relativen Intensitäten des Referenzmaterials Zinkit an.²⁸⁶

Alle Materialien lassen sich eindeutig als hexagonales Zinkoxid identifizieren. Die Lagen und relativen Intensitätsverteilungen der Reflexe entsprechen dem Referenzmaterial Zinkit. Zudem weisen die Reflexe eines jeweiligen Diffraktogramms untereinander vergleichbare Halbwertsbreiten auf. Eine Ausnahme hiervon lässt sich am Diffraktogramm der Probe erkennen, der ein Anteil von 5 % Indium(III)-nitrat zugesetzt worden war. Die Halbwertsbreite des 002-Reflexes bei einem Winkel von $34.4^\circ 2\theta$ ist im Verhältnis zu den Halbwertsbreiten der Reflexe mit den Indizes 100 und 101 deutlich größer. Dies kann ein Hinweis auf ein anders geartetes Wachstum der Partikel im Material sein. Da der 002-Reflex eine Verbreiterung zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass sich Kristallite gebildet haben, die eine verringerte Ausdehnung entlang der kristallografischen c -Achse aufweisen.

Bei allen Diffraktogrammen ist eine Verbreiterung der Reflexe festzustellen, welche auf die Bildung von Nanopartikeln hinweist. Mittels der Partikelgrößenbestimmung nach Scherrer lässt sich diese Annahme bestätigen. Für alle Proben konnte anhand der Reflexe mit den Indizes 100 und 101 eine Partikelgröße von etwa 30 nm ermittelt werden. Die Auswertung anhand der 002-Reflexe ergab Partikelgrößen im Bereich von 70 nm. Dies ist durch ein anisotropes Wachstum der Partikel hervorgerufen worden. Eine Ausnahme bildet die Probe, bei deren Herstellung 5 % Indium(III)-nitrat zugesetzt worden war. Hier wurde durch die Partikelgrößenbestimmung nach Scherrer am 002-Reflex nur

ein Durchmesser von 10 nm ermittelt. Demnach ist in diesem Fall von Partikeln auszugehen, die eine geringe Ausdehnung entlang der *c*-Achse zeigen.

Von allen Proben wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Diese Aufnahmen sind in Abbildung 24 dargestellt. Aus ihnen lässt sich entnehmen, dass in allen Fällen Nanopartikel mit einer Größenverteilung von etwa 20–150 nm gebildet wurden. Reine Zinkoxidnanopartikel, die ohne Zusatz von Metallsalzen gewachsen sind, zeigen zum großen Teil einen stäbchenförmigen Habitus (Abbildung 24a). Dies entspricht dem zu erwartenden Verhalten, da Zinkoxid häufig ein ausgeprägtes Wachstum entlang der kristallografischen *c*-Achse zeigt. Dadurch verringert sich die Größe der polaren (001)- und (00 $\bar{1}$)-Flächen und der Kristall weist eine verringerte Oberflächenenergie auf. Durch den Zusatz von Gallium(III)-nitrat oder Titan(IV)-tetrakisopropoxid lässt sich das Wachstum der Zinkoxidnanopartikel nicht wesentlich beeinflussen. Auch bei diesen sind überwiegend längliche Partikel auszumachen (Abbildung 24b und d). Lediglich die Partikel, denen bei der Synthese Indium(III)-nitrat zugesetzt wurde, zeigen eine abweichende Gestalt (Abbildung 24c). Sie haben Größen von etwa 30 nm und weisen eine flache, plattenförmige Gestalt auf. Diese Beobachtung lässt sich in Bezug zu den Ergebnissen aus den röntgenografischen Untersuchungen setzen. Es kann gefolgert werden, dass sich durch den Zusatz von Indium(III)-nitrat das Wachstum von Zinkoxidnanopartikeln insofern beeinflussen lässt, als dass das Wachstum der Kristallite entlang der kristallografischen *c*-Achse vermindert wird und dass sich anstelle von Stäbchen eher kleine Plättchen bilden. Dementsprechend kann vermutet werden, dass durch die Beigabe von Indium(III)-nitrat zur Synthese ein gewisser Anteil an Indiumionen in die Kristallstruktur des Zinkoxids eingebaut wird und in diesem Fall von einer erfolgreichen Dotierung auszugehen ist.

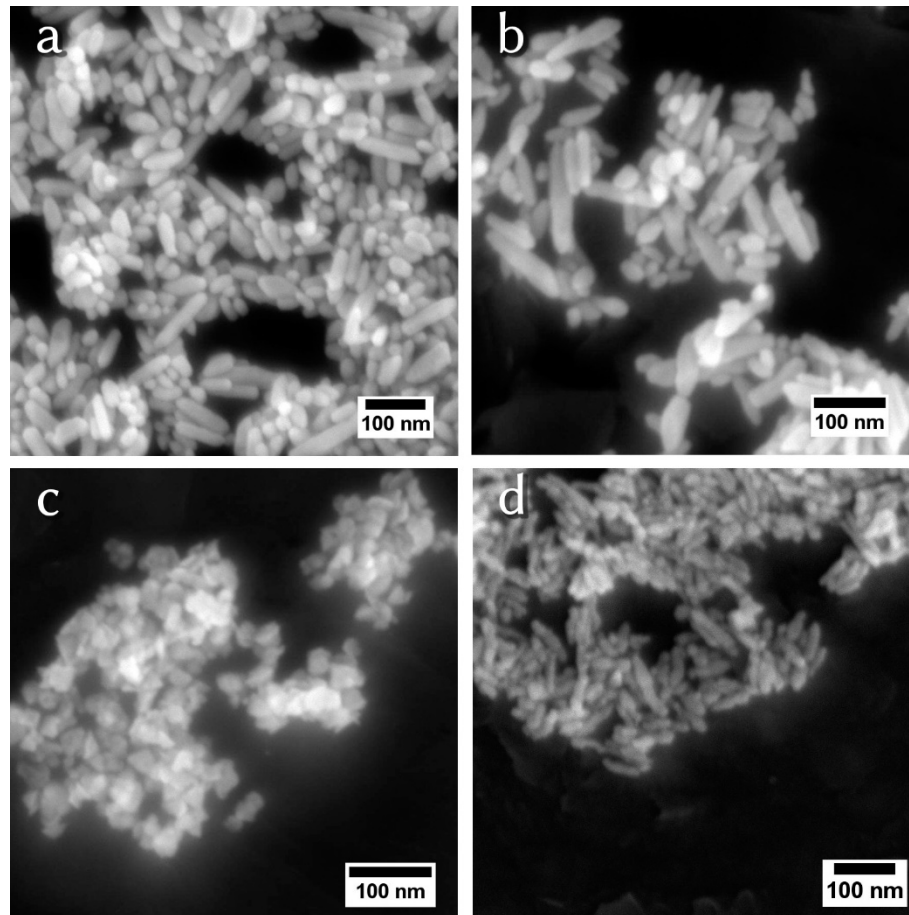


Abbildung 24: REM-Aufnahmen der hergestellten Zinkoxidnanopartikel. Ohne Zusatz (a), mit 5 % Gallium(III)-nitrat (b), 5 % Indium(III)-nitrat (c) und 5 % Titan(IV)-tetraisopropoxid (d).

Dennoch ist nicht auszuschließen, dass auch durch den Zusatz von Gallium(III)-nitrat und Titan(IV)-tetraisopropoxid ein gewisser Anteil der entsprechenden Ionen in die Struktur des Zinkoxids eingebaut wurde. Auch wenn die röntgenografischen und die mikroskopischen Untersuchungen keinen Einfluss erkennen lassen, so sind doch die Färbungen der Materialien ein Hinweis auf einen solchen Einbau.

Um zu überprüfen, ob der Zusatz der Metallsalze einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Materials hat, wurden Leitfähigkeitsmessungen an den Stoffen durchgeführt. Dazu wurde mit Hilfe einer hydraulischen Presse bei einem Gewicht von 10 t von jedem Stoff eine Tablette gepresst. Die Charakterisierung erfolgte durch eine elektrische Kontaktierung an zwei gegenüberliegenden Kanten der Tablette und durch Messen des elektrischen Widerstandes zwischen den Kontakten. Es erfolgte eine Messung bei normalem Umgebungslicht und unter Bestrahlung mit UV-Licht (366 nm, 8 W). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ermittelter Widerstand R an gepressten Tabletten in Umgebungslicht und unter dem Einfluss von UV-Licht.

Probe	$R / \text{k}\Omega$	$R (\text{UV-Licht}) / \text{k}\Omega$
ohne Zusatz	$70\,000 \pm 100$	$35\,000 \pm 100$
5 % Gallium(III)-nitrat	40 ± 10	40 ± 10
5 % Indium(III)-nitrat	60 ± 10	50 ± 10
5 % Titan(IV)-tetrakispropoxid	$2\,300 \pm 50$	800 ± 20

Die Widerstände der Proben unterscheiden sich zum Teil erheblich. Insbesondere die Tabletten aus Zinkoxid ohne weitere Zusätze weisen sehr hohe Widerstände auf. Durch Bestrahlung mit Licht, dessen Energie im Bereich der Bandlücke von Zinkoxid liegt, verringert sich der Widerstand um etwa die Hälfte, wobei immer noch ein sehr hoher Widerstand von mehreren $\text{M}\Omega$ zu messen ist. Tabletten aus Zinkoxid, denen 5% Gallium(III)-nitrat beziehungsweise Indium(III)-nitrat zugesetzt wurde, zeigen Widerstände, die um etwa drei Größenordnungen unter den Werten von Zinkoxid ohne Zusatz liegen. Diese starke Verringerung des Widerstands lässt auf eine erfolgreiche Dotierung des Materials schließen. Proben, denen Titan(IV)-tetrakispropoxid zugesetzt wurde, zeigen auch einen deutlich verringerten Widerstand. Allerdings ist hier eine nicht so starke Verringerung wie durch den Zusatz der anderen Metallsalze erkennbar. Es ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmung der Widerstände an Tabletten stark fehlerbehaftet ist. Oft zeigten die Tabletten Risse oder abbrechende Bereiche. Zudem kann nicht festgestellt werden, über welche Strecke die elektrische Leitung verläuft. Ein Transport der Ladung ist sowohl durch das Innere der Tablette, als auch auf deren Oberfläche denkbar. Daher können diese Messungen nur qualitative Informationen über eine erfolgte Dotierung liefern. Eine quantitative Bestimmung oder gar eine Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Materialien ist auf diese Weise nicht möglich.

Der Einfluss auf die Bandlücke der Stoffe in Folge einer möglicherweise erfolgten Dotierung konnte über die UV-VIS-Reflexionsspektroskopie untersucht werden. Durch Regression des linearen Bereiches eines Tauc-Plots kann durch den Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate die Bandlücke des untersuchten Materials bestimmt werden. Abbildung 25 zeigt die Messkurven, mit deren Hilfe die Ermittlung der Bandlücke durchgeführt wurde.

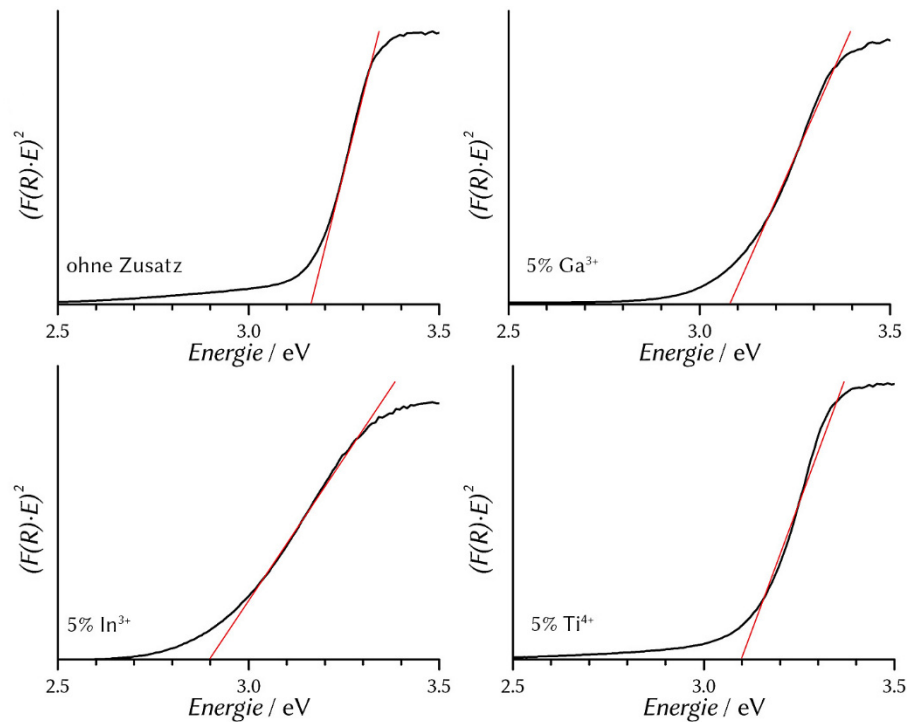


Abbildung 25: Tauc-Plot der Proben zur Bestimmung der Bandlücken.

Für reines Zinkoxid konnte mit dieser Methode eine Bandlücke von 3.16 eV bestimmt werden. Dieser Wert weicht stark vom Wert für nicht dotiertes Zinkoxid von 3.37 eV bei Raumtemperatur ab.⁸² Zum einen lässt sich dies durch eventuell eingebrachte Verunreinigungen im Material erklären. Zum anderen kann dieser abweichende Wert möglicherweise auch durch systematische Fehler bei der Messung hervorgerufen worden sein.

Die Probe, die in Gegenwart von 5 % an Gallium(III)-nitrat hergestellt worden war, zeigt eine Bandlücke von 3.08 eV, für das Material, das entsprechend mit einem Zusatz von 5 % Indium(III)-nitrat produziert wurde, konnte eine Bandlücke von 2.90 eV ermittelt werden. Durch den Zusatz von 5 % Titan(IV)-tetraisopropoxid konnte ein Material erhalten werden, welches eine Bandlücke von 3.10 eV aufweist. In Anbetracht dessen, dass das Material ohne jedweden Zusatz eine starke Abweichung vom Literaturwert aufweist, ist davon auszugehen, dass die anderen Werte ähnlich fehlerbehaftet sind. Dennoch kann festgestellt werden, dass die Bandlücke des Zinkoxids durch den Zusatz von Indium(III)-nitrat am stärksten beeinflusst wurde.

Diese ermittelten Werte spiegeln die Resultate der anderen Analysen wieder. Durch den Zusatz des Indium-Salzes konnte ein großer Einfluss auf die morphologischen und elektrischen Eigenschaften des Zinkoxids genommen werden. Dies lässt sich zum Teil auch auf die Eigenschaften des Materials übertragen, dem Gallium(III)-nitrat zugesetzt

wurde. Beim Zusatz von Titan(IV)-tetraisopropoxid wurden etwas geringere Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit des Materials festgestellt. Es kann nicht mit Bestimmtheit davon ausgegangen werden, dass durch den Zusatz der Titan(IV)-Spezies eine Dotierung stattgefunden hat. Im Falle der Materialien, denen Gallium- bzw. Indium-Salze zugesetzt wurden, ist hingegen von einer erfolgreichen Dotierung auszugehen. Dies steht in Übereinstimmung mit der Kristallchemie und den in der Natur vorkommenden Verbindungen der Ionen. So sind sowohl Gallium als auch Indium begleitende Elemente in Zinkrohstoffen wie Zinksulfid oder Zinkcarbonat, was für Titan nicht gilt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass über die vorgestellten Methoden erfolgreich Zinkoxidnanopartikel hergestellt werden konnten. Die Herstellung über die polyolvermittelte Synthese ermöglicht den Zugang zu dotierten Zinkoxidnanopartikeln, wobei der stärkste Effekt bei einer Dotierung mit Indium(III)-Ionen zu verzeichnen war. Eine Dotierung mit Gallium(III)-Ionen ist ebenfalls anzunehmen, wohingegen durch den Zusatz von Titan(IV)-Verbindungen eine Dotierung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

4.2 Zinkoxidnanopartikel als Saatkristalle

Die Herstellung von Zinkoxidnanopartikeln für die Verwendung als Saatschicht bei der chemischen Badabscheidung erfolgte über drei verschiedene Methoden. Eine von Greene *et al.*¹¹⁸ vorgestellte Methode basiert auf der Bildung von Zinkoxidkristalliten durch thermische Behandlung von Zinkacetat. Hierbei wird eine stark verdünnte ethanolische Lösung aus Zinkacetat auf das entsprechende Substrat aufgetragen und anschließend für längere Zeit erhitzt. Bei diesem Vorgang bilden sich nanoskopische Kristallite aus Zinkoxid auf der Substratoberfläche.

Der Nachteil dieser Methode besteht zum einen darin, dass für die Reaktion von Zinkacetat zu Zinkoxid relativ hohe Temperaturen notwendig sind. Zum anderen lassen sich die Nanopartikel nur schwer charakterisieren, da sie erst auf dem Substrat gebildet werden. Eine Partikelgrößenbestimmung über dynamische Lichtstreuungsmethoden ist nicht möglich, da die Partikel nicht dispergiert in einem Lösungsmittel vorliegen. Charakterisierungsversuche mittels Röntgen-Beugungsmethoden lieferten auch keine verwertbaren Resultate, da die aufgetragenen Mengen an Zinkoxid zu gering sind. Die Untersuchung der beschichteten Glassubstrate mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie konnte auch keine Erkenntnisse über die Nanopartikelschicht aus Zinkoxid liefern,

da sich sehr starke Aufladungserscheinungen zeigten, die eine Bestimmung der Partikelgrößen verhinderten.

Das Vorhandensein der Schicht aus Zinkoxidpartikeln auf Glas kann nur über eine indirekte Methode nachgewiesen werden. Durch Aufbringung der Schicht auf ein Glassubstrat aus Quarzglas und anschließende Transmissionsmessung des Substrats über einen Wellenlängenbereich von 250–600 nm kann eine Absorption im Transmissionspektrum festgestellt werden. Diese beginnt bei einer Wellenlänge von etwa 380 nm, welche der Bandlücke von Zinkoxid entspricht. Das entsprechende Transmissionspektrum ist in Abbildung 26 dargestellt.

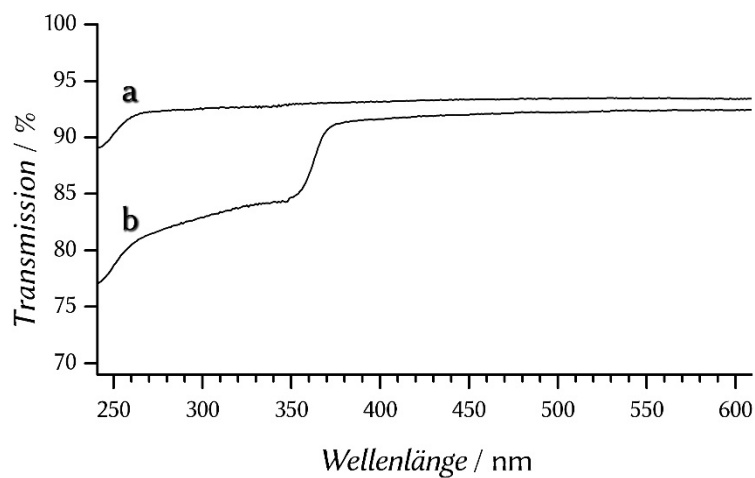


Abbildung 26: Transmissionspektrum eines unbeschichteten Quarzglassubstrats (a) und eines Substrats aus Quarzglas mit einer Schicht aus Zinkoxidnanokristalliten (b).

Auch wenn sich über diese Methode dem Anschein nach erfolgreich eine Schicht aus Zinkoxidnanokristalliten auf das Substrat aufbringen lässt, so erlauben die eingeschränkten Möglichkeiten zur Charakterisierung nur eine geringe Kontrolle über die Qualität der erzeugten Schichten.

Alternativ zur direkten Herstellung der Saatschicht aus Zinkoxid auf dem Substrat können die Nanopartikel in einer Lösung hergestellt werden und dann die so gewonnene Nanopartikeldispersion auf das Substrat aufgetragen werden. Verdunstet das Lösungsmittel, entsteht eine gleichmäßige Schicht aus Nanopartikeln auf dem Substrat. Ein Vorteil besteht darin, dass die Nanopartikel in der Dispersion umfangreich charakterisiert werden können und durch gezielte Wahl der Syntheseparameter Einfluss auf die Partikelgröße und -gestalt genommen werden kann.

Die Synthesemethode zur Herstellung von Zinkoxidnanopartikeln nach Wang *et al.*¹¹⁹ verläuft über die Umsetzung von Zinkacetatdihydrat mit Triethylamin (TEA) in Isopropanol. Die so hergestellten Dispersionen zeigten einen deutlichen Tyndall-Effekt, wodurch auf eine Dispersion von Nanopartikeln geschlossen werden kann. Zur Ermittlung der Partikelgrößen wurden Experimente zur dynamischen Lichtstreuung durchgeführt. Die dadurch ermittelte Partikelgrößenverteilung ist Abbildung 27 zu entnehmen. Zu erkennen ist, dass es sich um eine Dispersion von Nanopartikeln mit einer monomodalen Partikelgrößenverteilung bei einem Maximum von etwa 40 nm handelt.

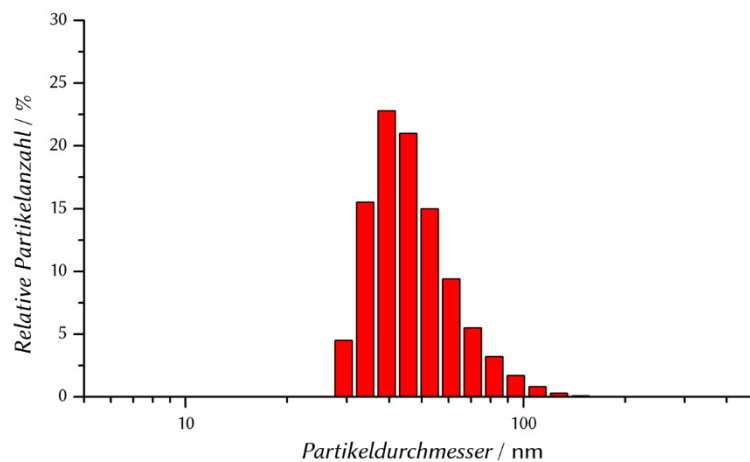


Abbildung 27: DLS-Messung von Zinkoxidnanopartikeln in Isopropanol.

Ergänzend wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erstellt und röntgenografische Untersuchungen an den Nanopartikeln durchgeführt. Die Resultate aus diesen Analysemethoden differieren zu den Erkenntnissen, die aus den Experimenten mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gewonnen werden konnten. Wie Abbildung 28 zeigt, können bei sehr hohen Vergrößerungen Partikel ausgemacht werden, die Größen von etwa 5–20 nm aufweisen. Die Bildqualität ist bei diesen Aufnahmen allerdings sehr gering, sodass eine exakte Partikelgrößenbestimmung nicht möglich ist. In Abbildung 29 ist ein Röntgen-Beugungsdiagramm dargestellt, welches an in Substanz präparierten Nanopartikeln erhalten wurde. Die stark verbreiterten Reflexe deuten auf sehr kleine Partikel hin. Über die Partikelgrößenbestimmung nach Scherrer konnte anhand des 100-Reflexes der mittlere Partikeldurchmesser auf 8 nm bestimmt werden.

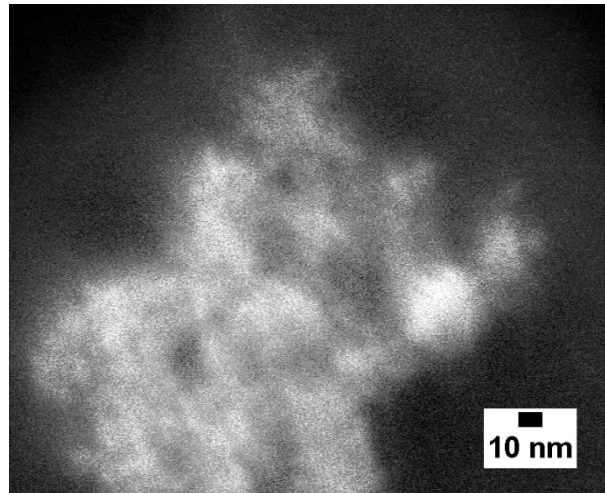


Abbildung 28: REM-Aufnahme von Zinkoxidnanopartikeln auf einem Träger aus Graphit.

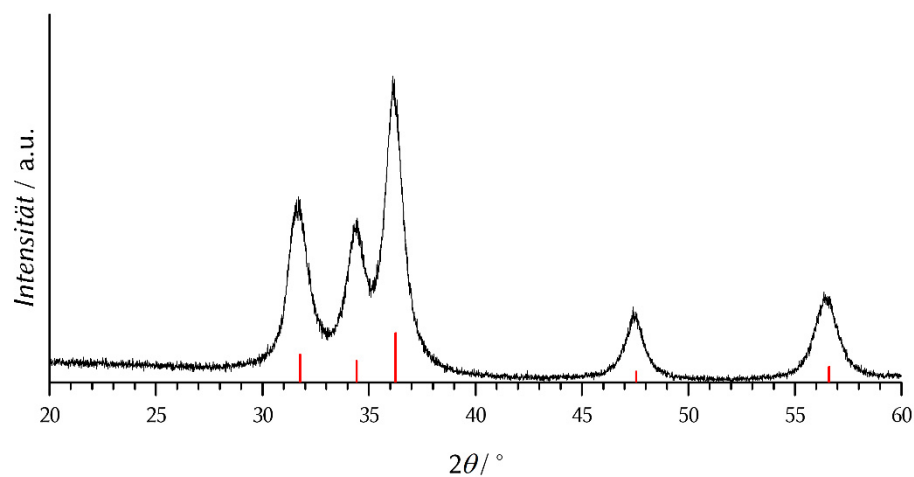


Abbildung 29: Röntgen-Diffraktogramm von Zinkoxidnanopartikeln. Die roten Linien geben die Lagen und relativen Intensitäten des Referenzmaterials Zinkit wieder.²⁸⁶

Die Diskrepanz zwischen den ermittelten Partikelgrößen aus DLS-, REM- und XRD-Analysen lässt sich darauf zurückführen, dass bei der Bestimmung des Partikeldurchmessers mittels dynamischer Lichtstreuung der hydrodynamische Durchmesser der Partikel ermittelt wird, der eine Solvathülle des Lösungsmittels um die Partikel beinhaltet. Des Weiteren ist es möglich, dass sich Partikelagglomerate in der Dispersion gebildet haben, was dazu führt, dass ein größerer Durchmesser der Partikel ermittelt wird. Daher kann bei Berücksichtigung aller Analysen davon ausgegangen werden, dass erfolgreich Zinkoxidpartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm hergestellt werden konnten.

Durch Verwendung des Tauchziehverfahrens konnten Schichten aus homogen verteilten Nanopartikeln auf Glassubstraten erzeugt werden. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Schicht ist in Abbildung 30 dargestellt.

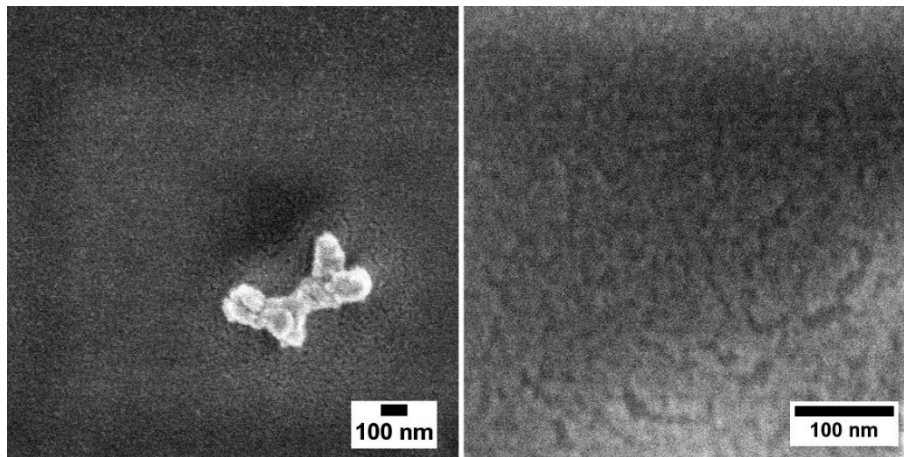


Abbildung 30: REM-Aufnahmen einer aus Nanopartikeln bestehenden Saatschicht. Links im Bild eine Übersichtsaufnahme der Schicht mit aufliegender Verunreinigung. Daneben ist eine hochauflöste Detailaufnahme abgebildet.

Über konfokalmikroskopische Aufnahmen wurde die Dicke der Nanopartikelschicht ermittelt. Dazu wurde mit verdünnter Salzsäure ein Bereich der Schicht entfernt und an der entstandenen Stufe die Höhe vermessen. Daraus konnte eine durchschnittliche Schichtdicke von 50 nm bestimmt werden, wie Abbildung 31 beispielhaft zeigt.

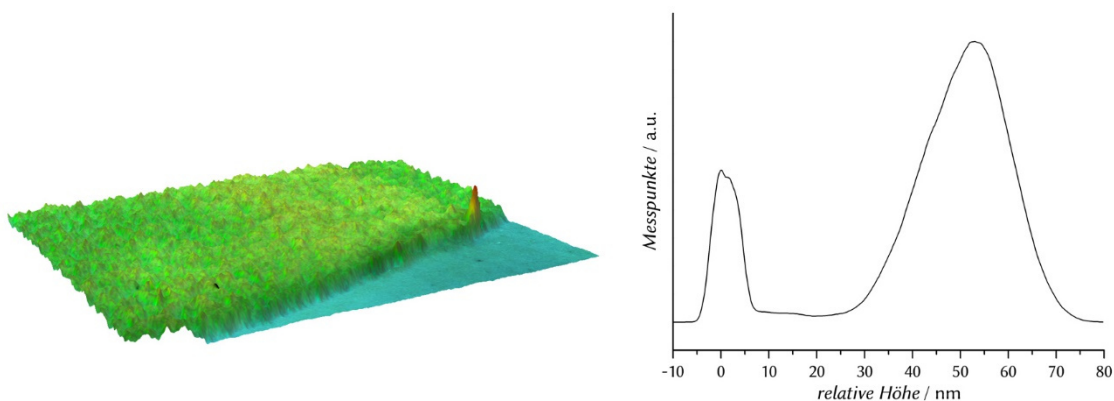


Abbildung 31: Konfokalmikroskopische Aufnahme der aufgetragenen Nanopartikel-Schicht mit zugehörigem Histogramm, welches die Menge der jeweiligen Messpunkte bei einer relativen Höhe angibt.

Mit Hilfe der Synthese aus Isopropanol konnten erfolgreich Dispersionen von Zinkoxidnanopartikeln hergestellt werden und auf Substrate aus Glas aufgetragen werden. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass keine Aufreinigung der Nanopartikel stattfindet. Die Synthese verläuft durch die Zugabe von TEA zu einer Lösung aus Zinkacetatdihydrat und Isopropanol; während dessen bilden sich die Nanopartikel.

Diese Lösung wird nach einem Alterungsschritt direkt für die Beschichtung der Substrate genutzt. Somit ist davon auszugehen, dass sich in der Lösung noch Reste von Edukten befinden, die nicht reagiert haben. Versuche, die Nanopartikel von der Syntheselösung abzutrennen und anschließend wieder in Dispersion zu bringen, verliefen nicht erfolgreich, da sich keine stabilen Dispersionen herstellen ließen, sobald die Partikel einmal aus der Mutterlösung isoliert wurden.

Eine Synthesestrategie zur Gewinnung sehr kleiner Zinkoxidnanopartikel, sogenannter *Quantum Dots*, wurde von Jacobsson und Edvinsson beschrieben.²⁷⁴ Diese Synthese erlaubt den Zugang zu Nanopartikeln mit einem Durchmesser von unter 10 nm, durch die Reaktion von Zinkacetatdihydrat mit Lithiumhydroxidmonohydrat in Ethanol. Darüber hinaus beinhaltet die Synthesevorschrift einen Reinigungsschritt, wodurch etwaige Rückstände der Edukte von den Nanopartikeln getrennt werden können.

Nach der Synthese wurde eine klare farblose Lösung erhalten, die einen schwachen Tyndall-Effekt zeigte. Sofern die Dispersion bei niedrigen Temperaturen gelagert wurde, zeigte sie eine hohe Stabilität. Die Lagerung bei Raumtemperatur führte jedoch nach wenigen Tagen zu einer Trübung der Lösung, durch welche auf eine Aggregation der Nanopartikel geschlossen werden kann.

Durch Isolation des Feststoffes und anschließende Röntgen-diffraktometrische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass phasenreines Zinkoxid vorliegt. Nach Scherrer ergab sich aus den Diffraktogrammen ein mittlerer Partikeldurchmesser von 3 nm. Die Messungen zur dynamischen Lichtstreuung stehen dazu in guter Relation. Partikeldurchmesser von 4 nm für die dispergierten Teilchen konnten so gefunden werden. Die entsprechenden Messungen werden in Abbildung 32 gezeigt. Anhand dieser kann von einer erfolgreichen Synthese sehr kleiner Nanopartikel mit einer schmalen und monomodalen Partikelverteilung in der Dispersion ausgegangen werden.

Ergänzend zu diesen Untersuchungen wurden sowohl rasterelektronenmikroskopische als auch transmissionselektronenmikroskopische Messungen an den Proben vorgenommen (Abbildung 33). Diese Analysen bestätigen die Annahme, dass Nanopartikel mit einem Durchmesser von unter 5 nm synthetisiert werden konnten.

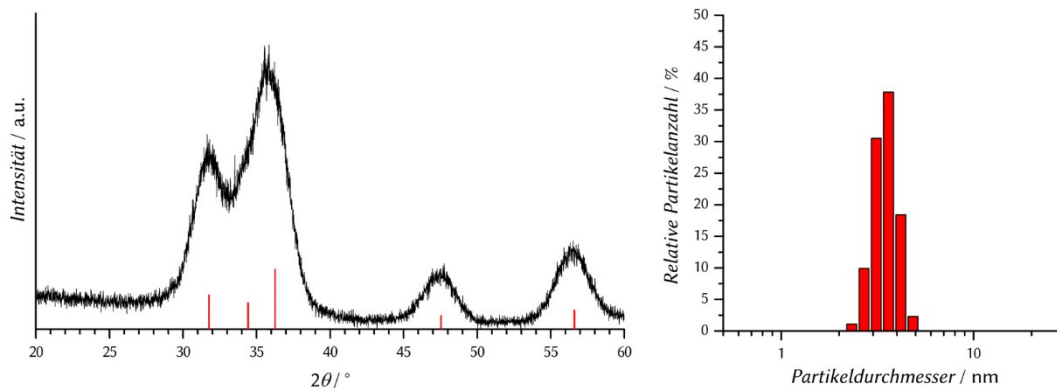


Abbildung 32: Links: Röntgen-Diffraktogramm der isolierten Zinkoxid-*Quantum Dots* mit relativen Intensitäten des Referenzmaterials Zinkit (rot).²⁸⁶ Rechts: Relative Partikelgrößenverteilung aus Experimenten zur dynamischen Lichtstreuung.

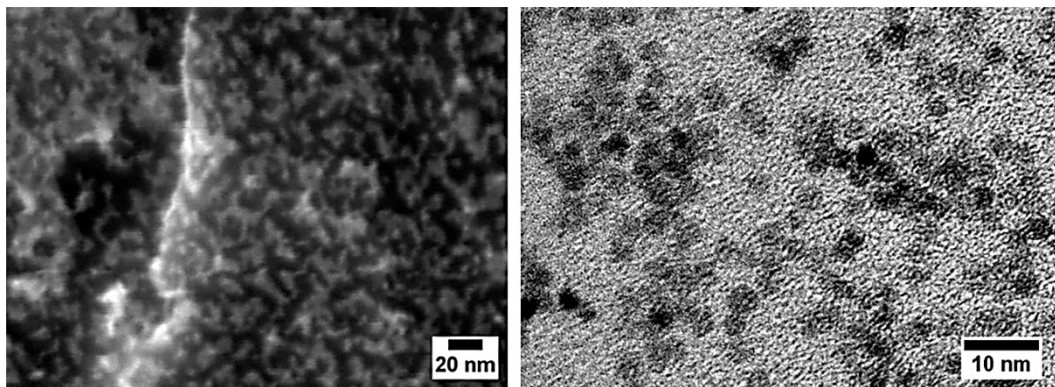


Abbildung 33: Das linke Bild zeigt eine REM-Aufnahme der *Quantum Dots* auf einem Graphit-Träger. Rechts ist eine TEM-Aufnahme der Probe gezeigt.

Diese Sorte von Nanopartikeln wurde vornehmlich bei der Herstellung von mikrostrukturierten Zinkoxidschichten (Kapitel 4.5) und der Präparation von Kompositen mit Kohlenstoffnanomaterialien (Kapitel 4.7) genutzt. Für diesen Zweck wurden die Nanopartikel mittels Sprühbeschichtungsverfahren auf das jeweilige Substrat aufgebracht. Die Charakterisierung und die Bewertung der Qualität dieser Schichten werden an entsprechender Stelle behandelt.

Die Erzeugung von Nanopartikeln zur Verwendung als Saatmaterial für die chemische Badabscheidung verlief erfolgreich. Die direkte Erzeugung der Partikel auf einem Glassubstrat konnte nur indirekt nachgewiesen werden. Synthesestrategien, bei denen die Partikel in einer Lösung entstehen, ermöglichten die Herstellung stabiler Nanopartikel-dispersionen mit sehr kleinen Partikeln und monomodalen Partikelgrößenverteilungen, die erfolgreich für Beschichtungen eingesetzt werden konnten.

4.3 Einfluss von Polysacchariden auf das Wachstum und die elektrischen Eigenschaften von Zinkoxidschichten

Für die Herstellung transparenter leitfähiger Schichten aus Zinkoxid wurde in dieser Arbeit ein Verfahren gewählt, das in drei Schritten abläuft. Zunächst wird eine Saatschicht aus Zinkoxidnanopartikeln aufgebracht, die als Basis für die folgenden Wachstumsschritte dient. Der Aufbau der elektrisch leitenden Schicht wird in zwei aufeinanderfolgenden chemischen Badabscheidungen vollzogen. Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, dass durch den Zusatz des Polysaccharids Hyaluronsäure (HYA) während des ersten Wachstumsschritts die Qualität der Schicht nach der vollständigen Herstellung verbessert werden konnte. Zudem konnte auch eine erhöhte Leitfähigkeit der Schichten beobachtet werden, denen im ersten Wachstumsschritt das Natriumsalz der Hyaluronsäure zugesetzt wurde.^{10,122}

Da bereits gezeigt werden konnte, dass auch das Polysaccharid Chondroitin-6-sulfat (C6S) einen erheblichen Einfluss auf das Wachstum von Zinkoxidkristallen hat, sollte diese Einflussnahme auf im Wachstum befindliche Zinkoxidschichten untersucht werden.¹⁰⁵ Dazu wurden im Rahmen der Bachelorarbeiten von Kim Dana Kreisköther und Niklas Burbliès geprüft, welchen Einfluss die zugegebene Menge und der Zugabezeitpunkt von C6S während des ersten Wachstumsschritts auf die Bildung von Zinkoxidfilmen hat.^{276,277}

In dieser Versuchsreihe wurde zur Herstellung der Saatschicht aus Nanopartikeln die Methode der direkten Erzeugung der Zinkoxidkristallite auf dem Substrat gewählt, um die Vergleichbarkeit zu den vorangegangenen Versuchsreihen zu gewährleisten.

Die Zugabe des Polysaccharids erfolgte während der ersten chemischen Badabscheidung. Die Variation der zugesetzten Menge an C6S erfolgte bei einer festgelegten Zugabezeit von 15 min nach Beginn der Reaktion. Die Menge an C6S wurde variiert in einem Stoffmengenverhältnis von Zink(II)-Ionen zum Polysaccharid im Bereich von $C6S:Zn^{2+}=0.004:1$ bis $C6S:Zn^{2+}=0.25:1$. Die Versuche zur Variation des Zugabezeitpunktes fanden mit einem festen Verhältnis der Zink(II)-Ionen zum Polysaccharid von $C6S:Zn^{2+}=0.083:1$ statt. Für die Festlegung des Stoffmengenverhältnisses wurde für C6S ein Molekulargewicht von 482.37 g/mol zugrunde gelegt.

Die Charakterisierung der Proben mittels Röntgen-Diffraktometrie nach dem ersten Reaktionsschritt ist in Abbildung 34 und in Abbildung 35 dargestellt. Aus diesen Untersuchungen wird ersichtlich, dass der Zugabezeitpunkt von C6S einen deutlichen Einfluss

auf die sich ausbildende Schicht hat. Bei der Abscheidung dünner Zinkoxidschichten aus dem chemischen Bad bilden sich typischerweise nanoskopische Stäbchen aus (Abbildung 6). Schichten dieser Art zeigen in Röntgen-Beugungsuntersuchungen einen sehr starken 002-Reflex bei $34.4^\circ 2\theta$. Dies trifft auch auf die Proben zu, denen das Polysaccharid nach 15, 30 und 45 Minuten zugesetzt wurde. Die Probe, der C6S gleich zu Beginn der Reaktion beigefügt wurde, zeigt lediglich einen schwachen 101-Reflex bei $36.3^\circ 2\theta$. Dies spricht für einen deutlichen morphologischen Einfluss, den das Polysaccharid auf die im Wachstum befindlichen Zinkoxidkristalle hat. Mit verzögerter Zugabezeit des Polysaccharids ist eine stärkere Ausprägung des 002-Reflex zu erkennen. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch die Möglichkeit des unbeeinflussten Wachstums der Zinkoxidstäbchen bis zum Zeitpunkt der Zugabe des Polysaccharids. Je später C6S zugegeben wird, desto weniger wird das Längenwachstum der Stäbe gehindert. Die Höhe des Signals im Diffraktogramm ist dabei ein direkter Hinweis auf die abgeschiedene Menge an Zinkoxid. Demzufolge ist davon auszugehen, dass die Probe, der das Polysaccharid erst nach 45 min zugesetzt wurde, die höchste Schichtdicke aufweist.

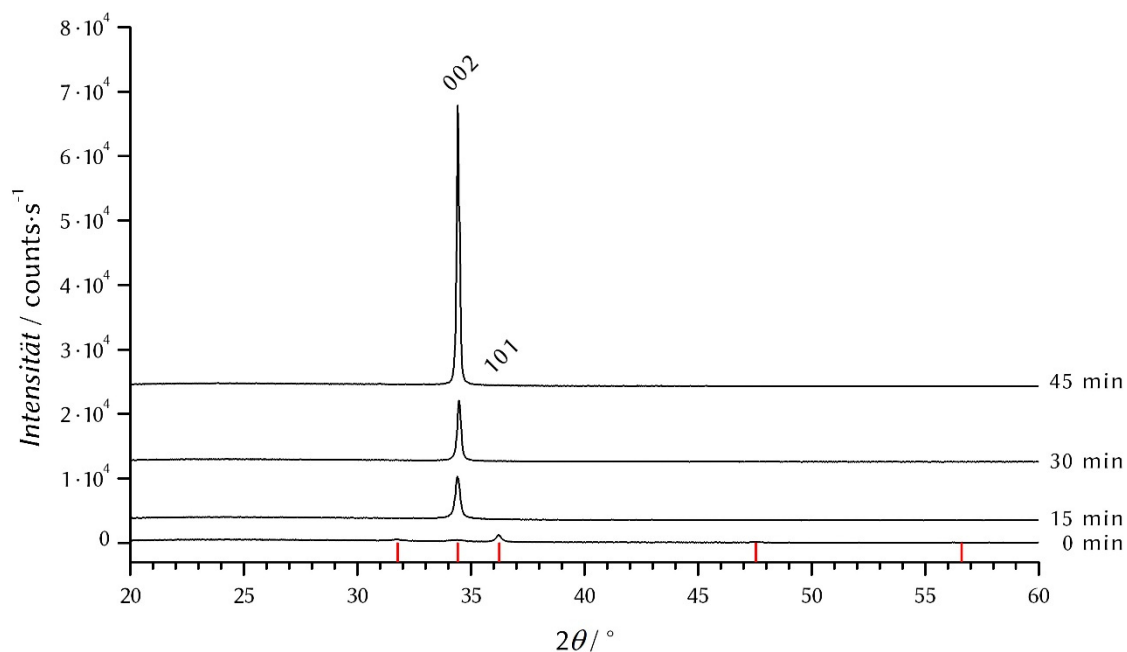


Abbildung 34: Röntgen-Diffraktogramme der Proben nach dem ersten Reaktionsschritt. Es wurde der Zugabezeitpunkt des Polysaccharids zur Syntheselösung variiert. Das Verhältnis von C6S zu Zn^{2+} -Ionen betrug 0.083:1. Reflexlagen des Referenzmaterials Zinkit sind rot dargestellt.²⁸⁶

Bei Betrachtung der Messergebnisse bezüglich der Konzentrationsvariation des Polysaccharids zeichnet sich ein ähnliches Bild ab. Je geringer die Menge des Polysaccharids ist, die der Synthese zugesetzt wurde, desto stärker ausgeprägt zeigt sich das Signal des 002-Reflexes von Zinkit im Röntgen-Beugungsdiagramm. Eine Ausnahme stellt hier lediglich die sehr stark verdünnte Synthese mit einem Verhältnis von C6S zu Zn^{2+} von 0.004:1 dar. Demnach ist den Diagrammen ein deutlicher Einfluss auf die Ausbildung der Zinkoxidschicht durch den Zusatz des Polysaccharids C6S zu entnehmen.

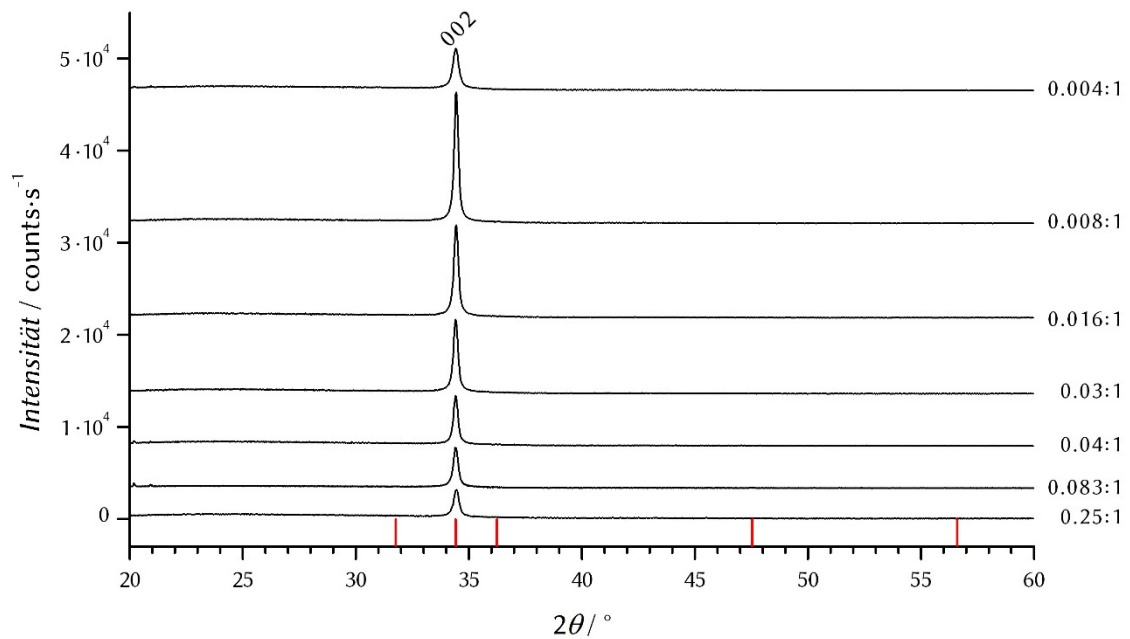


Abbildung 35: Röntgen-Diffraktogramme der Proben nach dem ersten Reaktionsschritt, bei dem variierende Mengen des Polysaccharids nach 15 min zugesetzt wurden. Angegeben ist das molare Verhältnis des Polysaccharids C6S im Verhältnis zu den in der Lösung befindlichen Zn^{2+} -Ionen. Reflexlagen des Referenzmaterials Zinkit sind rot markiert.²⁸⁶

Werden Röntgen-Beugungsuntersuchungen an Proben durchgeführt, nachdem beide Wachstumsschritte vollzogen wurden, so ergeben sich äquivalente Ergebnisse. Während des zweiten Wachstumsschritts wurden alle Reaktionen nach der gleichen Vorschrift durchgeführt und kein Polysaccharid zugesetzt. Folglich sollten sich jedwede erkennbaren Effekte auf die Zugabe von C6S während des ersten Reaktionsschrittes zurückführen lassen.

Die Röntgen-Diffraktogramme der Proben, denen im ersten Wachstumsschritt jeweils zeitversetzt die gleiche Menge an C6S zugeführt wurde, zeigen nach der zweiten Reaktion erneut nur einen scharfen 002-Reflex, mit Ausnahme der Probe, der im ersten Schritt sofort das Polysaccharid zugesetzt wurde. Aus Abbildung 36 lässt sich zudem

entnehmen, dass die Intensität des 002-Reflexes mit Verzögerung des Zugabezeitpunktes von C6S stetig steigt. Im Vergleich mit Abbildung 34 wird deutlich, dass sich die absoluten Intensitäten der Reflexe deutlich erhöht haben, wodurch von einer dickeren Schicht des abgeschiedenen Zinkoxids auszugehen ist. Die relativen Intensitätsverteilungen sind jedoch ähnlich geblieben.

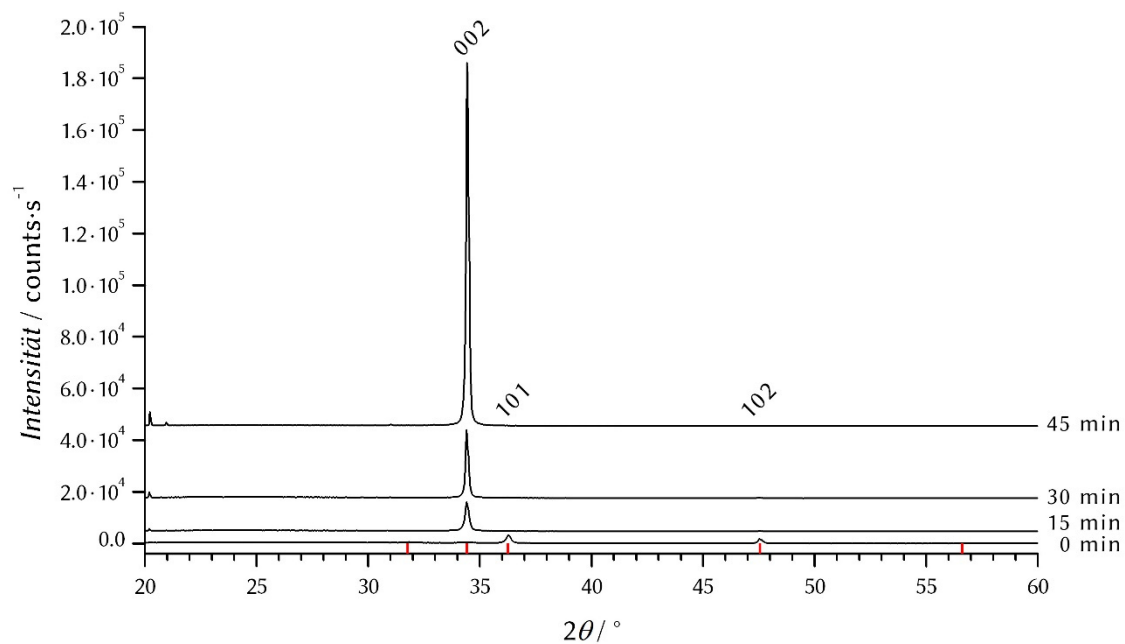


Abbildung 36: Röntgen-Beugungsdiagramme der Proben nach dem zweiten Reaktionsschritt. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Zugabe von C6S während des ersten Reaktionsschrittes. Die Signale bei etwa $20^\circ 2\theta$ wurden durch Verunreinigungen mit Zinkhydroxid hervorgerufen.

Ähnliche Beobachtungen konnten auch bei der Auswertung der Röntgen-Analysen jener Proben nach dem zweiten Wachstumsschritt gemacht werden, denen im ersten Schritt unterschiedliche Konzentrationen an C6S nach 15 min zugeführt wurden. In Abbildung 37 ist zu erkennen, dass sich die absoluten Intensitäten erhöht haben, wohingegen die relativen Intensitäten der 002-Reflexe zueinander fast unverändert geblieben sind. Aus diesen Messungen lässt sich schlussfolgern, dass die Beeinflussung während der ersten chemischen Badabscheidung durch die Zugabe von C6S die im Wachstum befindlichen Schichten aus Zinkoxid dahingehend beeinflusst hat, als dass sich, je nach Menge und Zugabezeitpunkt von C6S, unterschiedliche Mengen von Zinkoxid abgeschieden haben. So sind die Effekte, die nach der ersten chemischen Badabscheidung feststellbar waren, auch nach der zweiten Abscheidung zu erkennen. Etwaige morphologische Veränderungen sollten demnach in allen Bereichen der Zinkoxidschicht

feststellbar sein: Sowohl in den Schichten, die im ersten Reaktionsschritt gewachsen sind als auch in den Schichten, die im zweiten Schritt gebildet wurden.

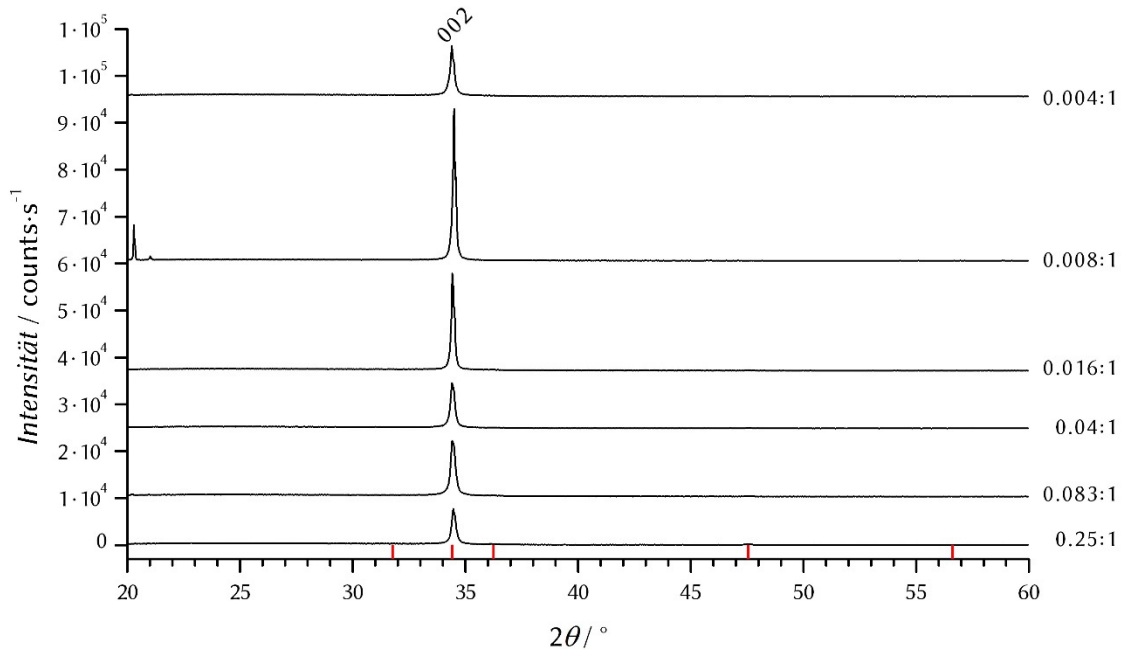


Abbildung 37: Röntgen-Diffraktogramme von Proben nach dem zweiten Reaktionsschritt, denen im ersten Reaktionsschritt unterschiedliche Mengen an C6S zugesetzt wurde. Die angegebenen Verhältnisse beziehen sich auf das Verhältnis von C6S zu Zn²⁺-Ionen im ersten Schritt. Die Signale bei etwa 20°2θ wurden durch Verunreinigungen mit Zinkhydroxid hervorgerufen.

Neben röntgenografischen Untersuchungen wurden die Proben auch mittels Raster-elektronenmikroskopie charakterisiert. Hierdurch sollte herausgefunden werden, welchen Einfluss die variierende Menge des zugegebenen Polysaccharids und der Zeitpunkt der Zugabe auf die Morphologie der Schicht hat.

Abbildung 38 zeigt Aufnahmen von Proben nach dem ersten Wachstumsschritt, denen zeitversetzt C6S zugegeben wurde. Es ist zu erkennen, dass sich bei direkter Zugabe von C6S eine Schicht aus senkrecht stehenden Plättchen gebildet hat. Bei einer Zugabezeitverzögerung von 15 oder 30 min ist dagegen eine dichte Schicht aus liegenden Zinkoxidplättchen zu erkennen.

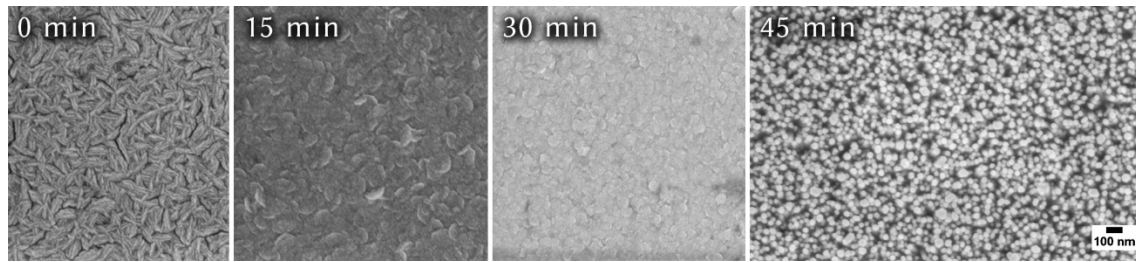


Abbildung 38: REM-Aufnahmen von Proben nach dem ersten Wachstumsschritt, denen zeitversetzt C6S zugegeben wurde.

Die Probe, der erst nach 45 min C6S zugefügt wurde, zeigt keine zusammengewachsene Schicht aus Zinkoxid, sondern eine Schicht aus senkrecht stehenden Stäbchen. Hier ist davon auszugehen, dass das Wachstum der Stäbchen bereits abgeschlossen war, als C6S zugegeben wurde und daher kein Einfluss des Polysaccharids auszumachen ist.

Abbildung 39 zeigt dieselben Proben nach dem zweiten Wachstumsschritt. Zwischen den Proben sind kaum Unterschiede untereinander auszumachen. Es haben sich in allen Fällen dichte Schichten aus überlappenden hexagonalen Zinkoxidkristalliten gebildet. Nur bei der Probe, der im ersten Schritt direkt das Polysaccharid zugeführt wurde, ist eine geringere Überlappung der Kristallite zu erkennen. Zudem scheinen hier die Kristallite stärker geneigt zu sein als bei den anderen Proben. Ein möglicher Grund hierfür kann die senkrechte Ausrichtung der Zinkoxidkristallite nach dem ersten Wachstumsschritt sein. Das gerichtete Wachstum der Schicht im zweiten Reaktionsschritt scheint gestört zu werden, sodass eine unregelmäßige Oberflächenstruktur resultiert.

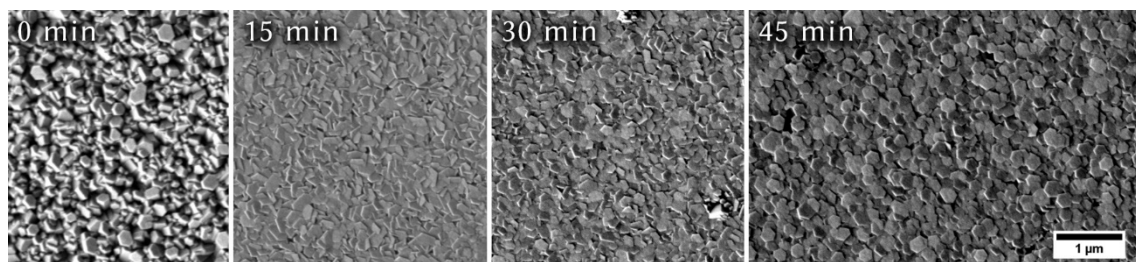


Abbildung 39: Aufnahmen von Proben nach dem zweiten Wachstumsschritt, denen im ersten Schritt zeitversetzt das Polysaccharid zugegeben wurde.

Beim Vergleich der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Proben, denen im ersten Reaktionsschritt nach 15 min unterschiedliche Mengen an C6S zugegeben wurden, lassen sich nahezu keine Unterschiede ausmachen. Abbildung 40 zeigt die Aufnahmen verschiedener Proben nach dem ersten Reaktionsschritt.

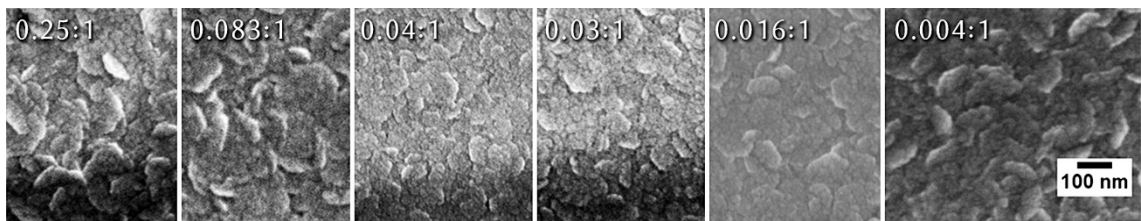


Abbildung 40: REM-Aufnahmen von Proben nach dem ersten Reaktionsschritt, denen unterschiedliche Mengen an C6S zugegeben wurden. Angegeben ist jeweils das molare Verhältnis von C6S zu den in der Reaktionslösung befindlichen Zn^{2+} -Ionen.

In allen Fällen kann beobachtet werden, dass sich bereits nach dem ersten Reaktionsschritt eine dichte Schicht aus überlappenden Zinkoxidkristalliten gebildet hat. Ein direkter Einfluss der unterschiedlichen Menge an zugegebenem C6S lässt sich bei keiner der Proben ausmachen.

Ebenfalls ohne Unterschied erscheinen die Proben, nachdem die zweite chemische Badabscheidung durchgeführt wurde. Es hat sich hier eine dichte Schicht aus Zinkoxidkristalliten gebildet (Abbildung 41). Wie die vier linken Bilder der Abbildung zeigen, weisen die Proben, denen höhere Mengen an C6S während der ersten Reaktion zugegeben wurden, eine etwas unregelmäßigere Oberflächenstruktur auf als die Proben mit niedrigeren Gehalten an C6S. Diese Unterschiede sind jedoch nur sehr schwach ausgeprägt.

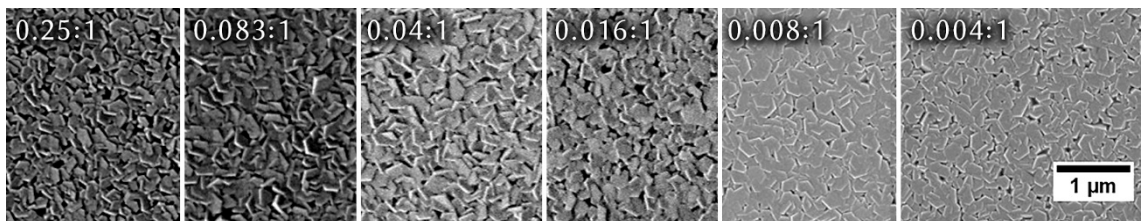


Abbildung 41: Aufnahmen von Proben nach dem zweiten Wachstumsschritt, denen bei der ersten Reaktion unterschiedliche Mengen an C6S nach 15 min zugegeben wurden. Angegeben ist jeweils das molare Verhältnis von C6S zu Zn^{2+} -Ionen während der ersten Reaktion.

Die Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie konnten die Schlussfolgerungen der Röntgen-Beugungsanalysen zum Teil bestätigen. Diese hatten gezeigt, dass sich Proben, denen sofort zu Beginn der Reaktion das Polysaccharid C6S zugegeben wird, deutlich anders verhalten als Proben, denen das Polysaccharid später zugegeben wird. Im entsprechenden Diffraktogramm konnte kein 002-Reflex ausgemacht werden, sondern nur ein Signal der 101-Ebene. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen

an diesen Proben haben gezeigt, dass sich hier senkrecht aufgestellte Plättchen gebildet haben, die diese Signale in den röntgenografischen Untersuchungen verursacht haben können. Auch haben die Röntgen-Beugungsuntersuchungen gezeigt, dass mit Ausnahme der unterschiedlich starken Ausprägung des 002-Reflexes keine starken Unterschiede zwischen den Proben auftreten. Dies stimmt mit den Auswertungen der REM-Untersuchungen überein. Hier konnten, mit wenigen Ausnahmen, kaum relevante Unterschiede zwischen den verschiedenen Mengen an C6S oder den unterschiedlichen Zeitpunkten der Zugabe ausgemacht werden.

Zur Bestimmung der jeweiligen Schichtdicken der Proben wurden nach dem zweiten Reaktionsschritt Bereiche einer Probe mit verdünnter Salzsäure entfernt und an der entstandenen Stufe die Höhe mittels Konfokalmikroskopie bestimmt.

Des Weiteren wurde für jede Probe nach dem zweiten Wachstumsschritt der Flächenwiderstand R_s ermittelt. Da sich der Flächenwiderstand von Schichten aus Zinkoxid durch Lichteinfluss stark verändern kann, wurde jede Probe vor der Messung 30 min lang mit UV-Licht (366 nm, 8 W) bestrahlt. Durch Zuhilfenahme von Gleichung 18 (Kapitel 3.5.8) kann aus den ermittelten Schichtdicken durch Multiplikation mit dem gemessenen Flächenwiderstand der spezifische Widerstand der Probe errechnet werden. Die so ermittelten Werte sind für Proben, denen zeitversetzt C6S zugegeben wurde, in Tabelle 4 zu finden. Die entsprechenden Werte für Proben, denen im ersten Schritt unterschiedliche Mengen an C6S zugefügt wurden, sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 4: Ermittelte Schichtdicken d und Flächenwiderstände R_s von Proben, denen im ersten Reaktionsschritt zeitversetzt die gleiche Menge C6S zugesetzt wurde. Durch Multiplikation der Werte ergibt sich der spezifische Widerstand ρ .

Zeitpunkt der Zugabe im ersten Schritt	d nm (± 20)	R_s k Ω /sq	ρ $\Omega \cdot \text{cm}$
0 min	540	12.5 ± 5	0.68
15 min	440	28 ± 8	1.23
30 min	330	11 ± 2	0.36
45 min	550	12.5 ± 4	0.69

Tabelle 5: Ermittelte Schichtdicken d und Flächenwiderstände R_s von Proben nach der zweiten chemischen Badabscheidung, denen im ersten Schritt unterschiedliche Mengen an C6S zugefügt wurden. Zusätzlich sind die errechneten spezifischen Widerstände ρ aufgeführt.

Verhältnis C6S:Zn ²⁺	d nm (± 20)	R_s k Ω /sq	ρ Ω ·cm
0.25:1	400	21 \pm 1	0.84
0.083:1	450	12 \pm 2	0.54
0.04:1	550	13 \pm 2	0.72
0.016:1	470	30 \pm 5	1.41
0.008:1	540	13 \pm 1	0.70
0.004:1	750	8 \pm 2	0.60

Die Aussagen in Bezug auf die Schichtdicke der Proben, die aufgrund der Auswertung der röntgenografischen Analysen getätigt wurden, lassen sich durch die Schichtdickenbestimmung mittels Konfokalmikroskopie nicht belegen. Die Schichten variieren in ihren Höhen in einem Bereich zwischen 330 und 750 nm ohne einen direkten Trend in Bezug auf den Zugabezeitpunkt oder die Menge von C6S erkennen zu lassen.

Ebenfalls lassen die gemessenen Flächenwiderstände keinen deutlichen Trend hinsichtlich der veränderten Syntheseparameter erkennen. Starke Schwankungen zwischen den einzelnen Werten sind auszumachen, jedoch ohne erkennbare Tendenz hinsichtlich einer veränderten C6S-Menge oder der verzögerten Zugabe des Polysaccharids. Gleiches ergibt sich für die spezifischen Widerstände der Proben, die durch Multiplikation der zwei Messgrößen berechnet wurden. Auch hier ist kein direkter Bezug zu den veränderten Synthesebedingungen auszumachen. Zinkoxidschichten, denen kein Polysaccharid zugesetzt wurde, zeigen einen spezifischen Widerstand von etwa 0.8 Ω ·cm.¹⁰ Die Werte von Proben, die unter dem Einfluss von C6S entstanden sind, zeigen spezifische Widerstände unterhalb, aber auch oberhalb dieses Referenzwertes. Diese Abweichungen sind als eher gering einzuordnen. Erst bei einer Änderung des spezifischen Widerstandes von mehreren Größenordnungen bezüglich des Referenzwertes ist von einer signifikanten Beeinflussung auszugehen. Die in dieser Versuchsreihe bestimmten Abweichungen zum Referenzwert können folglich als Streuung um den Referenzwert aufgefasst werden.

Letztendlich lässt sich festhalten, dass bei einer chemischen Badabscheidung von Zinkoxid durch den Zusatz von C6S zur Synthese die Beschaffenheit der Oberfläche der Zinkoxidschicht beeinflusst werden kann. Es bildet sich im ersten Reaktionsschritt eine

dichte Schicht aus überlappenden Zinkoxidkristalliten und nicht eine Lage aus senkrecht gewachsenen Stäbchen. Dies ist schon bei sehr geringen Konzentrationen an C6S festzustellen. Eine Variation der Menge von C6S scheint keinen Einfluss auf die strukturbestimmenden Eigenschaften des Polysaccharids auf die im Wachstum befindliche Schicht zu haben. Eine sofortige Zugabe von C6S zur Syntheselösung hat zur Folge, dass sich keine Schicht aus flachen überlappenden Zinkoxidkristallen bildet, sondern eine Schicht aus senkrecht aufgerichteten Kristalliten. Messungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit haben ergeben, dass im Gegensatz zur Zugabe von Hyaluronsäure kein positiver Einfluss durch die Zugabe von C6S zu der Synthese zu erkennen ist.¹⁰

4.4 Dotierungsversuche an dünnen Zinkoxidschichten

Die momentan erreichbaren Leitfähigkeiten von Zinkoxidschichten, die im chemischen Bad hergestellt wurden, liegen für einen Einsatz in technischen Geräten in noch deutlich zu niedrigen Bereichen.¹²⁴ Eine drastische Erhöhung der Leitfähigkeit wäre von einer erfolgreichen n-Dotierung zu erwarten. Aus der Gasphase abgeschiedene Schichten konnten vielfach schon mit verschiedenen Elementen der dritten Hauptgruppe dotiert werden. Über eine Dotierung von Zinkoxidschichten aus einer wässrigen Lösung bei niedrigen Temperaturen gibt es jedoch keine zuverlässigen Berichte.

In Kapitel 4.1 konnte bereits gezeigt werden, dass sich Zinkoxidnanopartikel bei relativ geringen Temperaturen mit Spezies der Elemente Indium, Gallium und Titan dotieren lassen. Daher sollte der Versuch unternommen werden, diese Dotierung auch bei der chemischen Badabscheidung von dünnen Schichten aus Zinkoxid zu erreichen.

Durch die Untersuchungen an Zinkoxidnanopartikeln hatte sich gezeigt, dass der größte Einfluss auf die Partikel durch die Zugabe von Indium(III)-nitrat erreicht werden konnte. Zudem wurde bereits über eine erfolgreiche Dotierung von Zinkoxidschichten mit Titan(IV)-tetrakispropoxid (TTIP) durch Herstellung im chemischen Bad berichtet.¹²⁸ Daher sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Zugabe dieser Verbindungen zu der Syntheselösung während der chemischen Badabscheidung auf die strukturellen und elektrischen Eigenschaften der im Wachstum befindlichen Schicht hat. Während des zweiten Reaktionsschrittes der chemischen Badabscheidung wird der Hauptanteil der Zinkoxidschicht gebildet. Demnach sind die in diesem Schritt gebildeten Bereiche maßgeblich für die elektrische Leitfähigkeit der Schicht

verantwortlich.¹⁰ Folglich wurden die Metallsalze zur Dotierung in diesem Reaktionsschritt zugeführt.

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sollte geklärt werden, ob analog zur Herstellung der dotierten Nanopartikel ein morphologischer Einfluss auf das hergestellte Material durch den Zusatz eines Dotanden zu beobachten ist. Insbesondere durch den Zusatz von Indium(III)-Salzen konnte bei der Nanopartikelsynthese ein deutlicher Einfluss auf die Gestalt der Partikel festgestellt werden. Abbildung 42 zeigt Aufnahmen von Schichten nach dem zweiten Reaktionsschritt, welchen bei der Synthese unterschiedliche Mengen an Indium(III)-nitrat zugegeben wurden. Mit Ausnahme weniger, punktuell auftretender Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche sind keine Unterschiede in den hergestellten Schichten auszumachen. In allen Fällen haben sich Schichten aus ineinander gewachsenen, hexagonalen Kristalliten gebildet. Ein eindeutiger struktureller Einfluss des Metallsalzes ist folglich nicht zu erkennen, was auch ein Hinweis auf eine nicht erfolgreiche Dotierung sein könnte.

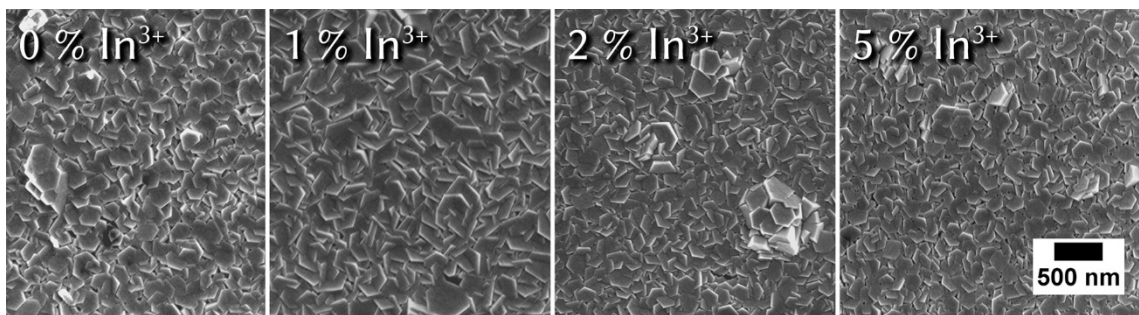


Abbildung 42: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, denen im zweiten Wachstumsschritt verschiedene Mengen an Indium(III)-nitrat zugegeben wurde.

Bei Betrachtung der Aufnahmen in Abbildung 43 lassen sich ebenfalls keine deutlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben ausmachen. Hier sind Proben dargestellt, denen während der Synthese unterschiedliche Mengen von TTIP zugegeben wurden. Erkennbar ist bei diesen Proben, dass sich auf den Schichten kleine runde Vertiefungen mit einem Durchmesser von etwa 20 nm gebildet haben. Dieser Effekt wurde bereits häufiger bei verschiedenen Proben beobachtet. Eine Ursache für das Auftreten dieser runden Punkte konnte jedoch nicht ausgemacht werden. Da diese Erscheinung auch bei Proben zu finden ist, denen während der Synthese kein TTIP zugefügt wurde, kann ausgeschlossen werden, dass die Zugabe der Titan(IV)-Spezies ursächlich für das Auftreten dieser Vertiefungen ist. Abgesehen davon bestehen auch diese Schichten aus ineinander gewachsenen, hexagonalen Kristalliten, die eine dichte Schicht bilden. Auch

hier kann kein struktureller Einfluss des Dotanden ausgemacht werden, was ebenfalls auf eine nicht erfolgte Dotierung hindeuten könnte.

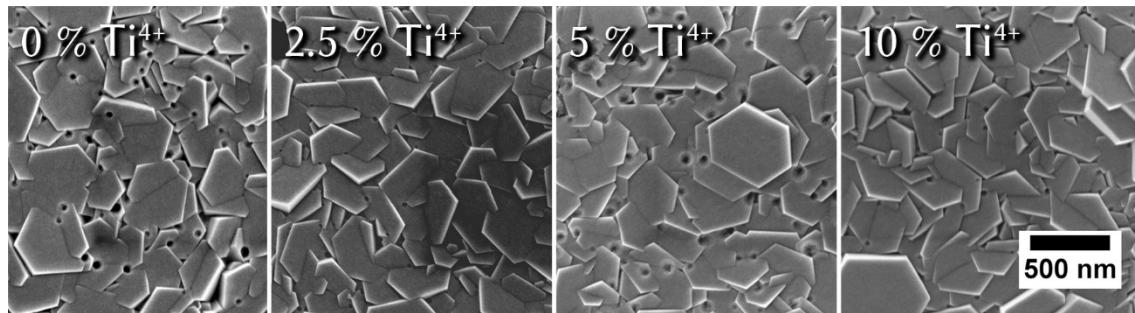


Abbildung 43: Aufnahmen von Proben, deren Syntheselösungen im zweiten Wachstumsschritt unterschiedliche Mengen an Titan(IV)-tetrakispropoxid enthielten.

Da durch die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie eine starke morphologische Ähnlichkeit zwischen Proben mit und ohne Zusatz von potentiell dotierenden Agenzien festgestellt wurde, ist auch durch die Untersuchung durch Röntgen-Beugungsmethoden von ähnlichen Ergebnissen auszugehen. Bei Betrachtung von Abbildung 44 kann diese Annahme bestätigt werden.

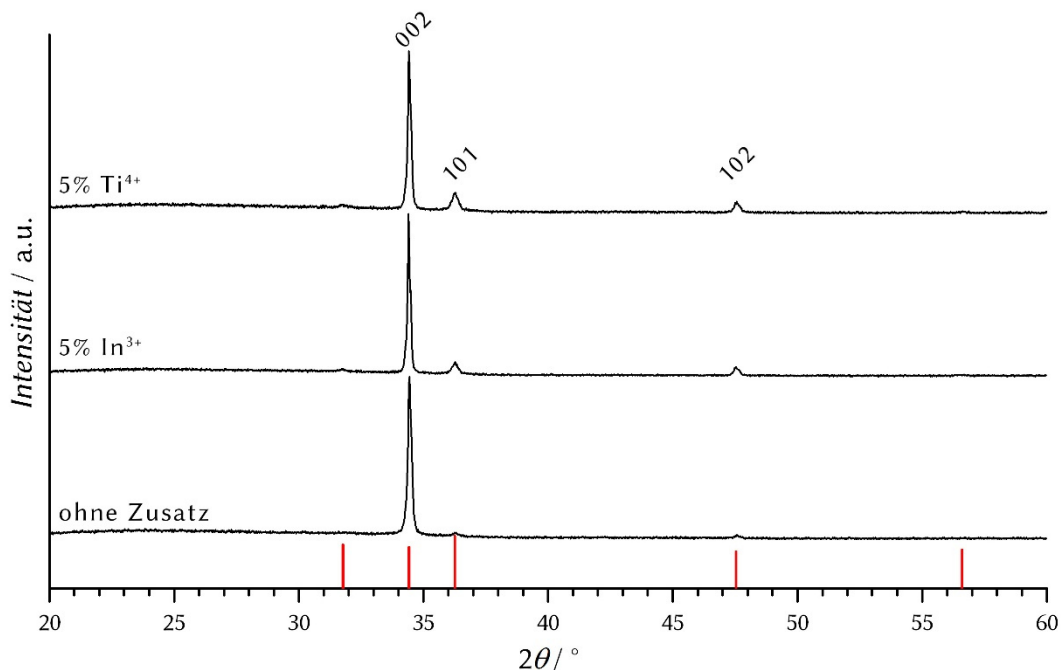


Abbildung 44: Röntgen-Beugungsdiagramme von Schichten, bei deren Herstellung im zweiten Reaktionsschritt entweder kein Metallsalz oder 5 % Indium(III)-nitrat bzw. 5 % Titan(IV)-tetrakispropoxid zugesetzt wurde. Die Reflexpositionen des Referenzmaterials Zinkit sind rot dargestellt.²⁸⁶

Den Röntgen-Diffraktogrammen ist zu entnehmen, dass sich auch bei Zugabe von Indium(III)- oder Titan(IV)-Spezies, eine Schicht aus Zinkoxid bildet. Wie bereits erwähnt, weisen diese Schichten eine sehr starke Ausprägung des 002-Reflexes bei $34.4^{\circ}2\theta$ auf. Im Vergleich der Proben untereinander fällt eine unterschiedliche Ausprägung des 101- und 102-Reflexes bei 36.3 beziehungsweise $47.5^{\circ}2\theta$ auf. Dies kann ein Hinweis auf leichte morphologische Unterschiede zwischen den einzelnen Proben sein. Ein deutlicher Unterschied ist jedoch anhand dieser Messungen nicht auszumachen.

Auch konnte kein negativer Einfluss der zugegebenen Metallsalze auf die Transparenz der Proben festgestellt werden. Alle Proben zeigten bei einer Wellenlänge von 550 nm eine Transparenz von etwa 90 %.

Eine erfolgreiche Dotierung der Zinkoxidschichten würde sich durch die Messung der Flächenwiderstände der einzelnen Proben feststellen lassen. Die Messung der jeweiligen Widerstände stellt sich jedoch als problematisch dar. Es konnte beobachtet werden, dass je nach Umgebungsbeleuchtung während der Messung unterschiedliche Flächenwiderstände ermittelt werden können. Dies rührt daher, dass Zinkoxid bei Raumtemperatur eine persistente, auch im Dunkeln noch anhaltende, Photoleitfähigkeit zeigt.²⁸⁷ Das bedeutet, dass durch einstrahlendes Licht Elektronen des Valenzbandes in das Leitungsband befördert werden und dort für lange Zeit verweilen. Auch wenn die Anregung mit Licht ausgelöst wird, ist bei den Proben auch noch nach längerer Zeit im Dunkeln eine erhöhte Leitfähigkeit feststellbar.

Um zu überprüfen, wie stark sich der Effekt auf die Leitfähigkeit der hergestellten Schichten auswirkt, wurde eine Probe dauerhaft elektrisch kontaktiert, um den Flächenwiderstand zu ermitteln. Anschließend wurde diese Probe kurzzeitig mit UV-Licht bestrahlt und danach bei vollständiger Dunkelheit gelagert. In festen Intervallen wurde der Flächenwiderstand der Probe gemessen, um zu ermitteln, wie lange die Probe eine erhöhte Leitfähigkeit zeigt. In Abbildung 45 sind die Ergebnisse der Messung gezeigt.

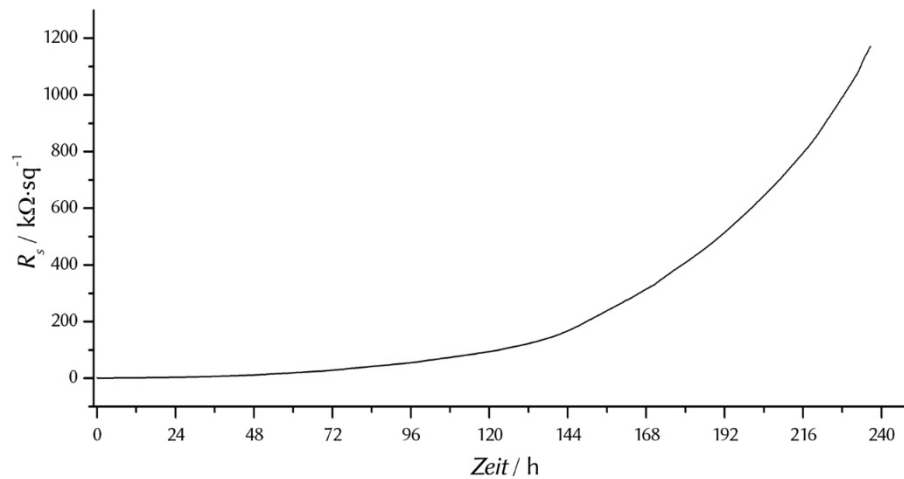


Abbildung 45: Langzeitmessung des Flächenwiderstands einer Probe, die bis zum Zeitpunkt 0 h UV-Licht ausgesetzt war und anschließend bei vollständiger Dunkelheit gelagert wurde.

Wie der Kurve zu entnehmen ist, lässt sich auch noch nach 10 Tagen eine ständige Änderung des Flächenwiderstandes beobachten. Der Flächenwiderstand der Probe beträgt zu Beginn der Messung etwa $10 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ und nach 10 Tagen über $1.2 \text{ M}\Omega/\text{sq}$. Eine zuverlässige Bestimmung des Flächenwiderstandes der Probe kann folglich nur bei konstanten Lichtbedingungen erfolgen. Daher wurden die Bestimmungen der Flächenwiderstände nach einer vorangegangenen Bestrahlung von 30 min mit UV-Licht (366 nm, 8 W) vorgenommen. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt, hatten die Messungen an gepressten Tabletten aus Zinkoxidnanopartikeln ergeben, dass eine erfolgreiche Dotierung auch dann noch feststellbar ist, wenn die Probe mit Licht bestrahlt wird, das der Größe der Bandlücke von Zinkoxid entspricht. Falls eine Dotierung der dünnen Schichten aus Zinkoxid erfolgreich durchgeführt werden konnte, ist also davon auszugehen, dass dies auch unter dem Einfluss von UV-Licht messbar sein sollte.

Für je zwei Proben einer zugegebenen Menge des entsprechenden Metallsalzes sind die ermittelten Werte in Abbildung 46 aufgetragen. Anhand dieser Grafik können deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben festgestellt werden.

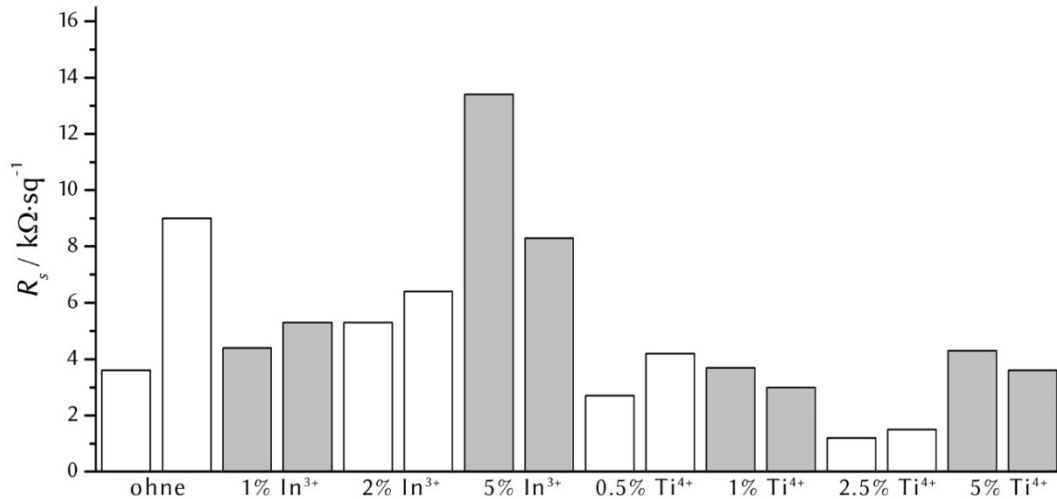


Abbildung 46: Grafische Auftragung der ermittelten Widerstände von Proben mit unterschiedlichen Mengen an zugesetzten Metallsalzen im zweiten Wachstumsschritt.

Insgesamt wurden Werte in einem Bereich von 1.5–13.4 kΩ/sq ermittelt. Ein direkter Trend hinsichtlich einer bestimmten Menge des zugesetzten Metallsalzes kann jedoch nicht festgestellt werden. Bei der Herstellung von Zinkoxidschichten im chemischen Bad konnte häufig beobachtet werden, dass Schichten, die nach identischen Vorschriften hergestellt wurden, zum Teil deutlich unterschiedliche Qualitäten hinsichtlich der Homogenität der Beschichtung und differierende Werte der Leitfähigkeit zeigten. Demnach ist die zu erkennende Fluktuation der in Abbildung 46 gezeigten Messwerte eher auf die generell schwankende Qualität der hergestellten Filme als auf den Zusatz der Metallsalze zurückzuführen. Des Weiteren hätte sich eine erfolgreiche Dotierung durch eine sehr deutliche Verringerung des Flächenwiderstands von mehreren Größenordnungen zeigen müssen.

Neben der vorgestellten Versuchsreihe wurden auch Variationen der jeweiligen Synthesen durchgeführt. Beispielsweise wurde den Synthesen das Metallsalz Gallium(III)-nitrat hinzugefügt, jedoch ebenfalls ohne erkennbaren Einfluss auf die Leitfähigkeit der hergestellten Schicht. Zudem wurde versucht, eine Metallsalzlösung aus Zink(II)-nitrat, Indium(III)-nitrat und Wasser dem chemischen Bad sehr langsam über eine Spritzenpumpe zuzuführen, um so für einen stetigen Überschuss an zur Verfügung stehenden Edukten zu sorgen. Aber auch diese und ähnliche Manipulationen am System zeigten keinen entscheidenden Einfluss auf die Leitfähigkeiten der hergestellten Schichten. An ausgewählten Proben wurden zusätzliche Analysemethoden durchgeführt, um herauszufinden, ob gewisse Mengen der zugefügten Metallsalze in die Zinkoxidschicht eingelagert wurden. Dazu wurden Röntgen-Fluoreszenzanalysen und auch energiedispersive

Röntgen-spektroskopische Analysen durchgeführt. Bei diesen Messungen konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, dass die jeweils zugefügten Metallsalze in nennenswerten Mengen in den Schichten vorhanden sind.

Da es, wie in Kapitel 4.1 berichtet, gelungen ist, Zinkoxidnanopartikel mit Indium(III)-Spezies zu dotieren, wurde versucht, ein Mehrschichtsystem zu etablieren. Hierfür wurde zunächst die erste Schicht Zinkoxid über die chemische Badabscheidung aufgebracht. Anschließend wurde diese Probe in eine Dispersion von dotierten Zinkoxidnanopartikeln getaucht und wieder herausgezogen. Dadurch konnte die Zinkoxidschicht gleichmäßig mit dotierten Nanopartikeln überzogen werden. Abbildung 47 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer so behandelten Schicht. In rot eingefärbt ist die Schicht aus dotierten Zinkoxidnanopartikeln zu erkennen. Darunter liegend ist die in blau gefärbte Schicht zu sehen, die während der ersten chemischen Badabscheidung gewachsen ist.

In einem anschließenden chemischen Badabscheidungsverfahren wurde die zweite Schicht Zinkoxid aufgebracht. Die Zwischenschicht aus dotierten Nanopartikeln sollte in diesem System die Leitfähigkeit deutlich erhöhen. Ein solcher Effekt konnte jedoch nicht beobachtet werden. Vielmehr war bei den so hergestellten Proben ein erheblich höherer Widerstand zu messen.

Außerdem konnte bei diesen Proben eine deutliche Trübung der Schicht beobachtet werden. Transmissionsmessungen ergaben für die Proben nur Transmissionswerte von etwa 70 %.

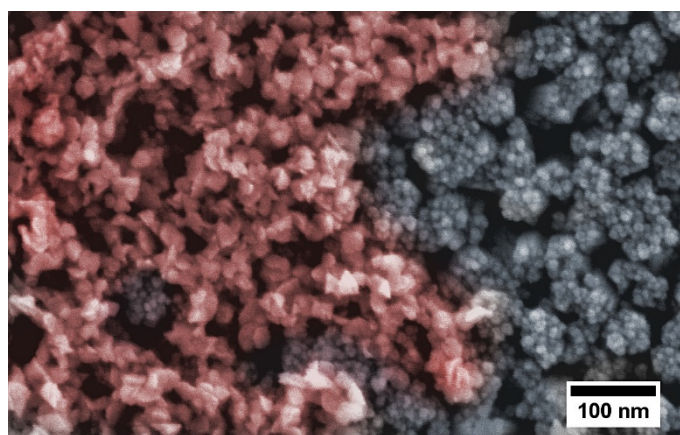


Abbildung 47: Eingefärbte REM-Aufnahme einer Zinkoxidschicht nach dem ersten Reaktionsschritt (blau eingefärbt), auf die mit Indium(III) dotierte Zinkoxidnanopartikel (rot eingefärbt) aufgebracht wurden.

Zusammenfassend verlief die Dotierung von Zinkoxidschichten, die im chemischen Bad hergestellt wurden, nicht erfolgreich. Eine mögliche Erklärung dafür, dass sich Zinkoxidnanopartikel, im Gegensatz zu einer dünnen Schicht aus Zinkoxid, leicht dotieren lassen, kann in den unterschiedlichen Bildungsmechanismen gefunden werden. Bei der polyolvermittelten Synthese bilden sich die Nanopartikel innerhalb kürzester Zeit, sobald eine kritische Temperatur überschritten wird. Die in der Lösung befindlichen Dotanden werden bei dieser abrupten Präzipitation in die Zinkoxidpartikel eingebaut und können so eine n-Dotierung hervorrufen. Der Bildungsmechanismus der Zinkoxidschicht während der Abscheidung aus dem chemischen Bad verläuft deutlich anders. Hier herrscht ein stetiges chemisches Gleichgewicht zwischen den einzelnen Komponenten. Durch Zersetzung von Hexamethylentetramin (HMTA) findet eine langsame Freigabe von Ammoniak an die Lösung statt. Dies hat zur Folge, dass die Zinkoxidschicht sehr langsam wächst, sodass potentielle Verunreinigungen des Kristalls, wie beispielsweise auch geeignete Dotanden, nicht mit in den Kristall eingebaut werden, beziehungsweise dass solche Heteroatomdefekte während des Wachstums im Gleichgewicht wieder ausheilen. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass es bislang nicht gelungen ist, dotierte Zinkoxidschichten durch das Wachstum in einem chemischen Bad herzustellen.

4.5 Mikrostrukturierung von Zinkoxidschichten

Zinkoxid hat hervorragende piezoelektrische Eigenschaften und lässt sich zudem in einer Vielzahl von verschiedenen nanoskopischen Gestalten herstellen. Daher eignet es sich beispielsweise für die Herstellung von miniaturisierten Drucksensoren. Um einen solchen Sensor herzustellen, soll ein Ensemble aus aufrecht stehenden Zinkoxidnanostäben erzeugt werden. Durch elektrische Kontaktierung dieser Stäbe an der Basis und an der Spitze und anschließende Messung der Spannung zwischen den Kontakten sollte es möglich sein, eine Druckänderung, die auf die Zinkoxidstäbe wirkt, über eine Änderung der elektrischen Spannung zu detektieren. Um einen orts aufgelösten Drucksensor herzustellen, werden voneinander abgetrennte Areale des Sensormaterials benötigt. Diese können individuell kontaktiert und unabhängig voneinander analysiert werden. Das Konzept eines solchen mehrkanaligen Mikrodrucksensors ist anschaulich in Abbildung 48 gezeigt.

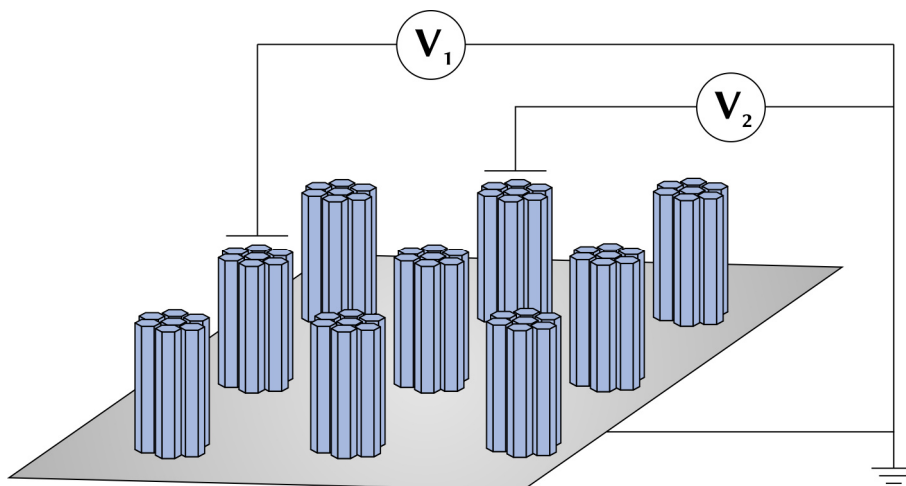


Abbildung 48: Schematische Darstellung eines Mikrodrucksensors, bestehend aus räumlich voneinander getrennten Bündeln aus Zinkoxidnanostäbchen (blau).

Die orts aufgelöste Abscheidung von Zinkoxid soll erreicht werden, indem das zu beschichtende Substrat selektiv durch einen mikrostrukturierten Lack geschützt wird. Dieser Lack wird nach der Abscheidung der Zinkoxidstäbe durch ein Lösungsmittel entfernt, wodurch voneinander getrennte Bereiche aus Zinkoxidstäben entstehen, die individuell kontaktiert werden können.

Die Herstellung der strukturierten Substrate wurde am Institut für Mikroproduktionstechnik (IMPT, Prof. Dr. L. Rissing) von Johannes Rittinger durchgeführt. Zunächst wurden aus Kostengründen als Substrate Silicium-Wafer verwendet, die eine

natürliche Schicht aus Siliciumdioxid an ihrer Oberfläche aufweisen. Um eine Kontaktierung der Nanostrukturen zu ermöglichen, soll in späteren Versuchen die Erzeugung der Strukturen auf einer Goldoberfläche vollzogen werden.

Zur Ermittlung des Auflösungsvermögens beim Abscheidungsverfahren der Zinkoxidstrukturen wurden unterschiedlich große Strukturen mit verschiedenen Formen auf dem Substrat aufgebracht. Die größten Strukturen wiesen Abmessungen von etwa 1 mm auf (Abbildung 49).



Abbildung 49: Fotografische Nahaufnahme eines Silicium-Wafers, der mit einer mikrostrukturierten Lackschicht überzogen ist.

Jede Struktur wurde in einer graduellen Abstufung verkleinert, um herauszufinden, inwieweit sich der gesamte Prozess miniaturisieren lässt. Die feinsten Strukturen wiesen lediglich Größen von etwa $20\ \mu\text{m}$ auf (Abbildung 50).

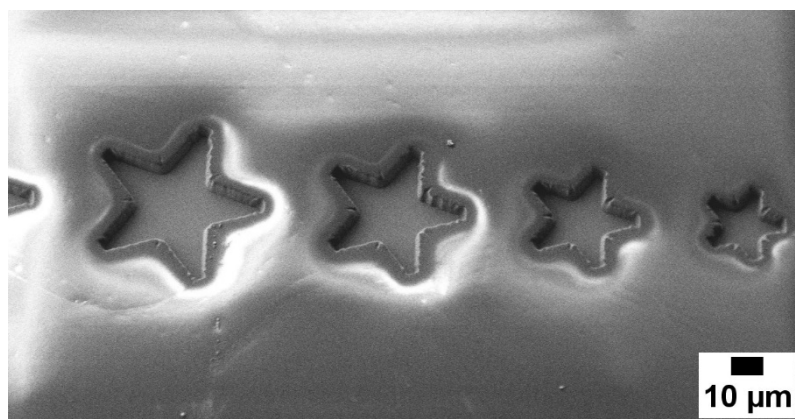


Abbildung 50: REM-Aufnahme des mit Lack beschichteten Silicium-Wafers. Die kleinste Struktur ist in etwa $20\ \mu\text{m}$ groß.

Mit Hilfe konfokalmikroskopischer Aufnahmen konnte die Schichtdicke des Lackes auf einen Wert von $2\ \mu\text{m}$ bestimmt werden. Die zugehörigen Messdaten können dem Anhang Kapitel 7.1 entnommen werden.

Um ein Wachstum von Zinkoxidstäben in den Bereichen zu ermöglichen, die nicht mit Lack bedeckt sind, wird eine Saatschicht aus Zinkoxidnanopartikeln auf dem Substrat benötigt. Üblicherweise liegen die Nanopartikeldispersionen in organischen Lösungsmitteln wie Ethanol oder Isopropanol vor. Diese Lösungsmittel sind jedoch in der Lage, die Lackschicht des Wafers aufzulösen und damit die Strukturierung zu zerstören. Eine Auftragung der Nanopartikel über das Tauchziehverfahren ist folglich nicht möglich. Daher verbleibt als einzige Möglichkeit zur Aufbringung der nanopartikulären Saatschicht das Sprühbeschichtungsverfahren. Dabei wird das Substrat auf eine Temperatur von ungefähr $100\ ^\circ\text{C}$ gebracht, wodurch beim Beschichtungsvorgang auftreffendes Lösungsmittel augenblicklich verdampft und nicht die Struktur des Lacks schädigen kann. Als Saatmaterial sollten sehr kleine Zinkoxidnanopartikel, sogenannte *Quantum Dots*, dienen. Diese lassen sich einfach herstellen, wurden umfänglich charakterisiert und die Synthese der Partikel schließt einen Reinigungsschritt mit ein (Kapitel 3.1.1). So kann eine stabile Dispersion aus Nanopartikeln erzeugt werden, die keine Reaktanten der Nanopartikelsynthese enthält.

Um die aufgebraachte Nanopartikelschicht charakterisieren zu können, wurde nach der Beschichtung mit Nanopartikeln von einzelnen Proben die Lackstruktur mit Aceton entfernt. Von der strukturierten Nanopartikelschicht wurden lichtmikroskopische, konfokalmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Anhand dieser Messungen konnte festgestellt werden, dass die selektive Beschichtung mit Nanopartikeln erfolgreich verlief. Wie Abbildung 51 zeigt, sind in lichtmikroskopischen Aufnahmen deutliche Strukturen mit scharfen Grenzen zu erkennen. Auffällig ist, dass die Strukturen aus kleinen kreisförmigen Einheiten gebildet werden. Dabei handelt es sich um Erscheinungen, die entstehen, wenn während der Sprühbeschichtung feine Tropfen auf das heiße Substrat treffen. Das Lösungsmittel verdampft beim Kontakt mit dem Substrat und es verbleiben Nanopartikelansammlungen in Form der Tropfen auf dem Substrat.

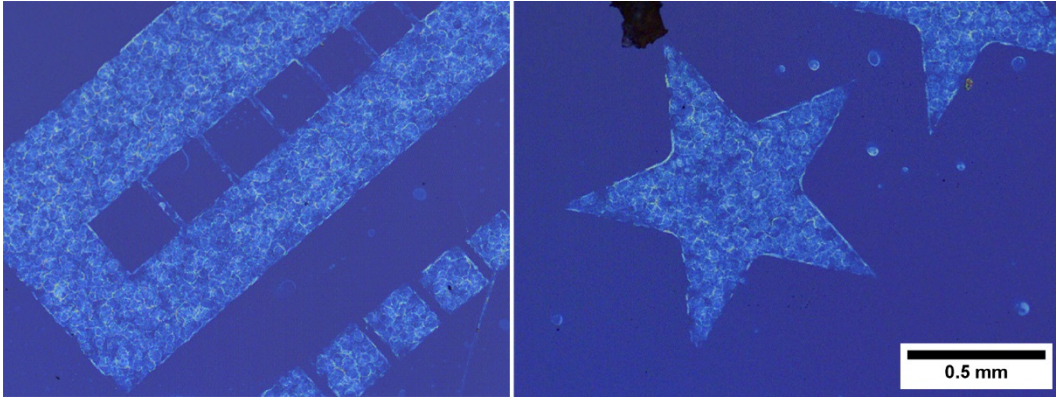


Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahme mehrerer Bereiche, die selektiv mit Zinkoxidnanopartikeln beschichtet wurden.

Mit Hilfe konfokalmikroskopischer Aufnahmen wurde die Schichtdicke der strukturierten Bereiche aus Nanopartikeln ermittelt. In Abbildung 52 sind eine dreidimensionale Darstellung einer solchen Messung und ein zugehöriges Höhenprofil gezeigt. Erkennbar ist, dass an der Kante der strukturierten Bereiche eine hohe Schichtdicke von etwa 100 nm gemessen werden kann. Die Entstehung eines solchen Randes ist vermutlich damit zu erklären, dass sich bei der Sprühbeschichtung die Tropfen der Nanopartikeldispersion durch Grenzflächenspannungen an die Kante des mikrostrukturierten Lacks angelagert haben. Durch die vermehrte Anlagerung der Dispersion und die anschließende Verdampfung des Lösungsmittels sind hohe Ränder aus Nanopartikeln entstanden. Hinter diesen Rändern verringert sich die Dicke der Schicht auf etwa 40 nm. Deutlich ist auch hier die starke Ausprägung der eingetrockneten Tropfenstruktur zu erkennen. Damit ist eine große Schwankung der Schichtdicke verbunden, die stellenweise mehr als 20 nm, also über 50 % der Gesamtschichtdicke, beträgt. Trotz dieser hohen Rauigkeit der Schicht aus Nanopartikeln kann davon ausgegangen werden, dass alle Bereiche, die während der Sprühbeschichtung nicht mit Lack überzogen waren, mit einer durchgehenden Lage von Zinkoxidnanopartikeln bedeckt sind.

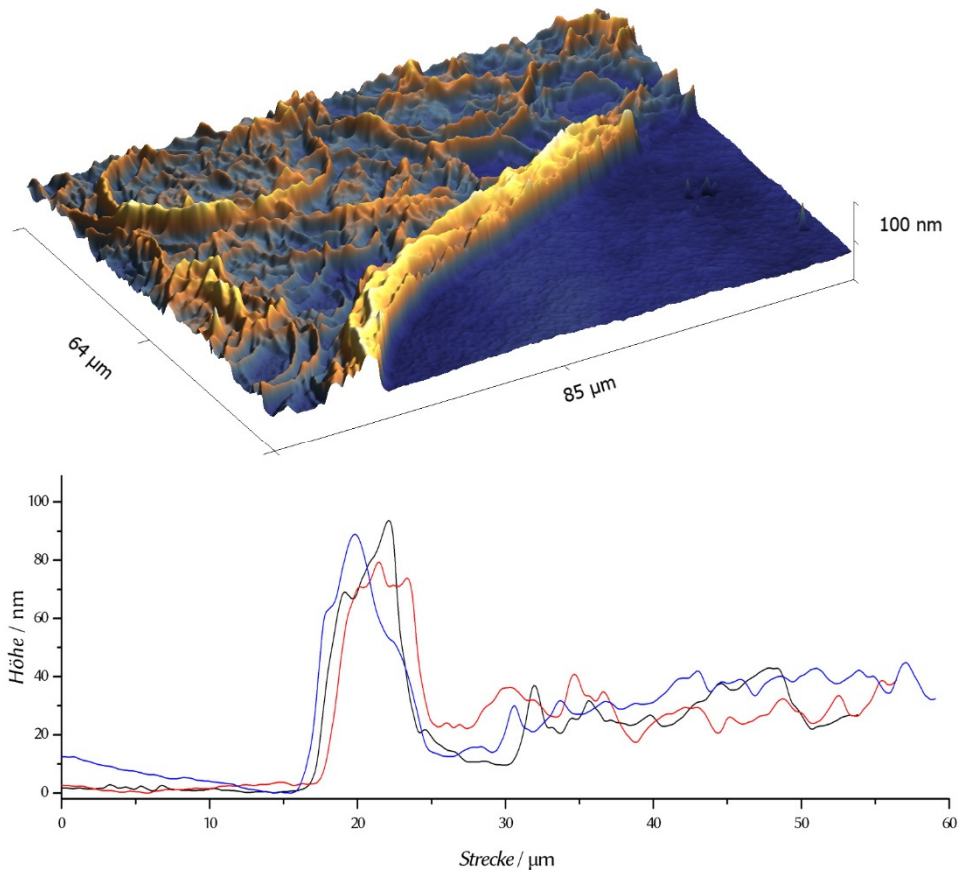


Abbildung 52: Dreidimensionale Darstellung der konfokalmikroskopischen Höhenmessung (oben) und grafische Auftragung dreier Höhenprofile zur Bestimmung der Schichtdicke (unten).

Mittels rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen, wie sie beispielhaft in Abbildung 53 gezeigt sind, konnte festgestellt werden, dass die Strukturen aus fein verteilten Nanopartikeln mit Durchmessern von unter 10 nm bestehen.

Auch hier sind deutlich Bereiche zu erkennen, in denen sich eine Vielzahl von Nanopartikeln zusammengelagert hat. Jedoch konnte festgestellt werden, dass auch die Bereiche, die keine dichten Ansammlungen von Nanopartikeln zeigen, gleichmäßig mit Partikeln beschichtet sind. Eine anschließende chemische Badabscheidung sollte demnach erfolgreich verlaufen, da in allen Bereichen, die nicht mit Lack beschichtet waren, Nanopartikel aufgetragen werden konnten.

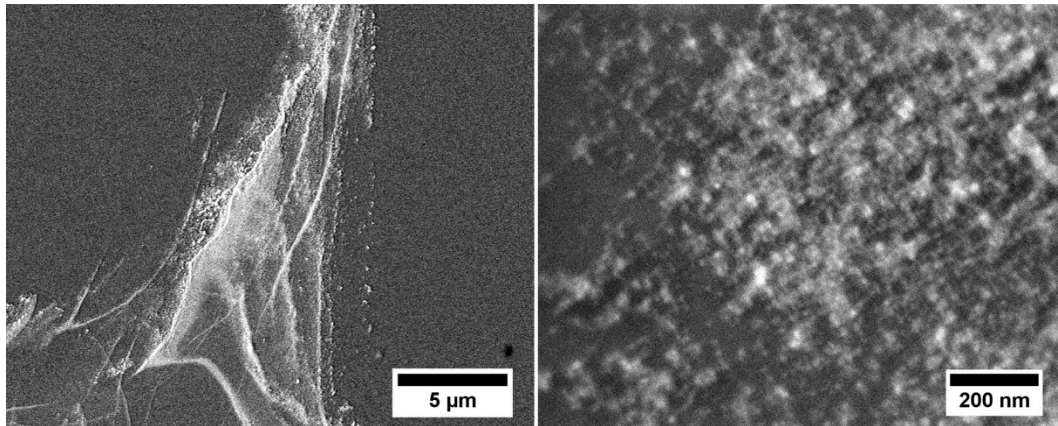


Abbildung 53: REM-Aufnahmen eines mit Nanopartikeln beschichteten Bereichs des Silicium-Wafers.

Zum Aufwachsen der nanoskopischen Zinkoxidstäbchen wurden die strukturierten Substrate nach der Beschichtung mit Zinkoxidnanopartikeln in ein chemisches Bad aus Zinknitrat, Hexamethyltetramin (HMTA) und Wasser überführt. Nach der einstündigen Synthese bei 85 °C musste festgestellt werden, dass sich die strukturierte Lackschicht während der Synthese vom Wafer abgelöst hat. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf Zersetzungsprodukte von HMTA während der Synthese zurückzuführen. Durch Wärmeeinfluss zersetzt sich HMTA in einer wässrigen Lösung zu Ammoniak und Formaldehyd (Gleichung 6, Kapitel 2.3). Freigesetzter Formaldehyd ist höchstwahrscheinlich in der Lage, die auf dem Wafer befindliche Lackschicht aufzulösen.

Auch wenn sich die Lackschicht während der Synthese vom Substrat gelöst hat, so sind dennoch feine Strukturen auf den Wafern zu erkennen (Abbildung 54). Die beschichteten Bereiche zeigen scharfe Grenzen und sind größtenteils homogen. Vereinzelt können unbeschichtete Areale innerhalb einer Struktur ausgemacht werden. Zudem sind, wie auch bereits nach der Beschichtung mit Nanopartikeln, kleine kreisförmige Unterstrukturen zu erkennen, aus denen die Schicht aufgebaut ist.

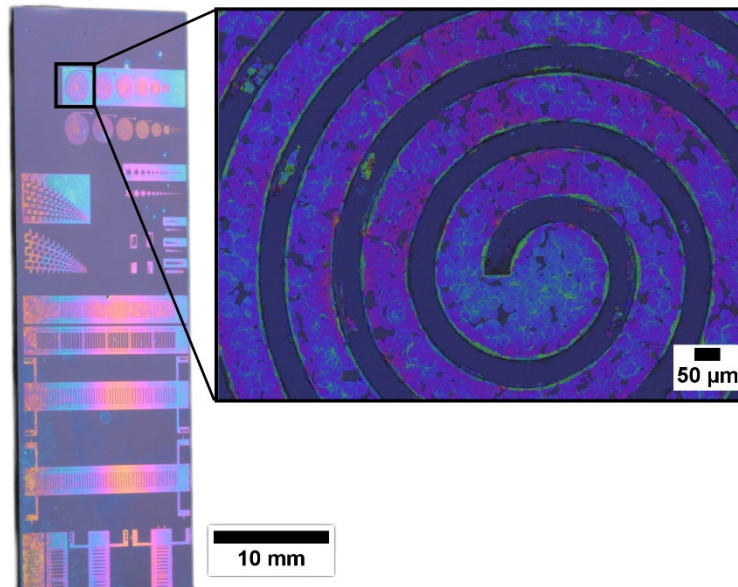


Abbildung 54: Fotografische Aufnahme einer Probe mit strukturiert aufgewachsenen Bereichen aus Zinkoxid. Im Kasten ist ein mikroskopischer Ausschnitt der Probe gezeigt.

Wie Abbildung 55 zeigt, weisen die Strukturen Höhen von ungefähr 120 nm auf. In der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der Probe sind deutlich die scharfen Grenzen der erzeugten Strukturen zu erkennen.

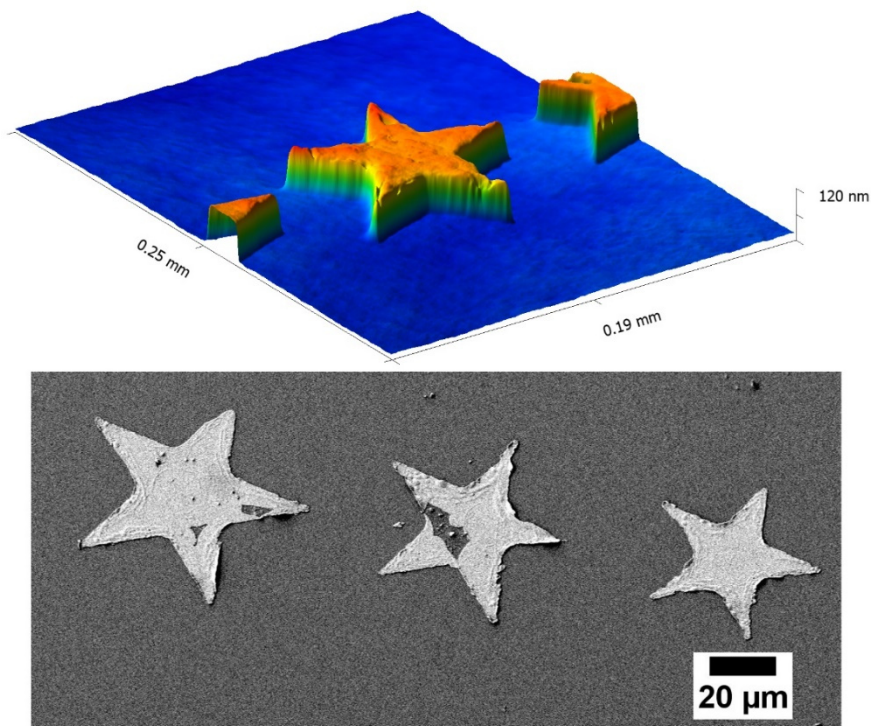


Abbildung 55: Konfokalmikroskopische Höhenaufnahme einer Struktur aus Zinkoxid nach der chemischen Badabscheidung (oben). Darunter ist eine REM-Aufnahme der gleichen Probe gezeigt.

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen mit höheren Vergrößerungen ist zu erkennen, dass sich in den meisten Fällen eine durchgehend geschlossene Schicht aus Zinkoxidkristallen gebildet hat. Jedoch ist bei sehr hohen Vergrößerungen zu sehen, dass sich keine Schicht aus senkrecht stehenden Zinkoxidnanostäben gebildet hat (Abbildung 56). Vielmehr besteht die Schicht aus liegenden, ineinander verwachsenen Kristalliten mit einer Größe von etwa 100 nm.

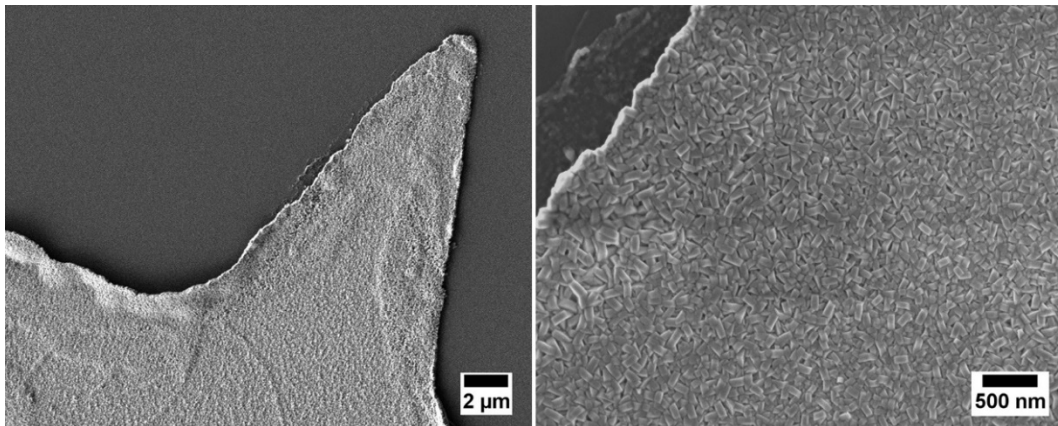


Abbildung 56: Rasterelektronenmikroskopische Nahaufnahmen einer Zinkoxidstruktur nach der Badabscheidung.

Auch anhand von Röntgen-Beugungsmessungen ist dieser Effekt erkennbar. Abbildung 57 zeigt ein entsprechendes Röntgen-Diffraktogramm der strukturierten Schicht.

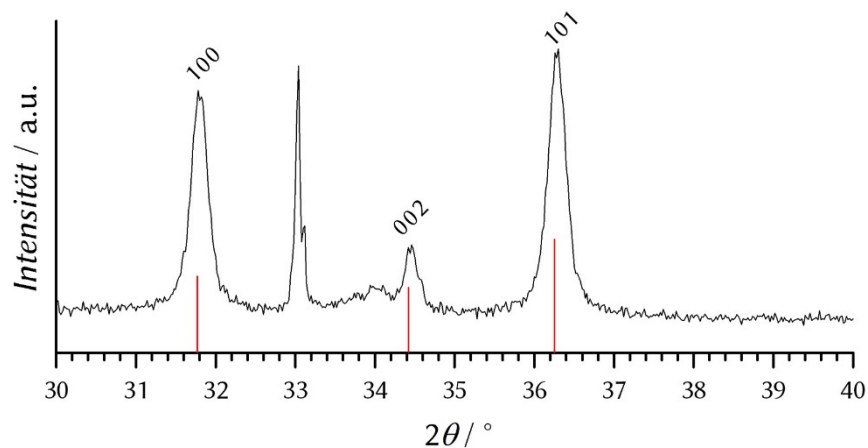


Abbildung 57: Röntgen-Diffraktogramm, welches von einer strukturierten Schicht aus Zinkoxid auf einem Silicium-Wafer aufgenommen wurde. Die Reflexpositionen und relativen Intensitäten des Referenzmaterials Zinkit sind rot markiert. Das Signal bei $33^\circ 2\theta$ ist dem Substrat aus Silicium zuzuordnen.

Neben eines Reflexes bei $33^\circ 2\theta$, der durch das Substrat aus Silicium hervorgerufen wird, sind deutlich Reflexe von Zinkit zu erkennen. Jedoch ist eine starke Ausprägung des Signals bei einem Beugungswinkel von $34.4^\circ 2\theta$, wie sie sonst bei der Ausbildung einer Schicht aus senkrecht stehenden Zinkoxidnanostäben zu beobachten ist, nicht zu finden. Stattdessen ist dieser Reflex in seiner Intensität nur sehr schwach ausgeprägt, wodurch auf ein nur geringes Wachstum entlang der kristallografischen c -Achse der Zinkoxidkristalle geschlossen werden kann.

Diese Beobachtung ist ungewöhnlich, da bei den gewählten Syntheseparametern bei bisher durchgeführten Reaktionen eine Schicht aus aufrecht stehenden Nanostäben erhalten werden konnte. Dafür dass sich die Nanostäbe nicht bilden, kommt zum einen die Art des Substrats als mögliche Ursache in Frage. Bisherige Versuche wurden stets auf Glas und nicht auf Silicium-Wafern durchgeführt. Jedoch bildet sich auf der Oberfläche eines Wafers eine natürliche Schicht aus amorphen Siliciumdioxid aus, die hinsichtlich der chemischen Eigenschaften einem Substrat aus Glas sehr ähnlich sein sollte. Zudem werden in vielen Berichten über die Herstellung von Zinkoxidstäben aus dem chemischen Bad Silicium-Wafer als Substrate verwendet.^{275,288}

Auch die Verwendung von verunreinigten oder gealterten Chemikalien konnte als mögliche Ursache für das nicht gerichtete Wachstum der Kristalle ausgeschlossen werden. Vergleichsversuche mit anderen Chargen der Chemikalien führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Als dritte mögliche Ursache dafür, dass sich keine aufrecht stehenden Nanostäbe gebildet haben, kommt die verwendete Methode zur Aufbringung von Nanopartikeln in Frage. Es wurden sehr kleine Nanopartikel genutzt, die bislang nicht für den Einsatz als Saatmaterial bei der chemischen Badabscheidung von dünnen Zinkoxidschichten getestet wurden. Folglich lässt sich vermuten, dass diese Partikel kein gerichtetes Wachstum von nanoskopischen Stäben aus Zinkoxid ermöglichen, wenn diese als Saatmaterial genutzt werden.

Eine alternative Methode zum Auftragen der Saatschicht aus Nanopartikeln stellt die direkte Erzeugung der Partikel durch thermische Behandlung von Zinkacetat dar. Da aufgrund der Empfindlichkeit des Lacks gegenüber organischen Lösungsmitteln keine verdünnte ethanolische Lösung von Zinkacetat über das Tauchziehverfahren auf die Substrate aufgebracht werden konnte, wurde das Verfahren modifiziert. Mittels Sprühbeschichtungsverfahren wurde die Lösung auf das heiße Substrat gesprüht. Anschließend wurde es in einem Ofen erhitzt, wodurch die Reaktion von Zinkacetat zu Zinkoxid stattfand.

Bei Versuchen mit Glassubstraten konnten von der so hergestellten Schicht aus nanopartikulärem Zinkoxid keine rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Bestimmung der Teilchengröße angefertigt werden. Bei Verwendung eines sehr gut leitfähigen Substrates, wie beispielsweise Gold, konnten die Nanopartikel abgebildet werden. Abbildung 58 zeigt eine solche Aufnahme einer Probe, auf die eine strukturierte Schicht aus Zinkoxidnanopartikeln durch die Umwandlung von Zinkacetat aufgebracht wurde. Nach Entfernung der Lackstruktur waren die mit Nanopartikeln beschichteten Bereiche klar zu erkennen. Aufnahmen mit sehr hoher Vergrößerung zeigten, dass sich Partikel mit einem Durchmesser von circa 10 nm gebildet haben.

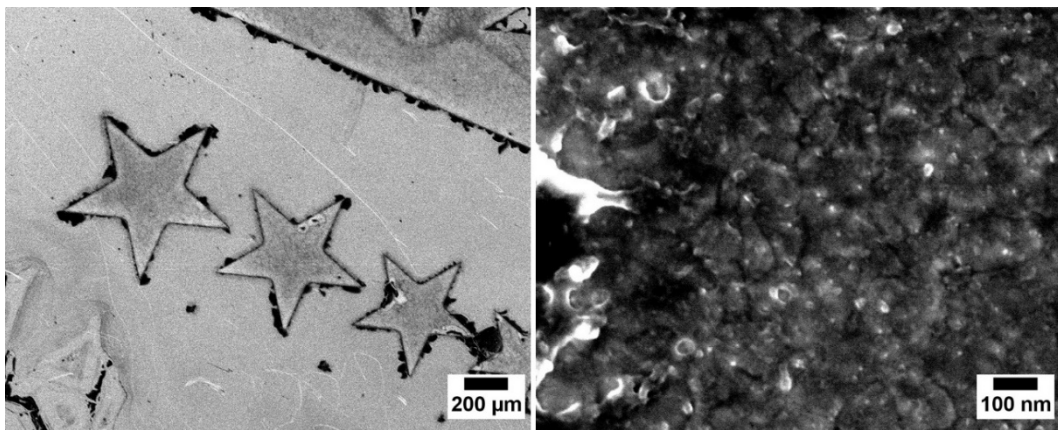


Abbildung 58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer strukturierten Saatschicht aus Zinkoxidnanopartikeln, die direkt auf dem Goldsubstrat erzeugt wurden. Bei hohen Vergrößerungen sind helle Partikel mit einer Größe von etwa 10 nm zu erkennen (rechts).

Die auf diese Weise mit Nanopartikeln ausgestatteten Substrate wurden erneut mittels chemischer Badabscheidung behandelt, um eine Schicht aus Zinkoxid zu erzeugen. Auch in diesem Fall konnten feine Strukturen hergestellt werden, die sich mit scharfen Kanten von den unbeschichteten Bereichen des Substrats abgrenzten.

In Abbildung 59 sind eine fotografische Aufnahme sowie eine dreidimensionale Darstellung einer konfokalmikroskopischen Messung dieser Probe gezeigt. Die Probe wurde im Gegensatz zu anderen Proben für 3 Stunden im chemischen Bad belassen, woraus eine erhöhte Schichtdicke von etwa 350 nm resultiert. Vergleichbare Proben, die für eine Stunde im chemischen Bad behandelt wurden, zeigen Schichtdicken von ungefähr 120 nm (Abbildung 55). Aus der konfokalmikroskopischen Aufnahme lässt sich auch entnehmen, dass die Bereiche aus Zinkoxid eine homogene Oberfläche mit einer Rauigkeit von nur 20 nm gebildet haben.

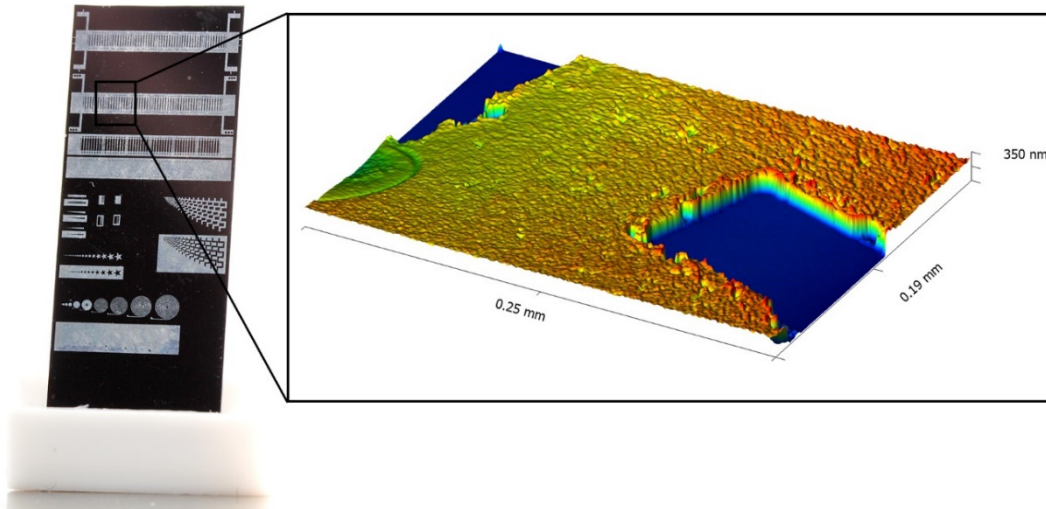


Abbildung 59: Fotografie und konfokalmikroskopische Höhenmessung einer Probe nach der chemischen Badabscheidung. Die Saatschicht aus Nanopartikeln wurde bei dieser Probe direkt auf dem Substrat erzeugt.

Mittels Röntgen-Diffraktometrie sollte geprüft werden, ob es bei diesen Proben Hinweise auf ein gerichtetes Wachstum von Zinkoxidnanostäben gibt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 60 gezeigt.

Dem Beugungsdiagramm ist zu entnehmen, dass sich bei der untersuchten Probe höchstwahrscheinlich eine Schicht aus gerichteten Zinkoxidnanostäben gebildet hat. Dies ist aus der hohen relativen Intensität des Reflexes bei einem Beugungswinkel von $34.4^\circ 2\theta$ zu schließen.

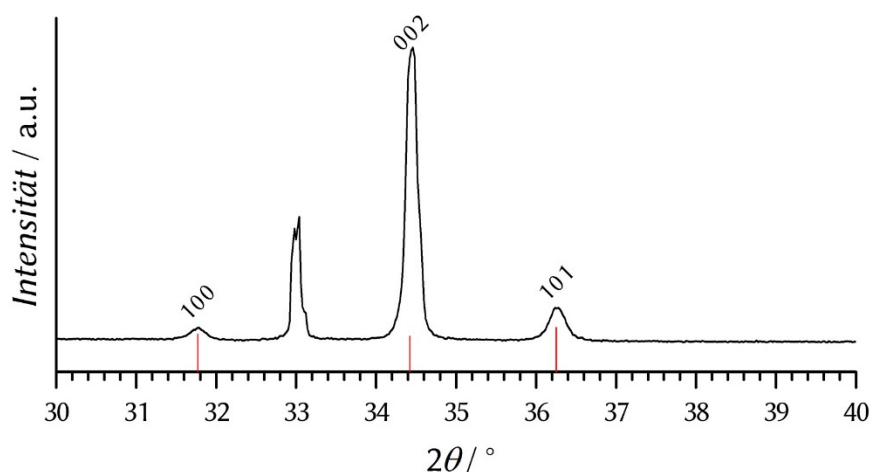


Abbildung 60: Röntgen-Diffraktogramm einer Probe nach der chemischen Badabscheidung. Als Saatschicht wurden Zinkoxidnanopartikel verwendet, die direkt auf dem Substrat erzeugt wurden.

Diese Annahme konnte durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe bestätigt werden (Abbildung 61). Hier ist ein dichter Rasen aus Zinkoxidstäben zu erkennen. Diese Stäbe weisen einen Durchmesser von ungefähr 50 nm auf und stehen orthogonal zum Substrat. Zu Bereichen, die nicht mit Stäben bedeckt sind, ist eine scharfe Abgrenzung zu erkennen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass es über die vorgestellte Herstellungsmethode möglich ist, mikrostrukturierte Bereiche auf einem Substrat zu erzeugen, die ihrerseits aus senkrecht stehenden Zinkoxidnanostäben bestehen.

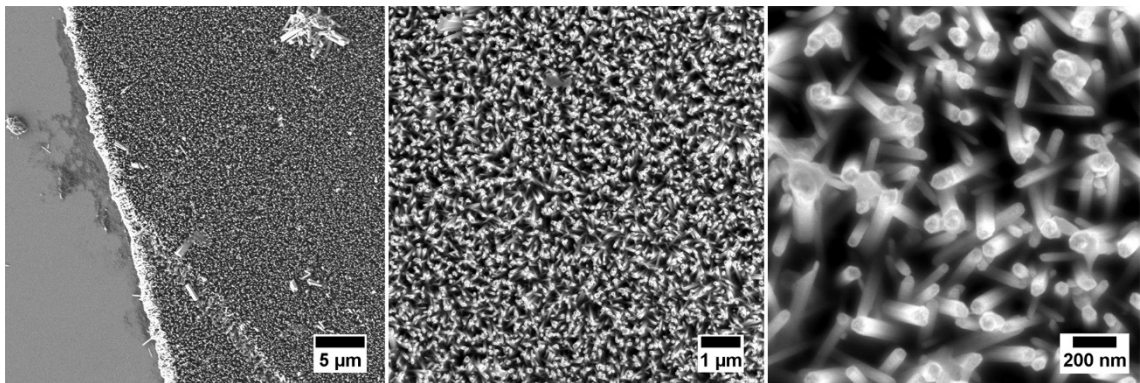


Abbildung 61: REM-Aufnahmen einer strukturierten Schicht aus aufrecht stehenden Zinkoxidnanostäben.

Da die Versuche unter Verwendung von Silicium-Wafern als Substrate erfolgreich verliefen, sollte das Konzept zur Erzeugung von mikrostrukturierten Zinkoxidnanostäben auf ein elektrisch leitfähiges Substrat übertragen werden. Ein leitfähiges Substrat wird benötigt, um die Basis der Zinkoxidstrukturen elektrisch zu kontaktieren. Durch eine anschließende Kontaktierung an der Oberfläche der Zinkoxidnanostäbe kann eine druckinduzierte Potentialdifferenz zwischen Basis und Oberfläche detektiert werden, wenn eine Kraft auf die Schicht ausgeübt wird.

Als leitfähige Substrate wurden Silicium-Wafer verwendet, die mit einer 100 nm dicken Schicht aus Gold bedampft sind. Wie auch bei der Verwendung von Silicium-Wafern als Substrat wurde diese Schicht mit einem Lack strukturiert. Anschließend wurde durch thermische Umwandlung von Zinkacetat eine Saatschicht aus Zinkoxidnanopartikeln auf dem strukturierten Substrat erzeugt. Danach wurde die so vorbereitete Probe in ein chemisches Bad überführt. Bei dieser Badabscheidung bildete sich eine Schicht aus senkrecht stehenden Zinkoxidnanostäben. In Abbildung 62 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst. Auf der Fotografie sind deutlich die gebildeten

Strukturen aus Zinkoxid zu erkennen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen eine Schicht aus Zinkoxidstäben, die weitgehend senkrecht auf dem Substrat aufgewachsen sind. Die beschichteten Bereiche sind scharf von den Arealen abgegrenzt, die während der Reaktion mit Lack strukturiert wurden.

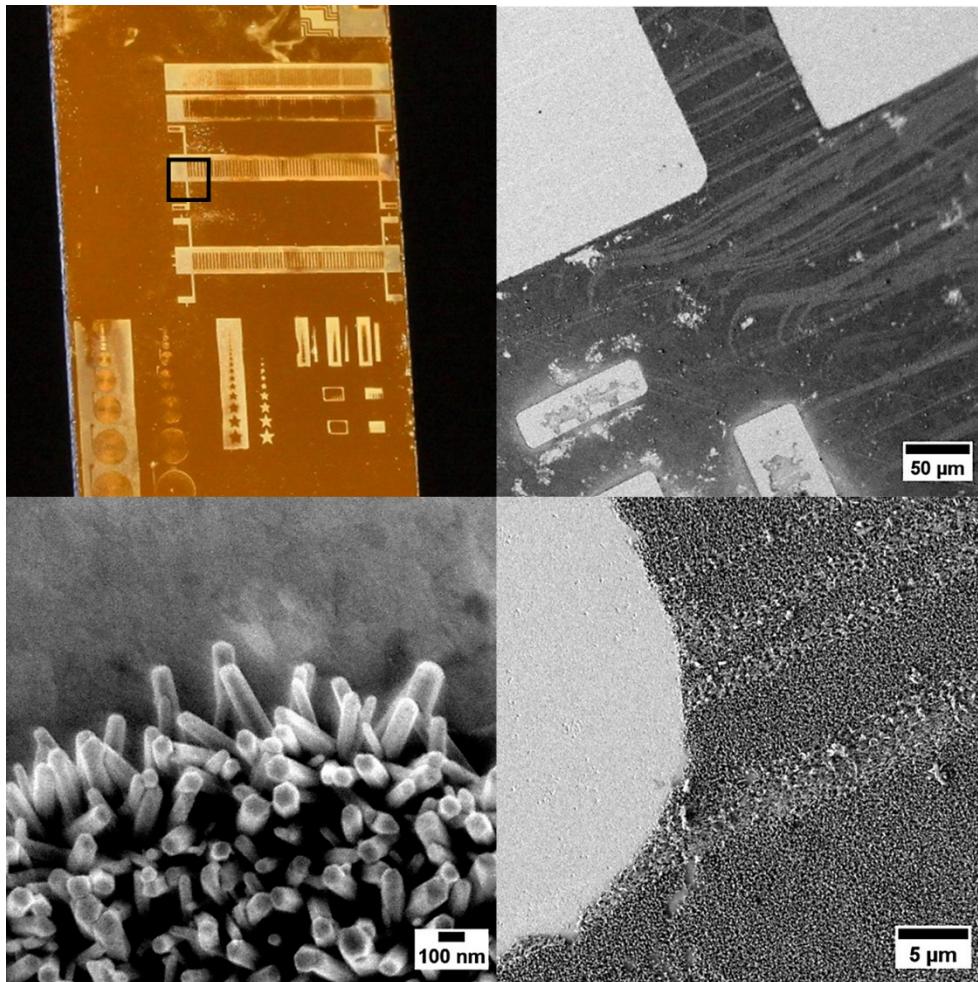


Abbildung 62: Fotografie und REM-Aufnahmen eines mit Gold beschichteten Substrats. Auf diesem Substrat wurden in definierten Bereichen Zinkoxidnanostäbe aufgebracht. Der schwarze Kasten kennzeichnet den Bereich, innerhalb dessen die REM-Aufnahmen angefertigt wurden.

Die vorgestellten Untersuchungen konnten eindeutig zeigen, dass es gelungen ist, mikrostrukturierte Bereiche aus senkrecht stehenden Zinkoxidnanostäben auf Silicium-Wafern und auf leitfähigen Substraten aus Gold herzustellen. Dabei konnte herausgefunden werden, dass eine Nanopartikelgrundierung aus Zinkoxid-*Quantum Dots* nicht geeignet ist, um als Saatschicht für ein gerichtetes Wachstum von Zinkoxidnanostäben zu fungieren. Durch eine Grundierung aus Partikeln, die direkt auf der Oberfläche der Probe erzeugt wurden, konnte dies jedoch erreicht werden.

4.6 Herstellung und Charakterisierung von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren

In diesem Bereich war es das Ziel, transparente leitfähige Schichten aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*single wall nanotubes*, SWNTs) herzustellen. Diese zeigen im Vergleich zu mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*multi wall nanotubes*, MWNTs) eine deutlich verbesserte Leitfähigkeit und erlauben die Herstellung von Schichten mit höherer Leitfähigkeit, bei gleichbleibender Transparenz (s. Kapitel 2.4.1). Als Ausgangsmaterial zur Herstellung einer sprühfähigen SWNT-Tinte wurde ein pastöses Material vom Fraunhofer IWS erhalten, das neben Kohlenstoffnanoröhren auch einen hohen Anteil an Katalysatormaterial enthielt. Zur Entfernung dieses Materials wurde eine Reinigung durch thermische Behandlung mit Salpetersäure und anschließendem Waschen durchgeführt. Neben der Entfernung des Katalysatormaterials dient dieser Schritt dazu, an den Oberflächen der Kohlenstoffnanoröhren Sauerstofffunktionalitäten zu etablieren. Diese Oberflächenmodifikation macht die Kohlenstoffnanoröhren hydrophiler und gestattet so die Herstellung wässriger Dispersionen ohne Zusatz von Hilfsstoffen. Die Aufreinigung der Ausgangsmaterialien und die Herstellung stabiler wässriger Dispersionen von SWNTs wurden ausführlich in der Dissertation von Bibin T. Anto behandelt und sollen hier nicht im Detail diskutiert werden.²⁷⁸

Von den mit Salpetersäure gereinigten Nanoröhren wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, um die Längen und Durchmesser der SWNTs zu ermitteln. Zudem sollten die Messungen Aufschluss darüber geben, ob sich die Nanoröhren zu Knäueln zusammengelagert haben oder ob sie isoliert in der Dispersion vorliegen. Abbildung 63 zeigt solche Aufnahmen einer Probe in unterschiedlichen Vergrößerungen. Anhand der Übersichtsaufnahme kann festgestellt werden, dass es sich bei den verwendeten SWNTs um Nanoröhren mit einer Länge von deutlich über einem Mikrometer handelt. Eine genaue Messung der Länge ist nicht möglich, da bei Vergrößerungen, die isolierte Nanoröhren erkennen lassen, die Enden der jeweiligen Röhren nicht auszumachen sind. Eine Knäuelbildung der SWNTs ist nicht zu beobachten. Vielmehr scheinen die zu erkennenden Strukturen statistisch verteilt vorzuliegen, ohne dass eine bevorzugte Ausrichtung der einzelnen Nanoröhren zueinander auszumachen ist. Bei höheren Vergrößerungen ist es möglich, den Durchmesser der einzelnen Strukturen zu messen. Dabei konnten Werte im Bereich von 3–14 nm ermittelt werden (Abbildung 63 rechts). Bei den Strukturen mit höheren Durchmessern kann es sich um einzelne dicke Nanoröhren oder aber auch um mehrere kleine Nanoröhren handeln, die sich zu

einem länglichen Bündel zusammengelagert haben. Zudem ist nicht auszuschließen, dass vereinzelt auch zweiwandige oder mehrwandige Nanoröhren vorliegen. Aus den gezeigten Aufnahmen lässt sich dies nicht eindeutig feststellen.

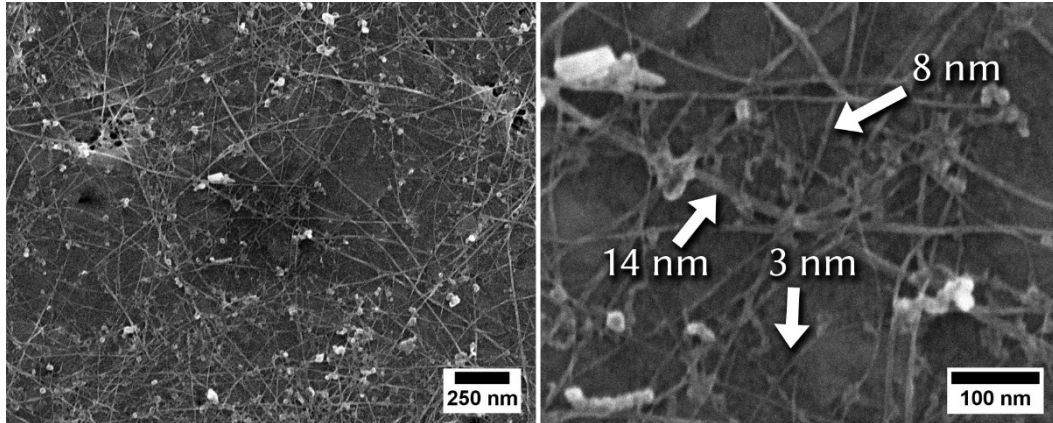


Abbildung 63: REM-Aufnahmen von SWNTs auf einer Unterlage aus Graphit. Die Zahlen geben den mittleren Durchmesser der jeweilig markierten Nanoröhre an.

Die hergestellten SWNT-Dispersionen weisen einen Feststoffanteil von 0,08 m% auf und zeigen eine sehr hohe Langzeitstabilität. Selbst nach einer Lagerung von mehreren Monaten bei Raumtemperatur konnte nur eine geringe Bodensatzbildung festgestellt werden. Die Herstellung sprühfähiger Tinten erfolgte, indem die SWNT-Dispersionen mit Wasser auf einen Feststoffanteil von 0,01 m% verdünnt wurden. Diese Tinte wurde verwendet, um diverse Substrate mit Hilfe der Sprühbeschichtungsmethode zu beschichten. Dabei wurde das Substrat auf Temperaturen von etwa 80 °C erhitzt und mehrmals mit kurzen Sprühstößen gleichmäßig besprüht. Um eine größtmögliche Homogenität der Schicht zu erreichen, wurde die Menge an austretender SWNT-Tinte bei jedem Sprühstoß so reguliert, dass die Tinte unmittelbar nach Auftreffen auf dem Substrat verdampfte. Durch dieses Verfahren konnten homogene Probenoberflächen erhalten werden, die keine erkennbare Musterbildung durch ungleichmäßig getrocknete Tinte zeigten. Ein Foto und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines so hergestellten SWNT-Films unter Verwendung von Glas als Substrat sind in Abbildung 64 dargestellt. Die aufgetragenen Schichten sorgten für eine Verringerung der Transparenz der Probe. Je nach aufgetragener Menge an Tinte nahm dieser Effekt deutlich zu. Zudem schien die Schicht durchstrahlendes Licht nicht farbneutral zu absorbieren, da die Proben eine leichte Braunfärbung erkennen ließen. Proben, die mit einer großen Menge an Tinte beschichtet wurden, zeigten in ihren Transmissionsspektren eine verstärkte Absorption von Licht im Wellenlängenbereich von 350–500 nm, wodurch die

Braunfärbung verursacht wurde. Eine entsprechende Messung ist im Anhang gezeigt (Kapitel 7.2).

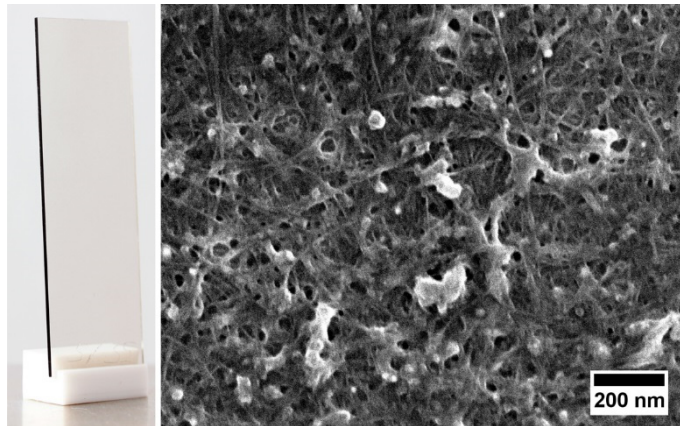


Abbildung 64: Fotografie und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines mit SWNTs beschichteten Glasträgers.

Den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu entnehmen, dass sich auf dem Substrat ein dichtes Netzwerk aus Kohlenstoffnanoröhren gebildet hat. Neben den einzelnen Nanoröhren sind zudem helle Bereiche erkennbar, die sich im Nanoröhrennetzwerk befinden. Es kann sich bei diesen Verunreinigungen um nicht vollständig entferntes Katalysatormaterial handeln. Da durch die Reinigung mit Salpetersäure jedoch der Großteil an metallischen Katalysatorpartikeln entfernt sein sollte, ist es wohl wahrscheinlicher, dass es sich hierbei um anorganische Salze handelt, die sich neben den Kohlenstoffnanoröhren auch in der CNT-Tinte befinden.

Um die Dicke der aufgesprühten Schichten zu ermitteln, wurden einzelne Proben vor der Sprühbeschichtung stellenweise mit einer Maske abgeklebt. Nach der Beschichtung wurde diese Maske entfernt und an der entstandenen Kante die Höhe der Schicht mittels Konfokalmikroskopie bestimmt. Die dreidimensionale Darstellung der Messung sowie drei Höhenprofile sind in Abbildung 65 gezeigt. Am Rand der Schicht ist eine Kante mit einer Höhe von nahezu 40 nm erkennbar. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Effekt, der durch die Grenzflächenspannung zwischen aufgesprühter Tinte und der Kante der aufgeklebten Maske hervorgerufen wurde. Hinter dieser Kante beträgt die gemessene Schichtdicke ungefähr 15–20 nm (Abbildung 65). Eine genaue Bestimmung der Schichtdicke ist nicht möglich, da die Schicht eine starke Rauigkeit von stellenweise bis zu 10 nm aufweist. Zusammengenommen mit den rasterelektronenmikroskopischen Messungen kann aber davon ausgegangen werden, dass eine durchgängige Beschichtung mit Kohlenstoffnanoröhren auf dem Substrat erzeugt wurde.

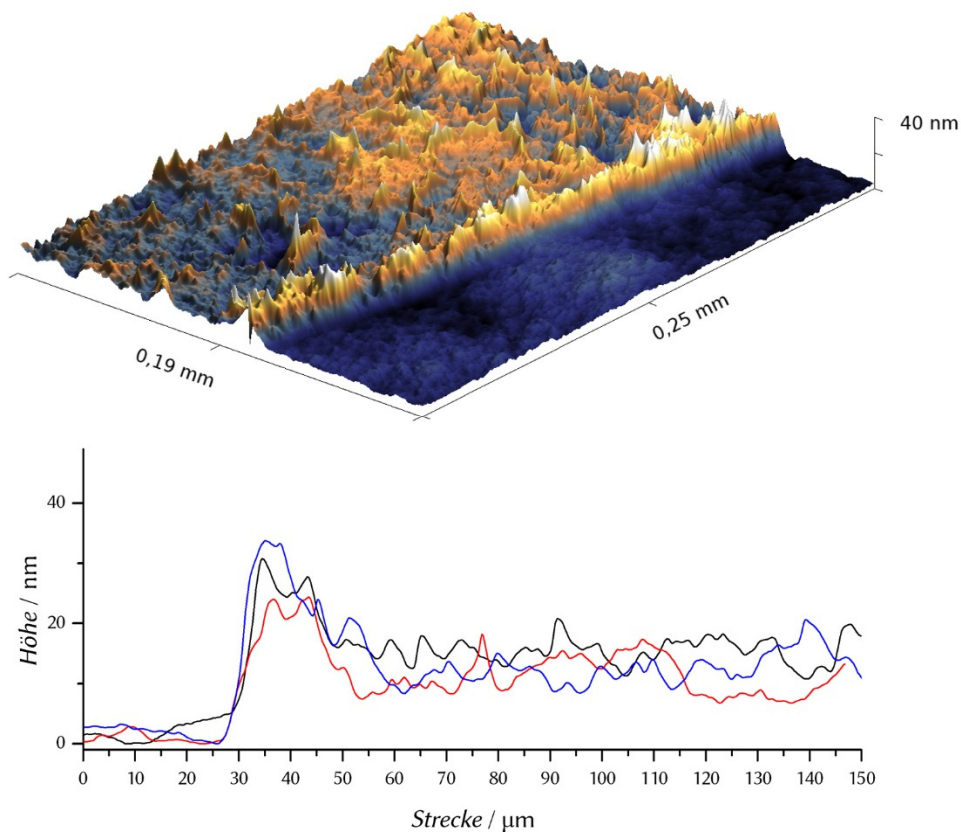


Abbildung 65: Dreidimensionale Darstellung einer konfokalmikroskopischen Messung an einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren. Darunter sind drei Höhenprofile entlang der Schicht gezeigt.

Zur Ermittlung der optoelektrischen Eigenschaften der Schichten wurden mehrere Proben hergestellt, die sich in der Menge der aufgetragenen Tinte unterschieden. Durch das Auftragen einer größeren Menge an Nanoröhren ist zu erwarten, dass die Leitfähigkeit der Schicht steigt, jedoch die Transparenz der Probe verringert wird. Um den optoelektrischen Gütefaktor (*figure of merit*, FOM) der Schicht zu ermitteln, wurden von jeder Probe der Flächenwiderstand und die Transmission bei einer Wellenlänge von 540 nm ermittelt. Die halblogarithmische Auftragung dieser Werte ist in Abbildung 66 gezeigt. Mit Hilfe dieser Daten kann der Gütefaktor unter Zuhilfenahme von Gleichung 10 aus Kapitel 2.4.1 ermittelt werden.²²¹

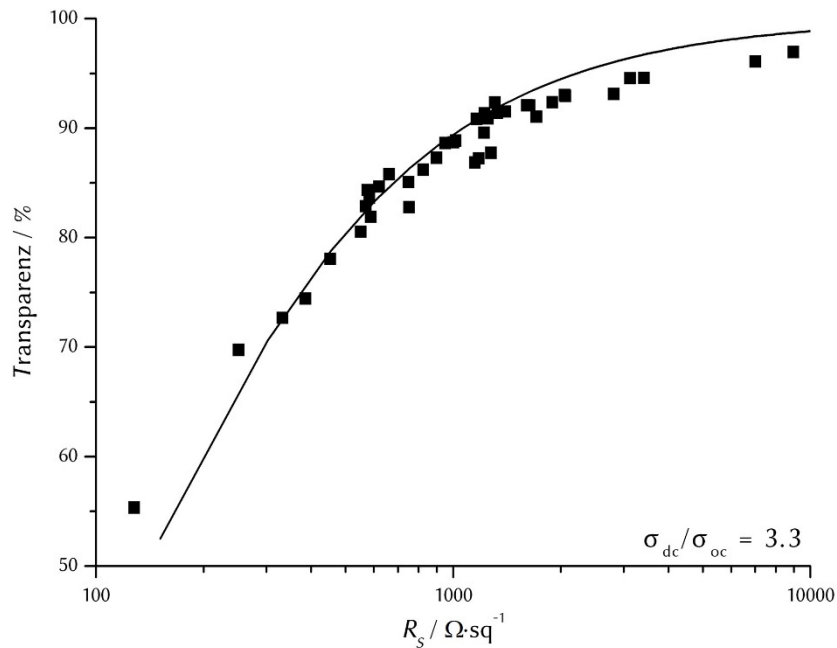


Abbildung 66: Bestimmung des optoelektrischen Gütefaktors einer SWNT-Schicht durch Auftragung der ermittelten Flächenwiderstände gegen die korrespondierenden Transparenzen.

Für die hergestellten Proben konnte ein Gütefaktor von 3.3 bestimmt werden. Um die Ergebnisse von wissenschaftlichen Publikationen bezüglich der optoelektrischen Eigenschaften von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren vergleichen zu können, wurden von *De et al.* bereits publizierte Daten erfasst und die Gütefaktoren nach der oben genannten Methode ermittelt.²²¹ Diese Auswertungen haben ergeben, dass sich die Gütefaktoren mitunter deutlich voneinander unterscheiden. Der niedrigste Wert liegt bei einem FOM von 1.2, wohingegen die besten Schichten in Ausnahmefällen Werte von 8.5 erreichen können. Der durchschnittliche Wert für die erfassten Daten liegt bei einem FOM von 4.1. Die hier vorgestellten Versuchsergebnisse liegen nah an diesem Mittelwert und somit in guter Konsistenz mit den Ergebnissen anderer Forschergruppen.

Bei Betrachtung des Graphen in Abbildung 66 ist auffällig, dass für Proben mit hohen Transparenzen von über 90 % die Ausgleichskurve deutlich von den Messwerten abweicht. Die Proben zeigen alle einen niedrigeren Quotienten aus Transparenz und Flächenwiderstand als Proben, deren Transparenzen bei 90 % oder darunter liegen. Dies wird durch Perkolationseffekte innerhalb der Schicht hervorgerufen. Schichten mit einer sehr hohen Transparenz bestehen aus sehr dünnen Lagen von Kohlenstoffnanoröhren. Innerhalb dieser Lagen wird die elektrische Leitfähigkeit der Schicht zunehmend durch die Qualität der Kontakte der Nanoröhren untereinander und nicht mehr durch die makroskopischen Eigenschaften des Materials bestimmt. Der sogenannte Gütefaktor der Perkolation Π (s. Kapitel 2.4.1) gibt Auskunft darüber, wie stark

die elektrische Leitfähigkeit einer transparenten Schicht durch Perkolationseffekte beeinflusst wird. Je höher der ermittelte Wert für Π ist, desto länger zeigt eine leitfähige Schicht ein normales optoelektrisches Verhalten bei Verringerung der Schichtdicke und geht erst bei sehr geringen Schichtdicken in einen perkolationsbestimmten Bereich über. Mit Hilfe einer doppeltlogarithmischen Auftragung kann der Übergang in den Perkolationsbereich veranschaulicht werden (Abbildung 67).

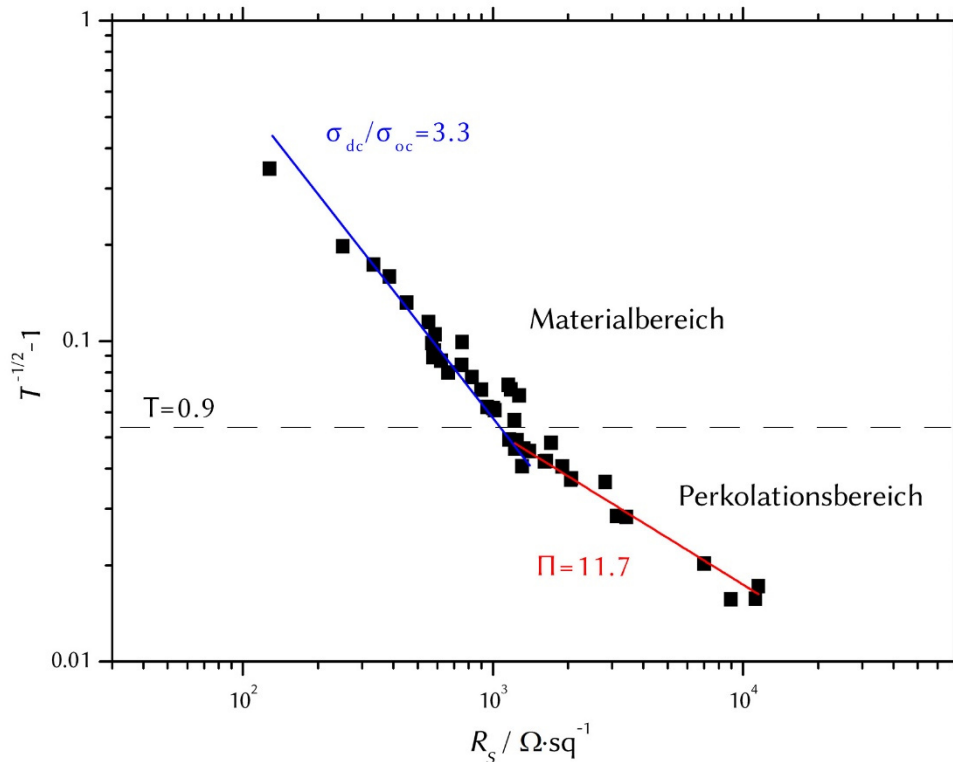


Abbildung 67: Doppeltlogarithmische Auftragung der Flächenwiderstände gegen die Transparenz der mit SWNTs beschichteten Proben. Bei einer Transparenz von etwa 90 % ist ein Übergang in den Perkolationsbereich erkennbar.

Die hier gezeigten Geraden wurden für den Bereich, der normales Verhalten zeigt, nach Gleichung 10 und für den Perkolationsbereich nach Gleichung 12 (s. Kapitel 2.4.1) errechnet. Der Schnittpunkt der beiden Geraden zeigt den Punkt an, an welchem der Übergang in ein perkolationsbestimmtes Verhalten zu verzeichnen ist. Für die erzeugten Proben konnte ein Perkolationsgütefaktor von 11.7 ermittelt werden. Im Vergleich zu den von De *et al.* erfassten Daten ist dies ein außergewöhnlich hoher Wert.²²¹ Die Gütefaktoren der Perkolations reichen in den publizierten Daten von 2.6 bis 13.1. Nur zwei Werte liegen mit 12.3 und 13.1 knapp über dem hier bestimmten Wert von 11.7. Im Durchschnitt der veröffentlichten Daten liegt der Wert bei 7.9.

Durch die Berechnung der Werte für den Gütefaktor, den Gütefaktor der Perkolation und den erfolgten Vergleich mit publizierten Daten lassen sich Aussagen hinsichtlich der Qualität und möglichen Anwendungsfelder der hergestellten SWNT-Tinte treffen. Der Gütefaktor innerhalb des normalen Bereiches erreicht mit 3.3 nur einen durchschnittlichen Wert. Dieser mittelmäßige Wert lässt sich auf die Aufreinigung des Materials zurückführen. Durch die Behandlung mit einer oxidierenden Säure wurde eine hohe Zahl von Sauerstofffunktionalitäten an der Oberfläche der Kohlenstoffnanoröhren etabliert. Diese Modifikation verbessert die Dispergierbarkeit des Materials deutlich. Allerdings stört diese auch einen Teil des Netzwerkes aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen innerhalb der Nanoröhren, was die elektrischen Eigenschaften verschlechtert. Die Vorteile der Aufreinigungsmethode, wie die Möglichkeit stabile wässrige Dispersionen ohne den Zusatz von Stabilisatoren zu erhalten, gehen folglich mit einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit einher. Für Anwendungen, bei denen keine sehr hohen Anforderungen an die optoelektrischen Eigenschaften der Schicht gestellt werden, jedoch wässrige Lösungen für den Beschichtungsprozess benötigt werden, wären die vorgestellten gut Tinten geeignet.

Für den Gütefaktor der Perkolation konnte bei den hergestellten Proben ein sehr guter Wert ermittelt werden. Die Ursache dafür liegt in der Qualität der hergestellten Dispersionen. Wie Abbildung 63 zeigt, haben sich innerhalb der Lösung keine Knäuel aus Nanoröhren gebildet, sondern die SWNTs liegen isoliert vor. Wird aus solch einer Dispersion eine Schicht erzeugt, weisen die einzelnen Nanoröhren viele Kontaktstellen zueinander auf, durch welche Perkolationseffekte vermindert werden.²²¹ Anwendung könnte das hier vorgestellte Material daher in Produkten finden, die Schichten mit sehr hohen Transparenzen von deutlich über 90 % benötigen und dabei noch moderate Leitfähigkeiten aufweisen sollen. Für die Anwendung in Hochtechnologieprodukten wie beispielsweise Flachbildschirmen sind die vorgestellten Schichten jedoch nicht geeignet. Sie zeigen bei einer Transparenz von 80 % einen Flächenwiderstand von etwa $500 \Omega/\text{sq}$. Dieser Wert ist für solch ein Anwendungsgebiet etwa um den Faktor 100 zu hoch.

4.7 Präparation von Schichten aus kombinierten Lagen von Zinkoxid und Kohlenstoffnanomaterialien

Eine große Schwierigkeit beim Herstellungsprozess und bei der späteren Weiterverarbeitung von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren stellt die nur unzureichende Haftung auf dem jeweiligen Substrat dar. Oft lassen sich ohne spezielle Vorbereitung des Substrates die Schichten mit einem Wasserstrahl wieder abspülen. Dadurch können meist keine weiteren Verarbeitungsschritte durchgeführt werden, die in einem flüssigen Medium vonstattengehen. Die Haftung der Schicht aus Nanoröhren kann verbessert werden, indem das Substrat mit einer Molekülmonolage ausgestattet wird, die attraktive Wechselwirkungen zu den Kohlenstoffnanoröhren zeigt oder kovalent an funktionalisierte Nanoröhren bindet.²¹⁹ Das Aufbringen einer solchen Molekülmonolage ist in vielen Fällen ein sehr aufwändiges Verfahren und ist auch nicht für jede Art von Substrat geeignet. Daher sollte eine andere Möglichkeit gefunden werden, die Haftung von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren auf einem Substrat zu erhöhen.

Vorversuche zeigten, dass die Stabilität einer SWNT-Schicht auf einem Substrat aus Glas beträchtlich erhöht werden kann, sofern das Substrat vor der Beschichtung mit Kohlenstoffnanoröhren mit einer Schicht aus Zinkoxidnanopartikeln ausgestattet wurde. SWNT-Schichten, die nicht mit einer solchen Nanopartikelgrundierung versehen wurden, ließen sich mit einem feuchten Stück Watte restlos entfernen. Proben mit einer Nanopartikelgrundierung zeigten sich hingegen deutlich widerstandsfähiger gegenüber solchen Wischtests (Abbildung 68).

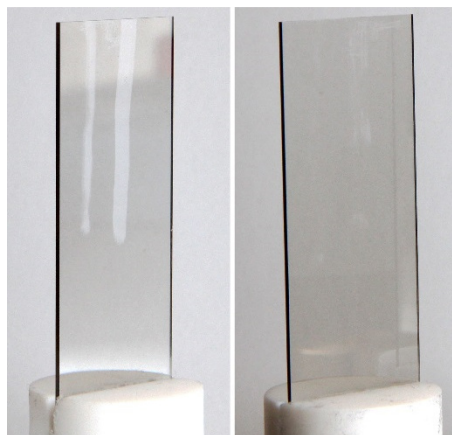


Abbildung 68: Fotografie zweier Proben mit einer Schicht aus SWNTs nach einem Wischtest. Die rechte Probe weist zusätzlich eine Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln auf und zeigt dadurch erheblich bessere Resultate.

Die Nanopartikelgrundierung wurde hergestellt, indem ein erhitztes Substrat mit einer ethanolischen Dispersion von sehr kleinen Zinkoxidnanopartikeln, sogenannten *Quantum Dots* (Kapitel 3.1.1), besprüht wurde. Eine mögliche Erklärung dafür, dass diese Grundierung die Haftung von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren so deutlich verbessert, kann bei Betrachtung der Oberflächenstruktur der Grundierung gegeben werden. Konfokalmikroskopische Aufnahmen dieser Grundierung zeigen, dass sich auf der Oberfläche des Substrats eine Schicht aus kreisförmigen Ablagerungen gebildet hat (Abbildung 69).

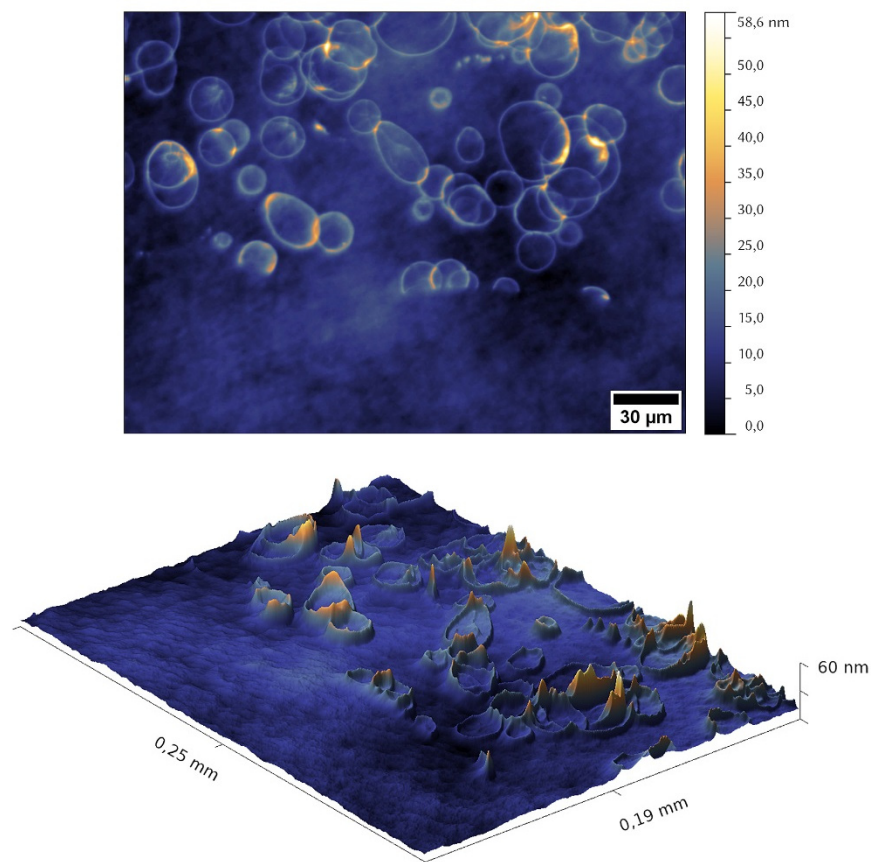


Abbildung 69: Aufsicht und dreidimensionale Darstellung einer konfokalmikroskopischen Messung an einer Schicht aus Zinkoxidnanopartikeln, die auf ein Glassubstrat aufgesprüht wurde.

Das Auftreten solcher Strukturen wird durch Trocknungsprozesse der Nanopartikeldispersion während der Sprühbeschichtung verursacht und wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits mehrmals thematisiert. Innerhalb der Grundierung treten durch die kreisförmige Ansammlung der Nanopartikel sehr starke Höhenunterschiede

auf. Der Durchmesser beträgt ungefähr $30\ \mu\text{m}$, wobei die Wände der Kreise durch Erhebungen von bis zu $80\ \text{nm}$ ausgebildet werden (Abbildung 70).

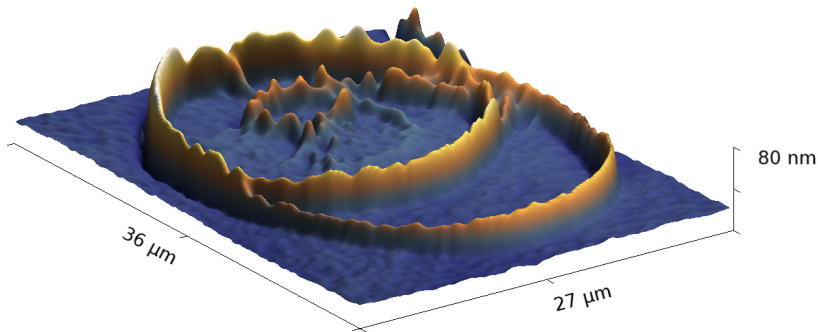


Abbildung 70: Vergrößerte dreidimensionale Darstellung einer konfokalmikroskopischen Aufnahme der ringförmigen Erhebungen, aus denen die Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln besteht.

Eine mögliche Erklärung für die gute Haftung der SWNT-Schicht auf der Grundierung könnte folglich die erhöhte Rauigkeit der Oberfläche auf dem Substrat sein. Die Ausmaße der Kreise liegen mit $30\ \mu\text{m}$ in etwa in der gleichen Größenordnung wie die geschätzten Längen der Nanoröhren ($\gg 1\ \mu\text{m}$). Auch die Wandhöhen der Strukturen liegen mit einem Wert von bis zu $80\ \text{nm}$ in Bereichen, die sich in der Größenordnung der Durchmesser von Kohlenstoffnanoröhren befinden. Folglich ist eine mechanische Interaktion zwischen der unregelmäßigen Tropfenstruktur der Nanopartikelgrundierung und der Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren sehr wahrscheinlich. Attraktive Wechselwirkungen zwischen Zinkoxidnanopartikeln und Kohlenstoffnanoröhren könnten die Stabilität der Schicht auf der Grundierung zusätzlich erhöhen. Zinkoxidkristalle weisen häufig Oberflächenladungen auf, die mit anderen geladenen Spezies interagieren können. Die Aufreinigung der Kohlenstoffnanoröhren erfolgte durch eine Behandlung in stark oxidierenden Medien, wodurch eine Vielzahl von Sauerstofffunktionalitäten an den Oberflächen der Nanoröhren etabliert wurde. In den verwendeten Sprühbeschichtungslösungen liegen insbesondere Carboxygruppen, die sich an der Oberfläche der Nanoröhren befinden, in der deprotonierten Form vor und erhöhen die Oberflächenladung der Nanoröhren.²⁷⁸ Diese Oberflächenladung legt eine elektrostatische Wechselwirkung mit den geladenen Zinkoxidpartikeln nahe. Ob eine mechanische oder eine elektrostatische Interaktion zwischen Nanopartikelgrundierung und Kohlenstoffnanoröhren stattfindet, konnte nicht endgültig geklärt werden. Möglich wäre auch, dass

beide Effekte kooperativ agieren und somit die hohe Haftung der Nanoröhren auf der Grundierung bewirken.

Zur Einschätzung des Haftvermögens einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren auf einem Substrat, das mit einer Nanopartikelgrundierung ausgestattet wurde, sollten Vergleichstests mit Proben durchgeführt werden, die keine Grundierung aufweisen.

Zunächst sollte das Verhalten der Proben gegenüber eines feuchten Abwischens getestet werden. Dafür wurde ein Glassubstrat zur Hälfte mit einer Nanopartikelgrundierung ausgestattet. Danach wurde das gesamte Substrat mit Kohlenstoffnanoröhren beschichtet. Die Probe wurde anschließend einem Wischtest unterzogen, indem mit einem feuchten Wattestäbchen mit konstantem Druck mehrmals über die Fläche der Probe gewischt wurde. Wie Abbildung 71 zeigt, sind die Auswirkungen der Nanopartikelgrundierung auf die Beständigkeit der SWNT-Schicht sehr deutlich zu erkennen. In der fotografischen Aufnahme ist bereits zu sehen, dass durch das feuchte Abwischen die SWNT-Schicht in Bereichen ohne Grundierung entfernt wurde, wohingegen die Schicht in Arealen mit Grundierung nicht beeinflusst worden zu sein scheint. Mikroskopische Aufnahmen konnten dies bestätigen. Bereiche mit Nanopartikelgrundierung zeigten nach den Wischtests noch eine intakte Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren, wohingegen die Teile der Schicht ohne Grundierung vollständig entfernt wurden.

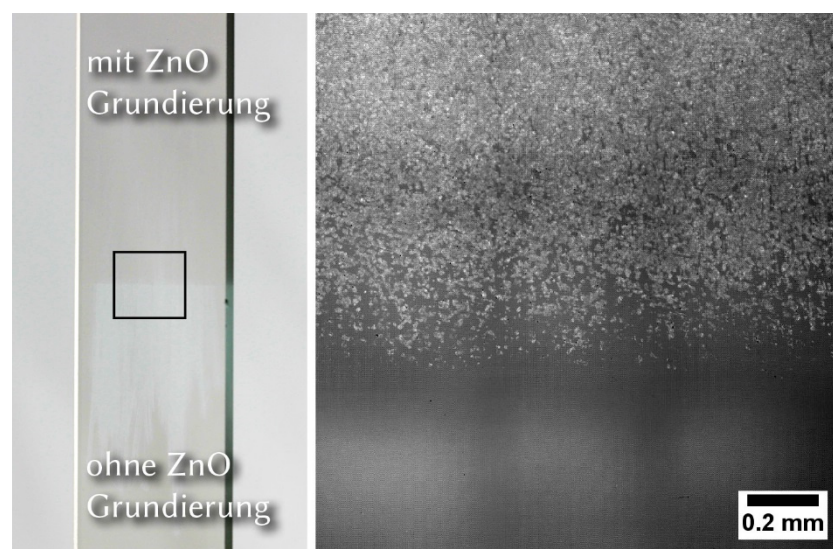


Abbildung 71: Foto und mikroskopische Aufnahme eines mit SWNTs beschichteten Glaträgers. Dieser wurde zur Hälfte mit Zinkoxidnanopartikeln grundiert. Durch feuchtes Abwischen wurde die SWNT-Schicht in Bereichen ohne Grundierung entfernt.

Nicht nur die Widerstandsfähigkeit gegen feuchtes Abwischen sollte getestet werden, sondern auch die mechanische Beständigkeit einer mit Nanopartikeln grundierten SWNT-Schicht. Hierfür wurde ein Verfahren ausgewählt, das Verwendung bei der Überprüfung zur Kratzbeständigkeit von Farben und Lacken findet. Bei einem Bleistift-härtetest wird mit einem Bleistift eines bestimmten Härtegrades geprüft, ob dieser Kratzer in der zu testenden Schicht hinterlässt. Getestet wird mit aufsteigendem Härtegrad des Bleistifts. Die härteste Bleistiftsorte, die keine Schäden in der Schicht hinterlässt, bestimmt den Härtegrad der Schicht. Angewendet wird dieses Verfahren bei Farben und Lacken, die im Allgemeinen Schichtdicken von mehreren Mikrometern aufweisen. Für sehr dünne Schichten ist das Verfahren nicht uneingeschränkt geeignet. Dennoch wurde es genutzt, um qualitative Unterschiede zwischen Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren herauszustellen, die einerseits mit einer Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln versehen sind und andererseits keine Nanopartikelgrundierung aufweisen. Zur Durchführung der Tests wurde ein Prüfwagen verwendet (Abbildung 88, Anhang). Bei den Tests wurde nach ISO-Norm 15148 verfahren.²⁸³

Weder für Schichten mit Nanopartikelgrundierung noch für Schichten ohne Grundierung konnte nach dem oben beschriebenen Verfahren eine dedizierte Bleistifthärte der Schicht bestimmt werden. Selbst bei Verwendung sehr weicher Bleistifte konnten in mikroskopischen Aufnahmen deutliche Beschädigungen der Schichten ausgemacht werden. Dies ist vermutlich damit zu begründen, dass die getesteten Schichten eine zu geringe Dicke aufwiesen. Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren sind meist dünner als 100 nm und scheinen folglich auch empfindlicher gegen mechanische Beanspruchung zu sein als Farben und Lacke mit Schichtdicken von deutlich mehr als einem Mikrometer.

Auch wenn die Bestimmung einer Bleistifthärte für die jeweiligen Proben nicht möglich war, so konnten dennoch erhebliche Unterschiede zwischen den Proben erkannt werden, je nachdem ob die SWNT-Schicht zuvor mit einer Grundierung ausgestattet wurde oder nicht. Bei nahezu jeder verwendeten Bleistifthärte konnte bei Schichten mit Nanopartikelgrundierung zum einen eine niedrigere Zahl an rillenförmigen Beschädigungen ausgemacht werden. Zum anderen konnte im Vergleich zu Proben, die keine Nanopartikelgrundierung besaßen, meist eine deutlich verringerte Breite der Kratzer in der Schicht ausgemacht werden. In Abbildung 72 sind zwei Proben gegenübergestellt, die mit einem Bleistift der Härte 6B getestet wurden. Die Schicht ohne Nanopartikelgrundierung zeigt eine Vielzahl an länglichen Beschädigungen, die deutlich er-

kennbar sind. Im Vergleich dazu lässt die Probe mit einer Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln nur leichte Beschädigungen erkennen. Diese treten zudem nur in geringer Zahl auf.

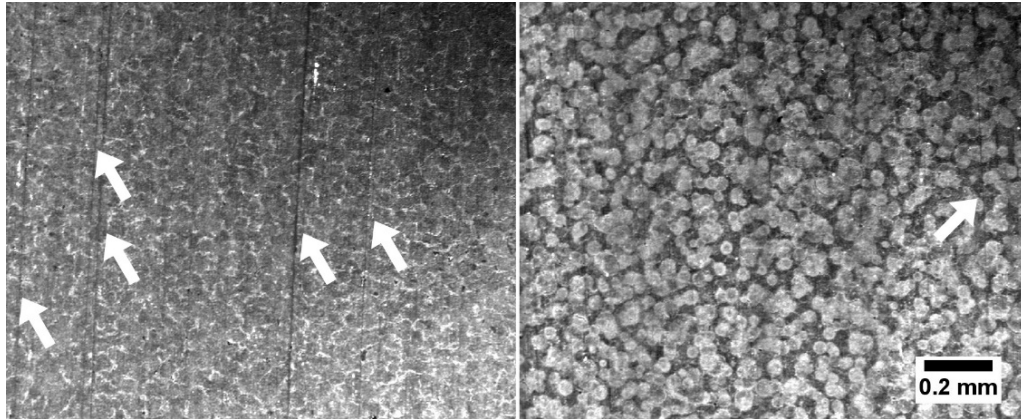


Abbildung 72: Mikroskopische Aufnahmen von Proben, an denen Kratztests mit Bleistiften der Härte 6B durchgeführt wurden. Die Probe ohne Nanopartikelgrundierung (links) zeigt eine deutlich höhere Anzahl an tiefen Kratzern als eine Probe mit Grundierung (rechts).

Auch wenn durch die Untersuchungen keine quantitativen Werte bezüglich der mechanischen Widerstandsfähigkeit der Schichten mit einer Grundierung ermittelt werden konnten, so zeigen die Ergebnisse doch qualitativ einen erheblichen Einfluss der Grundierung auf die Widerstandsfähigkeit gegen nassen Abrieb und gegenüber mechanischer Beanspruchung.

Um zu prüfen, ob die Grundierung einen negativen Einfluss auf die optoelektrischen Eigenschaften der Schichten hat, wurden die Flächenwiderstände der Proben ermittelt und Transmissionsmessungen durchgeführt. Diese Werte wurden anschließend gegeneinander aufgetragen (Abbildung 73). Anhand der Messungen konnte keine negative Beeinflussung der Nanopartikelgrundierung auf die optische Transmission oder die Flächenwiderstände ausgemacht werden. Wenngleich die Proben mit Nanopartikelgrundierung stellenweise etwas niedrigere Transmissionswerte aufweisen, so ist diese Verschlechterung jedoch als gering zu erachten und hat keinen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Proben.

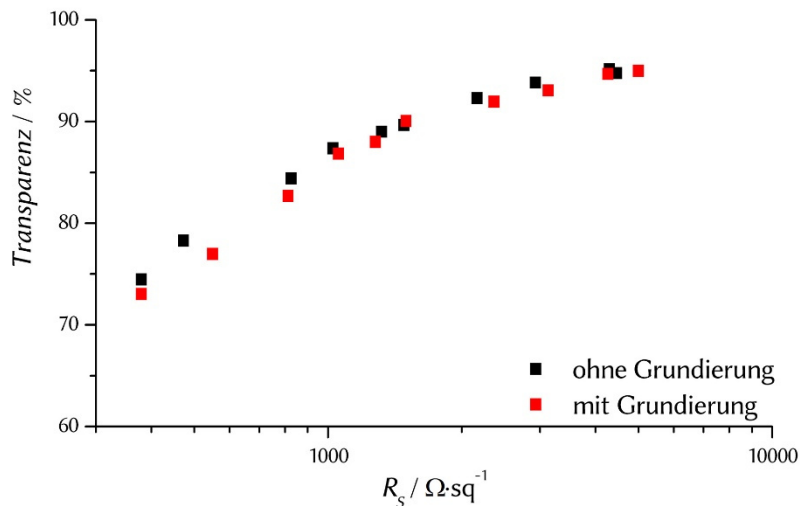


Abbildung 73: Auftragung des Flächenwiderstands gegen die Transparenz von Proben ohne (schwarz) und mit (rot) einer Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln auf einem Glassubstrat.

Anhand der vorgestellten Messungen konnte gezeigt werden, dass durch das Aufbringen einer Nanopartikelgrundierung aus Zinkoxid die Haftung einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren auf einem Glassubstrat stark verbessert werden kann. Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob eine erhöhte Oberflächenrauigkeit oder attraktive elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Materialien die gute Haftung verursachen. Die verbesserte Haftung konnte anhand von Wischtests und mechanischen Härteprüfungen qualitativ bestätigt werden, wobei kein bedeutender negativer Einfluss der Grundierung auf die optoelektrischen Eigenschaften der Schicht ausgemacht werden konnte.

Durch die Verwendung einer Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln ist es möglich, auf einfache Weise die Haftung einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren drastisch zu erhöhen. Die erhöhte Stabilität erlaubt beispielsweise eine Prozessierung in einem flüssigen Medium, wodurch eine Vielzahl an möglichen Weiterverarbeitungsschritten eröffnet wird und Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren besser in Fertigungsprozesse integriert werden können. Deshalb ist dieser Zweischichtaufbau zu bevorzugen.

Eine zusätzliche Beschichtung aus nanoskopischen Graphenoxidblättchen kann die elektrische Leitfähigkeit von Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren erhöhen. Graphenoxid agiert aufgrund seiner Vielzahl an oberflächlich gebundenen Sauerstoff-funktionalitäten als Elektronenakzeptor und erhöht durch eine p-Dotierung die Elektronenmobilität im Netzwerk der Kohlenstoffnanoröhren.²⁷¹

Um eine Dispersion von kleinen Graphenoxidblättchen zu erhalten, muss zunächst das makroskopische Material Graphitoxid hergestellt werden. Hierfür wurden zwei verschiedene Synthesevorschriften verwendet. Bei der ersten Methode handelt es sich um ein modifiziertes Verfahren nach Hummers, das ohne den Einsatz von Natriumnitrat auskommt.²⁷¹ Im Folgenden wird das so hergestellte Material als Graphitoxid (GO) bezeichnet. Ergänzend wurde eine Synthesevorschrift befolgt, die besonders hochoxidiertes Graphitoxid (hGO) zugänglich machen soll. Dies geschieht durch die Zugabe von Phosphorsäure zur Syntheselösung.²⁵⁰

Nach der Herstellung und anschließender Gefriertrocknung der Materialien konnten lockere braune Pulver erhalten werden. Diese unterschieden sich eindeutig in der Stärke der Braunfärbung. Das herkömmliche Graphitoxid wies eine sehr dunkle Braunfärbung auf, wohingegen das hochoxidierte Graphitoxid eine deutlich hellere Tönung besaß, was für eine stärkere Oxidation der Kohlenstoffschichten spricht (Abbildung 74).



Abbildung 74: Fotografische Aufnahmen von Graphitoxid (links) und hochoxidiertem Graphitoxid (rechts), letzteres unter Zugabe von Phosphorsäure hergestellt. Erkennbar ist ein deutlicher Helligkeitsunterschied der Materialien.

Mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sollte die mikroskopische Struktur der Materialien untersucht werden. In den Aufnahmen in Abbildung 75 ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Graphitoxidpartikel sehr fein strukturiert ist und der Form von zerknittertem Papier ähnelt. Anhand der Aufnahmen konnte kein Unterschied zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Synthesestrategien festgestellt werden. Beide Proben zeigten ähnlich strukturierte Oberflächen, ohne dass bedeutsame Unterschiede zwischen diesen beobachtet werden konnten. Die Partikelgröße der hergestellten Substanzen lag jeweils in einem Bereich von $50\ \mu\text{m}$, welches der Größenordnung der Graphitpartikel entspricht, die als Ausgangsmaterial verwendet wurden.

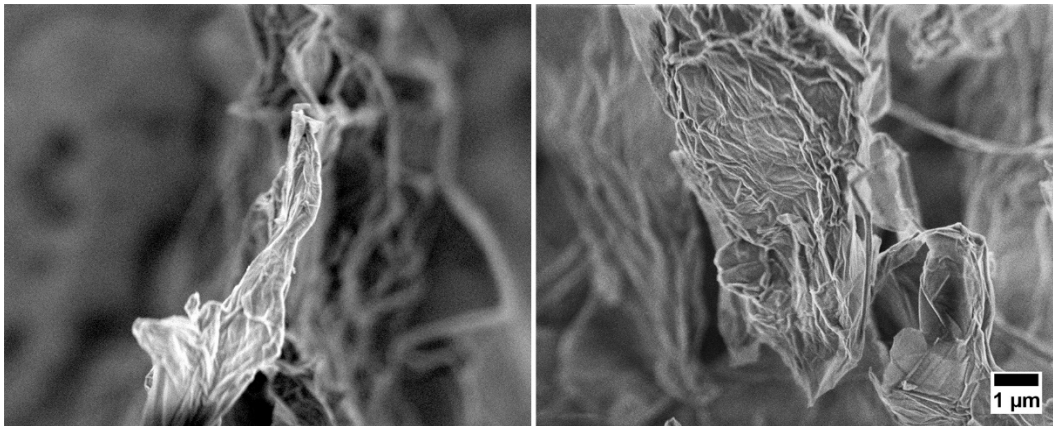


Abbildung 75: REM-Aufnahmen von Graphitoxid (links) und hochoxidiertem Graphitoxid (rechts).

Die strukturelle Änderung, die mit der Oxidation von Graphit zu Graphitoxid einhergeht, lässt sich durch Röntgen-diffraktometrische Analysen verfolgen. Abbildung 76 zeigt Diffraktogramme der beiden verschiedenen Graphitoxide im Vergleich zum Ausgangsprodukt Graphit.

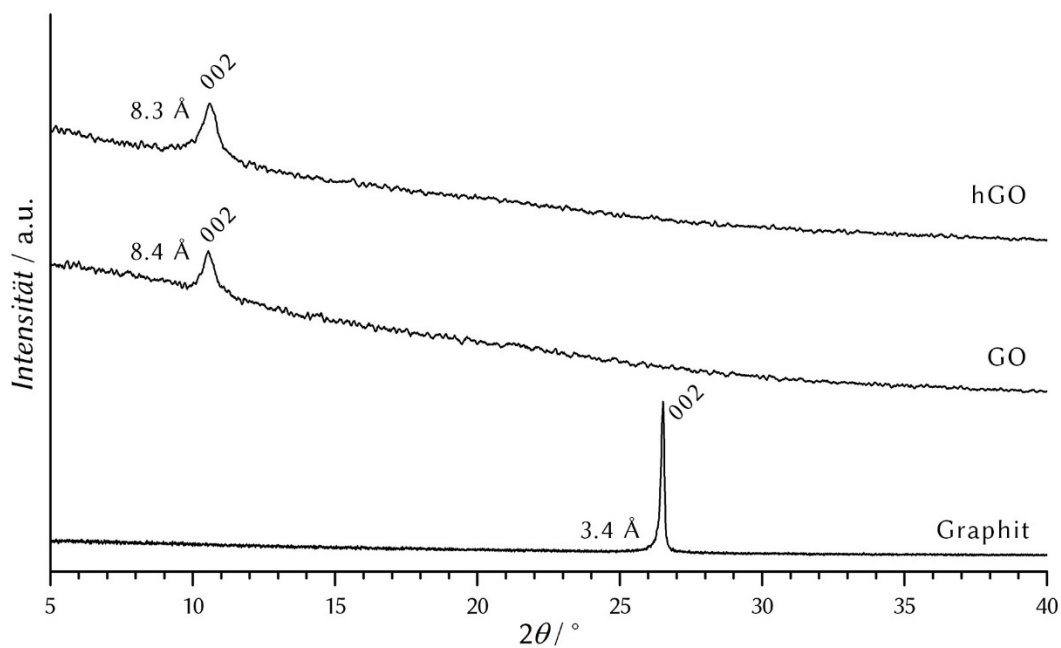


Abbildung 76: Röntgen-Diffraktogramme von Graphit, Graphitoxid (GO) und hochoxidiertem Graphitoxid (hGO) mit den jeweils dazu errechneten Netzebenenabständen. Die Graphitoxidmaterialien zeigen deutlich erhöhte Abstände im Vergleich zu Graphit.

Den Messungen der beiden Graphitoxide lässt sich eine starke Verschiebung des 002-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zum Ausgangsstoff Graphit ent-

nehmen. Diese Verschiebung zu niedrigeren Beugungswinkeln wird durch die Aufweitung der Abstände der einzelnen Lagen im Graphit hervorgerufen. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung errechnet sich für den Abstand der einzelnen Lagen im Graphit ein Wert von 3.4 \AA . In den Graphitoxiden ist der Abstand mit einem Wert von 8.3 bzw. 8.4 \AA mehr als doppelt so hoch. Diese Aufweitung der Abstände zwischen den einzelnen Lagen im Material wird durch die kovalente Anbindung von Sauerstoffunktionalitäten an die Oberfläche der graphitischen Schichten während der oxidativen Behandlung verursacht. Durch die Aufweitung der Schichtabstände verringern sich die anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Schichten und das Material kann in weiteren Reaktionsschritten durch geringen Energieeintrag in einzelne Schichten aus Graphenoxid exfoliert werden.

Aus den Röntgen-diffraktometrischen Analysen lässt sich kein Unterschied zwischen herkömmlich hergestelltem Graphitoxid und der hochoxydierten Variante erkennen. Die Raman-Spektroskopie erlaubt aber, den Oxidationsgrad der Materialien indirekt zu bestimmen und die Materialien so zu vergleichen (Abbildung 77).

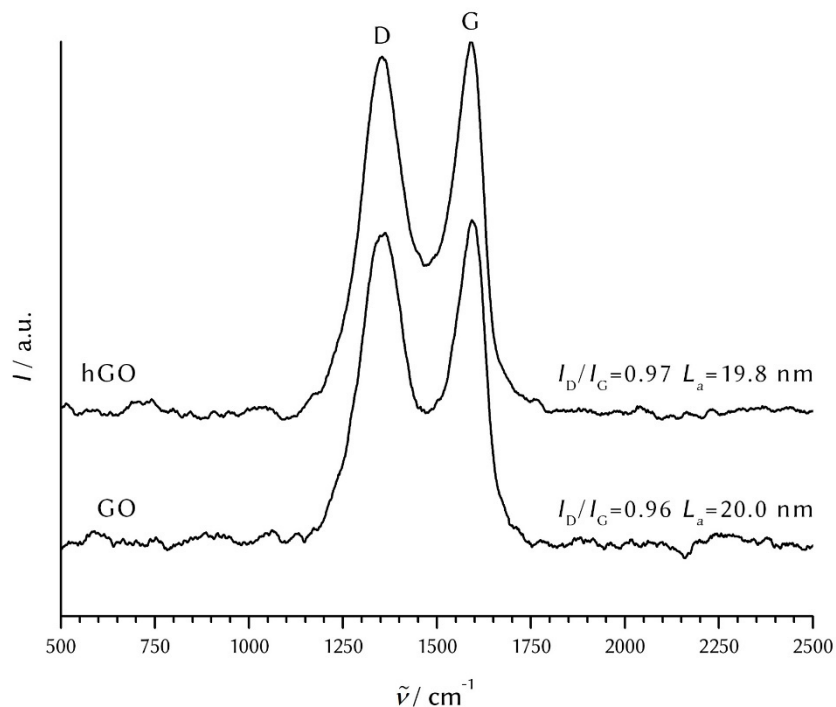


Abbildung 77: Ausschnitte aus Raman-Spektren von Graphitoxid (GO) und hochoxydiertem Graphitoxid (hGO). Beide Proben zeigen das gleiche Intensitätsverhältnis zwischen der D- und G-Bande.

Den jeweiligen Spektren können die relativen Intensitäten der D- und G-Banden entnommen werden. Dabei steht eine intensive G-Bande für ein weit reichendes Netzwerk aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Mit steigendem Anteil an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Material sinkt die Intensität der G-Bande. Im Gegenzug erhöht sich die Intensität der D-Bande. Mit Hilfe der empirisch gefundenen Gleichung 15 (Kapitel 3.5.5) kann durch das Verhältnis der D- zur G-Bande die durchschnittliche Ausdehnung der sp^2 -hybridisierten Bereiche im jeweils untersuchten Material abgeschätzt werden. Nach diesen Berechnungen ergibt sich für beide Sorten von Graphitoxid ein fast identischer Wert von 19.8 beziehungsweise 20.0 nm. Anhand dieser Berechnungen kann davon ausgegangen werden, dass beide Materialien ein in etwa ähnlich stark ausgeprägtes Netzwerk aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweisen und folglich auch einen vergleichbaren Oxidationsgrad besitzen sollten. Mit Ausnahme der unterschiedlichen Farben konnten demnach keine Hinweise auf eine unterschiedlich stark ausgeprägte Oxidation der Materialien gefunden werden.

Um den Einfluss einer Lage Graphenoxid auf eine Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren zu ermitteln, mussten zunächst stabile Dispersionen von Graphenoxid in Wasser hergestellt werden. Hierfür wurde eine kleine Menge Graphitoxid in Wasser gegeben und mit einem Ultraschalldesintegrator exfoliiert. Durch Zentrifugation wurden nicht dispergierte Bestandteile anschließend abgetrennt. Die so erhaltene Dispersion weist je nach Feststoffgehalt eine unterschiedlich stark ausgeprägte Braunfärbung auf (Abbildung 78).

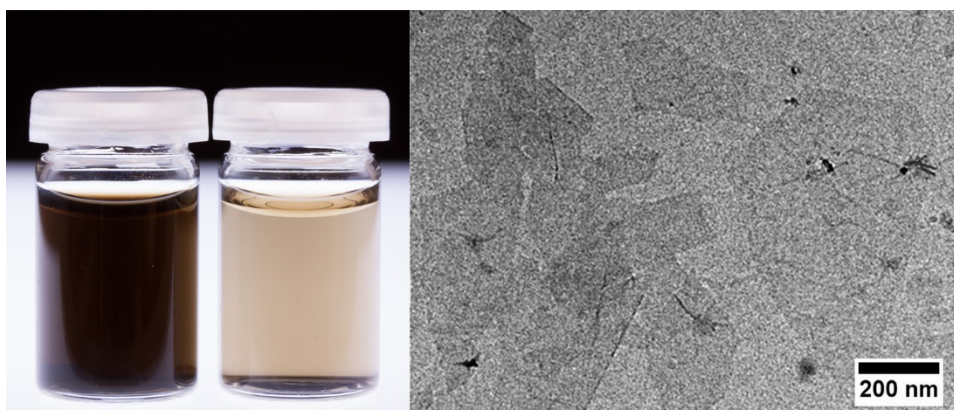


Abbildung 78: Fotografie von Graphitoxiddispersionen mit unterschiedlichen Feststoffgehalten (links). Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen lassen erkennen, dass die Dispersion GO-Blättchen mit einem Durchmesser von etwa 500 nm enthält (rechts).

Abbildung 78 zeigt auch eine TEM-Aufnahme einer sehr stark verdünnten Graphenoxiddispersion, aus der zu erkennen ist, dass sehr dünne Blättchen aus Graphenoxid fein verteilt in der Lösung vorliegen. Diese Blättchen weisen Größen von ungefähr 500 nm auf. Die Strukturen liegen in der Lösung wahrscheinlich nur in sehr wenigen Lagen vor, worauf ihre helle Abbildung in den TEM-Messungen hindeutet.

Die Dispersionen wurden mittels Sprühbeschichtungsverfahren auf Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren aufgetragen. Dabei wurde das Substrat nur schwach erwärmt, um eine thermische Zersetzung des Graphenoxids zu vermeiden.

Die mit Graphenoxid beschichteten Proben wurden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Da es sich bei Graphenoxid um ein in sehr dünnen Schichten vorliegendes Material handelt, war es kaum möglich, mit Hilfe dieser Untersuchungen die Lage aus Graphenoxid sichtbar zu machen. Nur durch nachträgliche Bildbearbeitung und einer damit verbundenen erheblichen Kontrasterhöhung war es möglich, die mit Graphenoxid beschichteten Bereiche auf der Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren darzustellen (Abbildung 79). Dies gelang allerdings auch nur bei Proben, auf die sehr geringe Mengen des Graphenoxids aufgetragen wurden. Bei einer größeren Menge wurde vermutlich eine vollständige Bedeckung mit Graphenoxid erreicht, sodass keine Helligkeitsunterschiede innerhalb der Bilder ausgemacht werden konnten.

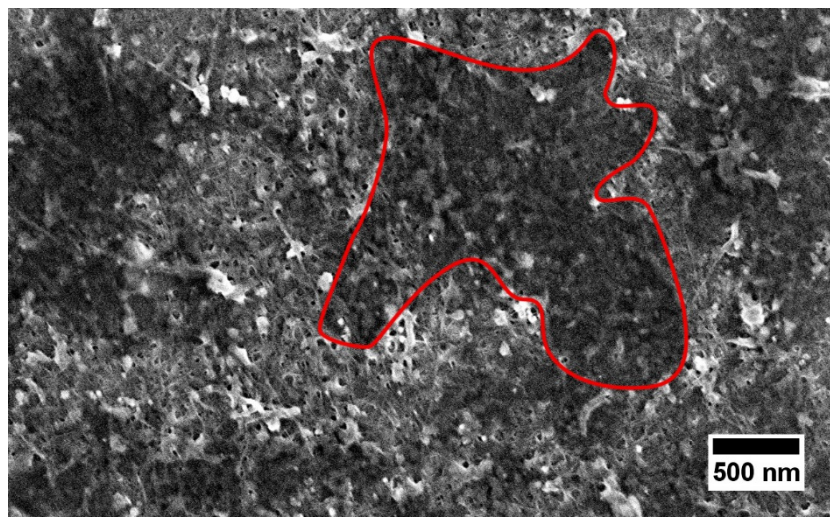


Abbildung 79: REM-Aufnahme einer mit Graphenoxid ausgestatteten Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren. Die mit GO beschichteten Bereiche sind durch eine Abschattung der Oberfläche erkennbar (z.T. rot hervorgehoben).

Das Vorhandensein des Graphenoxids auf der Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren kann auch spektroskopisch nachgewiesen werden. Je nach Menge des aufgetragenen

Graphitoxids soll eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verschiebung der Signale zu höheren Wellenzahlen in einem Raman-Spektrum einer Schicht zu beobachten sein.²⁷¹ Wie Abbildung 80 zeigt, ist dieser Effekt an den hergestellten Proben zu erkennen. Schichten, die mit einer Lage aus Graphenoxid ausgestattet wurden, zeigen im Raman-Spektrum reproduzierbar eine Verschiebung der Signale um etwa 2 cm^{-1} . Es konnte aber kein direkter Zusammenhang zwischen aufgetragener Menge an Graphitoxid und der Stärke der Verschiebung festgestellt werden. Außerdem konnte anhand dieser Messungen kein Unterschied erkannt werden, ob für die Beschichtung mit Graphenoxid das herkömmlich hergestellte Material oder die hochoxydierte Form verwendet wurde. In beiden Fällen war eine Verschiebung der Signale um ca. 2 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen festzustellen.

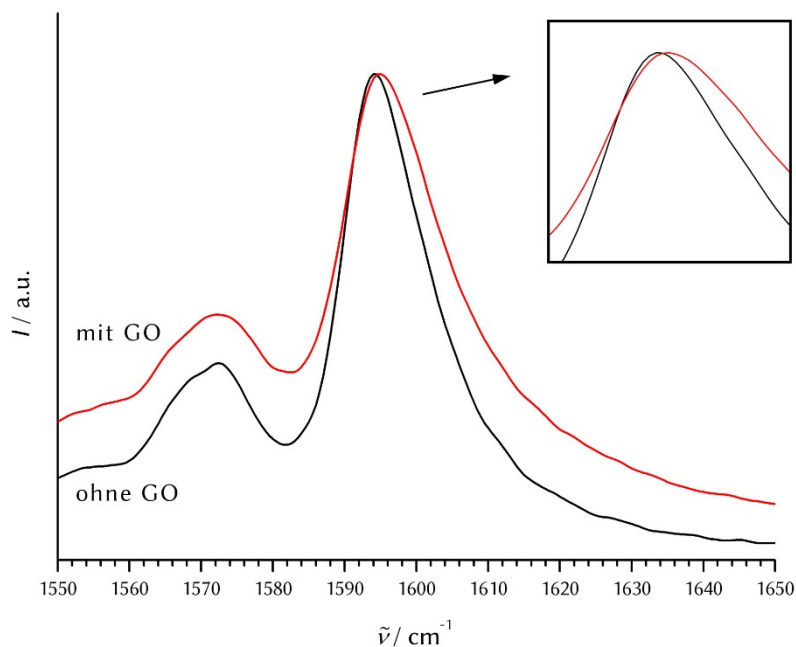


Abbildung 80: Ausschnitte aus Raman-Spektren von SWNT-Filmen mit und ohne zusätzlicher Beschichtung mit Graphenoxid (GO). Die Proben mit einer GO-Schicht zeigen eine leichte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen.

Der dotierende Einfluss der Lage aus Graphenoxid auf die optoelektrischen Eigenschaften der Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren mit einer Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln wurde über die Bestimmung der Flächenwiderstände und Transmissionswerte der Proben ermittelt. Variiert wurde bei den einzelnen Proben die Menge an aufgetragenen Kohlenstoffnanoröhren. Auf alle Proben wurde anschließend eine konstante Menge an Graphenoxid aufgetragen. In Abbildung 81 sind die entsprechenden Messungen mit den zugehörigen Gütefaktoren für Messreihen ohne eine Schicht

aus Graphenoxid, mit einer Beschichtung aus herkömmlich hergestelltem Graphenoxid (GO) und mit hochoxidiertem Graphenoxid (hGO) dargestellt.

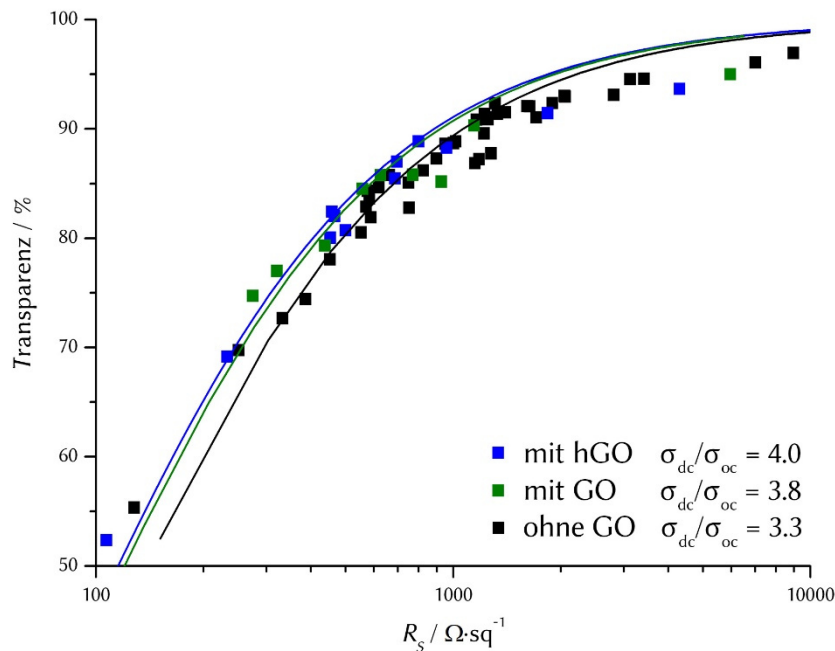


Abbildung 81: Bestimmung der optoelektrischen Gütefaktoren von SWNT-Filmen auf einem Glassubstrat ohne zusätzliche Schicht aus Graphenoxid (schwarz), mit Graphenoxid (grün) und mit hochoxidiertem Graphenoxid (blau).

Wie zu erwarten war, lässt sich eine Verbesserung der optoelektrischen Leistungsfähigkeit der mit Graphenoxid ausgestatteten Schichten erkennen. So hat sich der Gütefaktor der Schicht, die zusätzlich zu einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren mit einer Lage Graphenoxid (GO) beschichtet ist, um einen Wert von 0.5 verbessert. Für eine beispielhaft ausgewählte Probe bedeutet dies, dass bei einem Transmissionswert der Schicht von 0.8 der Flächenwiderstand von etwa $500 \Omega/\text{sq}$ um 20 % auf einen Wert von $400 \Omega/\text{sq}$ gesenkt werden konnte. Bei Verwendung von hochoxidiertem Graphenoxid (hGO) liegt der Gütefaktor mit 4.0 noch etwas höher, wobei insgesamt eine relativ starke Streuung der Messwerte beobachtet werden kann. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Art des Graphenoxids keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schichten hat. Proben, die eine Transmission von über 0.9 aufweisen, zeigen durch das Auftragen der Schicht aus Graphenoxid keine verbesserten elektrischen Eigenschaften. Dies wird dadurch verursacht, dass der elektrische Widerstand bei diesen Proben durch Perkulationsphänomene bestimmt wird. Obwohl wahrscheinlich eine p-Dotierung durch die Lage aus Graphenoxid stattfindet, ist dieser Effekt nicht beobachtbar, da der Widerstand der Schicht maßgeblich durch die hohen Kontaktwiderstände der

Kohlenstoffnanoröhren untereinander bestimmt wird. Für Proben mit sehr hohen Transparenzen zeigt die Beschichtung mit Graphenoxid folglich keine Wirkung. Bisher konnte demonstriert werden, dass die Haftung einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren durch das Auftragen einer Grundierung auf dem Substrat erheblich verbessert werden kann. Durch zusätzliche Beschichtung der Lage aus Kohlenstoffnanoröhren mit Graphenoxid konnte die Leitfähigkeit der darunterliegenden Schicht merklich erhöht werden. Folglich konnte ein Schichtsystem aus drei Komponenten hergestellt werden, welches im Vergleich zu einer Schicht, die lediglich aus Kohlenstoffnanoröhren besteht, eine bessere Haftung und zusätzlich eine bessere Leitfähigkeit besitzt. Die ergänzenden Schichten werden ebenso wie die Lage aus Kohlenstoffnanoröhren über ein Sprühbeschichtungsverfahren aufgetragen und erfordern daher den gleichen apparativen Aufwand wie die Auftragung der SWNT-Schicht. Bei sämtlichen Beschichtungsvorgängen bleibt die Temperatur des Substrats moderat, sodass neben der Beschichtung von Glas auch die Verwendung von temperaturempfindlichen Polymer substraten wie Polycarbonat möglich ist. Abbildung 82 zeigt eine solche Polycarbonatfolie, die mit dem Dreikomponentensystem aus Zinkoxidnanopartikelgrundierung, SWNT-Schicht und Deckschicht aus Graphenoxid ausgestattet wurde. Dazu gezeigt ist eine entsprechende Konzeptzeichnung.

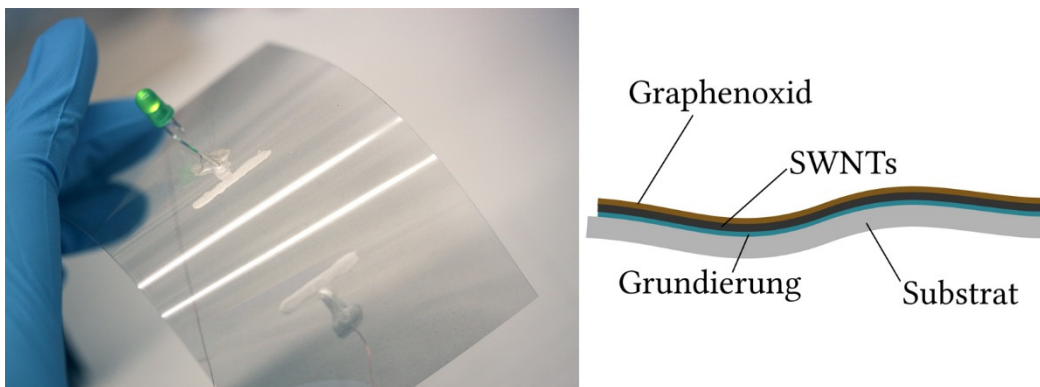


Abbildung 82: Fotografie und Konzeptzeichnung einer flexiblen Polycarbonatfolie, die mit einem Dreischichtsystem aus Nanopartikelgrundierung, leitfähiger Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren und einer dotierenden Lage aus Graphenoxid beschichtet ist.

Wie Abbildung 82 zeigt, ist es gelungen, flächig transparente leitfähige Schichten auf flexiblen Substraten zu erzeugen. Diese Materialien können als Flächenelektroden zur Kontaktierung von beispielsweise Solarzellen dienen. Für die Anwendung in anspruchsvolleren technischen Anwendungen wird eine strukturierte Beschichtung benötigt, um dadurch bestimmte Bereiche einer Schicht getrennt voneinander elektrisch ansprechen

zu können. Im Zuge eines Bemusterungsverfahrens mit der Firma E.G.O. Blanc und Fischer & Co. GmbH sollte eine Teststruktur des Dreikomponentenmaterials erstellt werden. Mit Hilfe dieses Musters sollte die Eignung des Materials für die Anwendung in transparenten berührungsempfindlichen Bedienelementen in Haushaltsgeräten erprobt werden. Die Teststruktur besteht aus einem Kontaktierungsbereich zur Anbringung der Steuerungselektronik, rechteckigen Testfeldern und Leitungen, die die Testfelder mit dem Kontaktierungsbereich verbinden (Abbildung 83).

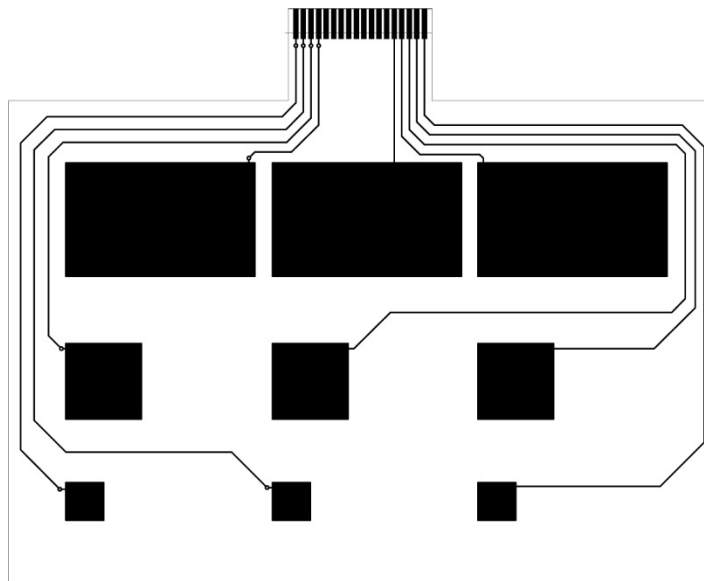


Abbildung 83: Vorlage zur Herstellung eines Testmusters, bestehend aus elektrischem Kontaktierungsbereich, Leitungen und Testfeldern.

Basierend auf diesen Vorgaben wurde ein dreiteiliger Satz aus Schablonen gefertigt, der während der Sprühbeschichtung als Maske dienen sollte und so ein selektives Auftragen der jeweiligen Materialien auf das Substrat ermöglicht (Abbildung 89 im Anhang). Zuerst wurde auf dem Substrat vollflächig eine Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln aufgetragen. Nachfolgend wurde mit Hilfe eines Sprühroboters unter Verwendung der strukturierten Masken die leitende Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren aufgebracht. Anschließend erfolgte die Aufbringung der dotierenden Schicht aus Graphenoxid. Diese wurde ebenfalls mittels Sprühroboter unter Verwendung der strukturierten Masken aufgetragen. Dieses Verfahren zur Erzeugung der strukturierten Testmuster konnte erfolgreich sowohl für die Verwendung von Glas als Substratmaterial als auch auf flexiblen Substraten aus Polycarbonat durchgeführt werden. Zwischen den Kontaktbereichen und den Testfeldern wurde eine elektrische Verbindung geschaffen, die von den anderen leitfähigen Bereichen auf dem Substrat unabhängig ist. Damit können die

Testfelder der Struktur unabhängig voneinander elektrisch angesteuert werden. Mit zunehmender Leitungslänge zwischen Kontaktbereich und Testfeld war eine deutliche Zunahme des Leitungswiderstandes festzustellen (Abbildung 84). Trotz dieses Anstiegs des Widerstandes konnten die Testmuster erfolgreich in einem Bemusterungsprozess benutzt und als berührungsempfindliches Eingabegerät verwendet werden.

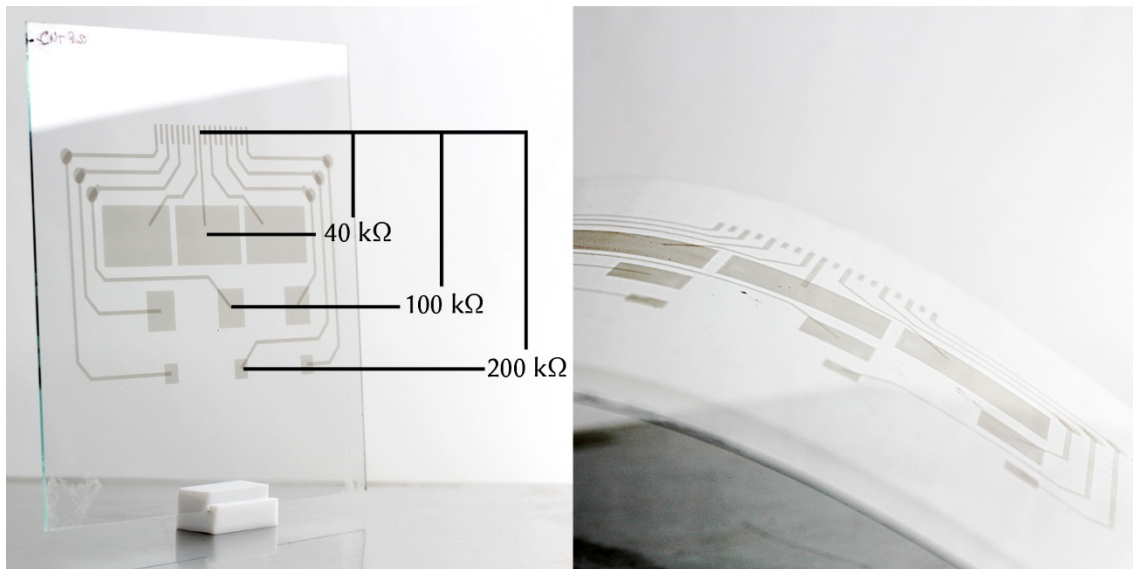


Abbildung 84: Fotografische Aufnahme eines strukturierten Testmusters des Dreikomponentensystems, das auf einem Substrat aus Glas aufgebracht wurde (links). Die angegebenen Widerstände wurden zwischen dem jeweiligen Testfeld und dem Kontaktierungsbereich gemessen. Rechts gezeigt ist eine Teststruktur auf einem flexiblen Substrat aus Polycarbonat.

Mit der Herstellung dieser Testmuster konnte gezeigt werden, dass die Erzeugung von transparenten leitfähigen Strukturen aus Kohlenstoffnanomaterialien auf flexiblen Substraten möglich ist. Die Haftfähigkeit auf dem jeweils verwendeten Substrat konnte erheblich verbessert werden, indem eine Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln verwendet wurde. Auf diese Schicht konnte eine dünne Lage aus einwandigen Kohlenstoffnanoröhren aufgebracht und dadurch eine leitfähige Schicht auf dem Substrat etabliert werden. Durch die Oxidation von Graphit konnte Graphitoxid hergestellt werden, welches zur Erzeugung von stabilen Dispersionen aus Graphenoxid in Wasser genutzt werden konnte. Durch Auftragen einer dünnen Lage aus Graphenoxid auf den leitfähigen Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren wurde eine Verbesserung der optoelektrischen Eigenschaften erreicht. Im Zuge eines Bemusterungsverfahrens ist es gelungen, das so

erzeugte Dreikomponentenschichtsystem strukturiert auf Substrate aus Glas und Polycarbonat aufzubringen und damit voneinander unabhängig kontaktierbare leitfähige Strukturen zu erzeugen.

5 Fazit und Ausblick

Diese Arbeit hat in verschiedenen Bereichen wesentliche neue Erkenntnisse zur Präparation von Schichten transparenter leitfähiger Materialien erzielt. So konnte der Abscheidungsprozess von Zinkoxidschichten in einem chemischen Bad durch Additive beeinflusst werden. Dadurch konnte eine morphologische Änderung der Kristallite innerhalb der abgeschiedenen Schichten erreicht werden. Des Weiteren wurden Versuche zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch gezielte Dotierung unternommen. Ergänzend konnten erste Experimente durchgeführt werden, die den Zugang zu strukturierten Schichten aus Zinkoxidnanomaterialien ermöglichten. Diese sollen zukünftig Einsatz in Mikrosensoren finden.

Neben der Erzeugung von Materialien aus Zinkoxid stellte die Anfertigung und Charakterisierung dünner Schichten aus Kohlenstoffnanomaterialien einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar. Durch Kombination mehrerer nanoskopischer Materialien und Entwicklung eines speziellen Fertigungsprozesses konnten transparente leitfähige Strukturen mit erhöhtem Haftungsvermögen und verbesserter Leitfähigkeit produziert werden. Zudem ließen sich diese Materialien erfolgreich auf flexible Substrate aufbringen.

Die Verwendung von Zinkoxidnanopartikeln bei der Herstellung verschiedener Materialien stellte ein Kernelement dieser Arbeit dar. Es konnten Nanopartikel synthetisiert werden, die sich mit verschiedenen Spezies, wie Indium(III)-, Gallium(III)- und Titan(IV)-Verbindungen, dotieren ließen. Die erfolgreiche Dotierung dieser Stoffe wurde durch folgende Effekte deutlich: die Farbveränderung der Materialien, die zum Teil veränderte Morphologie der Nanopartikel und eine Verschiebung ihrer Bandlücke zu niedrigeren Energien. Auch durch Leitfähigkeitsmessungen an gepressten Tabletten konnte die Dotierung nachgewiesen werden. Insbesondere der Zusatz von Indium(III)-nitrat hatte einen sehr starken Einfluss auf die Bandlücke und die Morphologie der synthetisierten Zinkoxidnanopartikel. Verschiedene Verfahren zur Herstellung sehr kleiner Zinkoxidnanopartikel wurden getestet. Diese Partikel sollten Einsatz als Saatmaterial bei der chemischen Badabscheidung von Zinkoxidschichten finden. Eine bereits etablierte Methode bei der Nanopartikel direkt auf dem jeweiligen Substrat durch thermische Umwandlung von Zinkacetat erzeugt werden, sollte durch lösungsbasierte Synthesestrategien ersetzt werden. Insbesondere die Herstellung von Partikeln mit sehr

geringen Durchmessern, sogenannten *Quantum Dots*, zeigte vielversprechende Ergebnisse. So gelang es zuverlässig, sehr kleine Nanopartikel mit Durchmessern von etwa 5 nm zu synthetisieren, von denen stabile Dispersionen hergestellt werden konnten. Mit einer Vielzahl von Messmethoden wurden diese Dispersionen und die enthaltenen Nanopartikel untersucht und charakterisiert. Transmissionselektronenmikroskopische Messungen und Partikelgrößenbestimmungen anhand der dynamischen Lichtstreuung konnten das Vorhandensein sehr kleiner Partikel und einer diskreten Partikelgrößenverteilung in den Dispersionen bestätigen.

Über die Herstellung von dünnen Schichten aus Zinkoxid in einem chemischen Bad konnten in vorangegangenen Forschungsarbeiten viele Erkenntnisse gewonnen werden. Dabei wurde insbesondere der Einfluss des Polysaccharids Hyaluronsäure auf das Wachstum der Zinkoxidkristallite festgestellt. Durch gezielte Steuerung von Zugabezeitpunkt und Menge des Polysaccharids zur Syntheselösung konnte eine erhöhte Homogenität und eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit der Schichten erreicht werden.¹⁰ Um zu überprüfen, ob ein solcher Einfluss auch bei der Zugabe des Polysaccharids Chondroitin-6-sulfat besteht, wurden diverse Experimente durchgeführt. Dabei wurde bei konstant gehaltenem Zeitpunkt der Zugabe die Menge des Polysaccharids und bei einer konstanten Menge der Zugabezeitpunkt variiert. Es konnte ein genereller Einfluss des Polysaccharids auf das Wachstum der Schichten aus Zinkoxid festgestellt werden. Insbesondere beim instantanen Zusatz des Polysaccharids war ein deutlicher Einfluss auf die Oberflächenstruktur der synthetisierten Schichten feststellbar. Dies konnte anhand Röntgen-diffraktometrischer und rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen bestätigt werden. Obwohl die Zugabe des Polysaccharids während der ersten von zwei aufeinanderfolgenden Badabscheidungen geschah, war der Einfluss dieser Zugabe auf die Morphologie der Zinkoxidschicht auch nach dem zweiten Reaktionsschritt zum Teil deutlich zu erkennen. Durch den Zusatz von Chondroitin-6-sulfat konnten, im Gegensatz zu den Experimenten mit Hyaluronsäure, keine positiven Effekte beobachtet werden. Sowohl die Oberflächenstruktur der Schichten, als auch die elektrischen Eigenschaften ließen sich durch den Zusatz dieses Polysaccharids nicht erkennbar verbessern.

Über den Zusatz verschiedener Agenzien zu den Syntheselösungen der chemischen Badabscheidung sollte eine Dotierung und damit einhergehend eine deutliche Senkung der Flächenwiderstände der Zinkoxidschichten erreicht werden. Obwohl bei der Synthese von Zinkoxidnanopartikeln durch den Zusatz der Indium(III)-, Gallium(III)- und

Titan(IV)-Verbindungen eine dotierende Wirkung nachgewiesen werden konnte, führte eine Zugabe dieser Verbindungen bei der chemischen Badabscheidung zu keinerlei erkennbaren Effekten. Weder eine strukturelle Änderung der Schichtoberflächen noch ein deutlicher Einfluss auf die Flächenwiderstände der Proben waren auszumachen. Eine mögliche Erklärung dafür, weshalb sich Zinkoxidnanopartikel vergleichsweise einfach dotieren lassen, Schichten aus Zinkoxid während einer chemischen Badabscheidung jedoch nicht, kann in den unterschiedlichen Bildungsmechanismen gefunden werden. Bei der Synthese von Zinkoxidnanopartikeln durch die polyolvermittelte Synthese findet eine spontane Präzipitation der Nanopartikel statt und die in der Lösung befindlichen Dotanden werden bei solch einer schnellen Reaktion in die Partikel inkorporiert. Bei der chemischen Badabscheidung geht ein langsames Wachsen der Zinkoxidkristallite vonstatten, die im stetigen Gleichgewicht mit dem chemischen Bad stehen. Durch dieses langsame Wachstum werden nur sehr geringe Mengen an Verunreinigungen in die Kristallite integriert und damit vermutlich auch kaum dotierende Spezies.

Auch wenn die Eigenschaften von dünnen Schichten aus Zinkoxid hinsichtlich der Anwendung als transparentes Elektrodenmaterial nicht verbessert werden konnten, so wurden doch wichtige Erkenntnisse in Bezug auf ein weiteres Anwendungsfeld erlangt. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Mikroproduktionstechnik (IMPT) konnte erfolgreich ein Herstellungsverfahren für die Erzeugung mikrostrukturierter Zinkoxidnanostrukturen entwickelt werden. Durch Verwendung von Substraten, die mit Lack strukturiert wurden, ist es gelungen, lokal begrenzte Bereiche aus aufrecht stehenden Zinkoxidnanostäben zu erzeugen. Diese Strukturen sollen in fortführenden Versuchsreihen dazu genutzt werden, um den Einsatz in miniaturisierten Drucksensoren zu erproben.

Bei den Experimenten zur Herstellung der aufrecht stehenden Zinkoxidnanostäbe konnte festgestellt werden, dass unter Verwendung von Zinkoxid-*Quantum Dots* als Saatmaterial für die chemische Badabscheidung kein gerichtetes Wachstum der Stäbe erzielt werden konnte. Stattdessen bildete sich eine Schicht aus ineinander gewachsenen Kristalliten, die zueinander keine Vorzugsorientierung aufwiesen. Erst unter Verwendung einer Saatschicht aus Zinkoxidnanokristallen, die direkt auf dem Substrat durch thermische Umwandlung von Zinkacetat erzeugt wurden, gelang es durch die chemische Badabscheidung gerichtete Kristallite zu erhalten. Die erzeugten Strukturen wurden hinsichtlich ihrer Struktur, ihrer chemischen Reinheit und der Qualität der Strukturierung auf dem Substrat mit konfokal- und rasterelektronenmikroskopischen

Aufnahmen sowie mittels Röntgen-Diffraktometrie eingehend charakterisiert. Um in zukünftigen Anwendungen eine elektrische Kontaktierung der Zinkoxidstrukturen zu ermöglichen, wurde neben der Abscheidung der Strukturen auf einem halbleitenden Substrat aus Silicium auch erfolgreich die Verwendung eines leitfähigen Substrats aus Gold getestet. Dadurch wurde gezeigt, dass das hier vorgestellte Herstellungsverfahren vielfältig einsetzbar ist und sich für verschiedene Substrate nutzen lässt. Wahrscheinlich eignet es sich auch für die Auftragung auf flexiblen, transparenten und elektrisch leitfähigen Materialien. Die Herstellung eines miniaturisierten, flexiblen und zugleich transparenten Drucksensors wäre damit zukünftig möglich.

Im Zuge des Projekts CarboFilm der Innovationsallianz Carbon Nanotubes (Inno.CNT) konnte gezeigt werden, dass sich Kohlenstoffnanoröhren für die Herstellung von transparenten leitfähigen Schichten eignen. Dabei wurde in Zusammenarbeit mit Projektpartnern der Bayer Technology Services GmbH ein Verfahren zur Herstellung stabiler Dispersionen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren entwickelt. Die nach dieser Methode hergestellten Dispersionen wurden im Rahmen dieser Arbeit als Tinten für den Einsatz in einem Sprühbeschichtungsverfahren verwendet. Die so produzierten Schichten bestanden aus einem dichten Netzwerk aus sich überlagernden Kohlenstoffnanoröhren mit einer Schichtdicke von unter 50 nm, welches durch rasterelektronen- und konfokalmikroskopische Aufnahmen ermittelt werden konnte. Die optoelektrische Güte der Schichten wurde in Bezug zu bereits publizierten Daten gesetzt, indem ein Gütefaktor über die Erstellung einer Regressionskurve ermittelt wurde. Der Vergleich zeigte, dass ein Material hergestellt werden konnte, das eine durchschnittliche optoelektrische Leistungsfähigkeit zeigt. Aufgrund der Herstellungsmethode zur Erzeugung stabiler Dispersionen wurde eine gewisse Menge an Sauerstoffunktionalitäten kovalent an die Oberfläche der Nanoröhren angebunden. Dies machte die Dispergierung der Nanoröhren in wässrigen Lösungen ohne die weitere Zugabe von Dispergierungsmitteln möglich. Allerdings könnte das Einführen dieser Funktionalisierungen auch zu einer Störung des graphitischen Netzwerkes der Kohlenstoffnanoröhren geführt haben, woraus die nur mittelmäßige optoelektrische Leistungsfähigkeit der produzierten Schichten resultieren könnte.

Neben der Ermittlung des herkömmlichen Gütefaktors der Schichten wurde der sogenannte Gütefaktor der Perkolation bestimmt. Dieser gibt an, inwiefern die elektrischen Eigenschaften einer Schicht durch die intrinsischen Eigenschaften des verwendeten Materials oder aber durch die Kontakte zwischen den mikroskopischen Strukturen

untereinander beeinflusst werden. Es hat sich gezeigt, dass im Vergleich mit publizierten Daten, ein sehr gutes Ergebnis erzielt werden konnte. Dies konnte damit begründet werden, dass die eingesetzten Nanoröhren in den Schichten als isolierte, dünne Strukturen vorliegen, ohne dass sich Knäule oder Bündel gebildet haben, wie rasterelektronenmikroskopische Bilder zeigten. Durch diesen Effekt kommt es zu einer Vielzahl von elektrischen Kontakten der Nanoröhren untereinander und es tritt erst bei extrem dünnen Schichten ein perkolationsbestimmtes Verhalten auf.

Innerhalb des Projektes CarboFilm wurde ein Meilensteinwert vorgegeben, den es innerhalb der veranschlagten Projektlaufzeit zu erreichen galt. Der Wert wurde durch einen Flächenwiderstand von maximal $500 \Omega/\text{sq}$ bei einer Transparenz von mindestens 80 % angegeben. Dieses Ziel konnte erreicht werden, wodurch das Projekt als erfolgreich durchgeführt zu bewerten ist. Wenngleich der Meilenstein erreicht werden konnte, so sind die erzielten Widerstände dennoch deutlich zu hoch für einen Einsatz in anspruchsvollen technischen Anwendungen. Weitere Optimierungen, um insbesondere den Flächenwiderstand bei gleichbleibender Transparenz deutlich zu senken, müssen daher vollzogen werden.

Bei der Handhabung mit Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren auf verschiedenen Substraten konnte stets beobachtet werden, dass diese Schichten nur mangelhaft auf den Substraten hafteten. Insbesondere mit Wasser ließen sich die Schichten einfach vom Substrat abspülen oder abwischen. Durch die Verwendung einer Nanopartikelgrundierung, bestehend aus Zinkoxid-*Quantum Dots*, konnte eine deutliche Verbesserung der Haftung auf Substraten aus Glas und Polycarbonat erreicht werden. Dabei konnte jedoch nicht geklärt werden, ob eine mechanische oder eine chemische Interaktion zwischen den Nanoröhren und der Nanopartikelgrundierung für die gesteigerte Haftung ursächlich ist. Bei Schichten, die mit einer Grundierung ausgestattet wurden, konnte keine bedeutende Verschlechterung hinsichtlich der optoelektrischen Leistungsfähigkeit erkannt werden. Die erhöhte Beständigkeit der grundierten Schichten wurde anhand von Wischtests und mechanischen Testverfahren mit angeschlossenen mikroskopischen Untersuchungen bestätigt. Die so erlangten Erkenntnisse wurden im Rahmen der Herbstkonferenz der *Materials Research Society* (MRS) im Jahr 2013 vorgestellt und veröffentlicht.²⁸⁹

Durch Ausstattung einer dünnen Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren mit einer Lage aus Graphenoxidnanoblättchen gelang es, die Leitfähigkeiten der Schichten weiter zu verbessern. Für die Herstellung von sprühfähigen Dispersionen aus Graphenoxid wurden

zunächst zwei verschiedene Sorten des Ausgangsmaterials Graphitoxid erzeugt. Dabei sollte eine Sorte einen höheren Grad der Oxidation aufweisen. Mit Ausnahme der unterschiedlichen Färbung der Materialien konnte dies jedoch nicht bestätigt werden. Sowohl in röntgenographischen als auch Raman-spektroskopischen Untersuchungen konnten keine nennenswerten Unterschiede zwischen den Substanzen ausgemacht werden. Durch Aufbringung der Graphenoxiddispersionen auf Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren wurde eine deutliche Verbesserung der optoelektrischen Kenndaten erreicht. Auch hier war jedoch kein bedeutender Unterschied zwischen den vermeintlich unterschiedlich stark oxidierten Ausgangsmaterialien erkennbar.

Durch die Ausstattung der Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren mit einer haftvermittelnden Grundierung aus Zinkoxidnanopartikeln und einer dotierenden Schicht aus Graphenoxid konnte ein Schichtsystem aus drei Komponenten entwickelt werden, das die Produktion von stabilen, leitfähigen und transparenten Schichten ermöglicht. Diese können sowohl auf unflexiblen Substraten aus Glas als auch auf flexiblen Folien aus Polycarbonat aufgebracht werden. Aufgrund der durchgängigen Nutzung des Sprühbeschichtungsverfahrens konnten, unter Verwendung mehrerer Masken, strukturierte Bereiche dieses Schichtsystems auf verschiedenen Substraten aufgebracht werden. Diese wurden erfolgreich in einem industriellen Bemusterungsverfahren im Hinblick auf eine Anwendung in berührungsempfindlichen Displays von Haushaltsgeräten getestet.

In dieser Dissertation konnte gezeigt werden, dass im Hinblick auf verschiedene technische Anwendungen nanoskopischer Materialien deren Präparation eine entscheidende Bedeutung zukommt. Im Rahmen dieser Arbeit war dementsprechend nicht allein die Entwicklung von Materialien und Materialkombinationen entscheidend, sondern auch, ob und wie diese sich leicht verarbeiten lassen und ob es möglich ist, strukturierte Bereiche dieser Substanzen zu erzeugen; denn erst mit der Möglichkeit definierte Strukturen dieser Stoffe herzustellen, ist der Zugang zu anspruchsvollen elektronischen Anwendungen denkbar. Typische Anwendungsbereiche, für die die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Präparate interessant sein können, sind die Sensorik, die Display-Technik und neuartige Elektrodenmaterialien, die nicht nur transparent und leitfähig, sondern darüber hinaus auch flexibel sind.

6 Literaturverzeichnis

- (1) www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-end-users-since-2007/, Gartner, Number of smartphones sold to end users worldwide from 2007 to 2014 (in million units), Zugriff am **18.04.2015**.
- (2) Alfantazi, A. M.; Moskalyk, R. R. *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 687–694.
- (3) Chen, Z.; Cotterell, B.; Wang, W. *Eng. Fract. Mech.* **2002**, *69*, 597–603.
- (4) Hecht, D. S.; Hu, L.; Irvin, G. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1482–1513.
- (5) Goonan, T. G. *USGS Circ. 1377* **2012**.
- (6) Suzuki, A. *ULVAC PR Mag.* **2009**, 1–4.
- (7) Baxter, J. B.; Schmuttenmaer, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25229–25239.
- (8) Mergel, D. *Vak. Forsch. Prax.* **2004**, *16*, 58–61.
- (9) Guillén, C.; Herrero, J. *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 1–17.
- (10) Waltz, F.; Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Eiden, S.; Behrens, P. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 799–808.
- (11) Wu, J.; Xue, D. *Sci. Adv. Mater.* **2011**, *3*, 127–149.
- (12) Wu, Z.; Chen, Z.; Du, X.; Logan, J. M.; Sippel, J.; Nikolou, M.; Kamaras, K.; Reynolds, J. R.; Tanner, D. B.; Hebard, A. F.; Rinzler, A. G. *Science* **2004**, *305*, 1273–1276.
- (13) Hu, L.; Hecht, D. S.; Grüner, G. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5790–5844.
- (14) Haacke, G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1977**, *7*, 73–94.
- (15) Zunick, M. J. Conductive Coatings on Glass. US Patent (2,516,663), **1950**.
- (16) Gillery, F. H. *Inf. Disp.* **1972**, *9*, 17–19.
- (17) Chaudhuri, S.; Bhattacharyya, D.; Maity, A. B.; Pal, A. K. *Mater. Sci. Forum* **1997**, *246*, 181–206.
- (18) Granqvist, C. G. *Appl. Phys. A Solids Surfaces* **1993**, *57*, 19–24.
- (19) Heilmeyer, G. H.; Zanoni, L. A.; Barton, L. A. *Appl. Phys. Lett.* **1968**, *13*, 46–47.
- (20) Katayama, M. *Thin Solid Films* **1999**, *341*, 140–147.
- (21) Goncalves, L. M.; de Zea Bermudez, V.; Ribeiro, H. A.; Mendes, A. M. *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 655.

- (22) Brabec, C. J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2004**, *83*, 273–292.
- (23) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. Il; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 574–578.
- (24) Erritt, M.; May, C.; Leo, K.; Toerker, M.; Radehaus, C. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3042–3045.
- (25) Alzoubi, K.; Hamasha, M. M.; Lu, S.; Sammakia, B. *J. Disp. Technol.* **2011**, *7*, 593–600.
- (26) Cairns, D. R.; Witte II, R. P.; Sparacin, D. K.; Sachsman, S. M.; Paine, D. C.; Crawford, G. P.; Newton, R. R. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1425.
- (27) Minami, T. *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, 35–44.
- (28) Fahland, M.; Vogt, T.; Schoenberger, W.; Schiller, N. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5777–5780.
- (29) Jung, Y. S.; Choi, Y. W.; Lee, H. C.; Lee, D. W. *Thin Solid Films* **2003**, *440*, 278–284.
- (30) Wang, D. H.; Kyaw, A. K. K.; Gupta, V.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1161–1165.
- (31) Lin, H.; Yu, J.; Wang, N.; Lou, S.; Jiang, Y. *J. Mater. Sci. Technol.* **2009**, *25*, 119–122.
- (32) O'Dwyer, C.; Szachowicz, M.; Visimberga, G.; Lavayen, V.; Newcomb, S. B.; Torres, C. M. S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 239–244.
- (33) Mbarek, H.; Saadoun, M.; Bessaïs, B. *Mater. Sci. Eng. C* **2006**, *26*, 500–504.
- (34) Sierros, K. A.; Cairns, D. R.; Abell, J. S.; Kukureka, S. N. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 2623–2627.
- (35) Kim, S.-S.; Choi, S.-Y.; Park, C.-G.; Jin, H.-W. *Thin Solid Films* **1999**, *347*, 155–160.
- (36) Heusing, S.; de Oliveira, P. W.; Kraker, E.; Haase, A.; Palfinger, C.; Veith, M. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 1164–1169.
- (37) Wan, Q.; Dattoli, E. N.; Fung, W. Y.; Guo, W.; Chen, Y.; Pan, X.; Lu, W. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2909–2915.
- (38) Noh, S. I.; Ahn, H. J.; Riu, D. H. *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 3735–3739.
- (39) Sang, B.; Kushiya, K.; Okumura, D.; Yamase, O. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *67*, 237–245.

-
- (40) Gonçalves, G.; Elangovan, E.; Barquinha, P.; Pereira, L.; Martins, R.; Fortunato, E. *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 8562–8566.
- (41) Park, H. K.; Kang, J. W.; Na, S. I.; Kim, D. Y.; Kim, H. K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1994–2002.
- (42) Ihn, S. G.; Shin, K. S.; Jin, M. J.; Bulliard, X.; Yun, S.; Suk Choi, Y.; Kim, Y.; Park, J. H.; Sim, M.; Kim, M.; Cho, K.; Sang Kim, T.; Choi, D.; Choi, J. Y.; Choi, W.; Kim, S. W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 1610–1614.
- (43) Minami, T.; Takeda, Y.; Takata, S.; Kakumu, T. **1997**, *309*, 13–18.
- (44) Minami, T. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 5822–5828.
- (45) Minami, T. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1314–1321.
- (46) Niesen, T. P.; De Guire, M. R. *Solid State Ionics* **2002**, *151*, 61–68.
- (47) Lange, F. F. *Science* **1996**, *273*, 903–909.
- (48) Niesen, T. P.; De Guire, M. R. *J. Electroceramics* **2001**, *6*, 169–207.
- (49) Boyle, D. S.; Bayer, A.; Heinrich, M. R.; Robbe, O.; O'Brien, P. *Thin Solid Films* **2000**, *361-362*, 150–154.
- (50) Emerson-Reynolds, J. *J. Chem. Soc. Trans.* **1884**, *45*, 162.
- (51) Mane, R. S.; Lokhande, C. D. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *65*, 1–31.
- (52) Repins, I.; Contreras, M. A.; Egaas, B.; DeHart, C.; Scharf, J.; Perkins, C. L.; To, B.; Noufi, R. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2008**, *16*, 235–239.
- (53) Witte, W.; Spiering, S.; Hariskos, D. *Vak. Forsch. Prax.* **2014**, *26*, 23–27.
- (54) Yousfi, E. B.; Asikainen, T.; Pietu, V.; Cowache, P.; Powalla, M.; Lincot, D. *Thin Solid Films* **2000**, *361-362*, 183–186.
- (55) www.solarserver.de/solarmagazin/artikeljuni2006.html, Zugriff am **10.02.2015**.
- (56) Ortega-López, M. *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1241–1248.
- (57) LaMer, V.; Dinegar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (58) Matijevic, E. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, *15*, 483–516.
- (59) Meldrum, F. C.; Flath, J.; Knoll, W. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 711–723.
- (60) Kaur, I. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 943.
- (61) Nair, P. K.; Parmananda, P.; Nair, M. T. . *J. Cryst. Growth* **1999**, *206*, 68–74.

- (62) Hodes, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2181–2196.
- (63) Smith, H. L. *J. Sci. Instrum.* **1927**, *4*, 115–118.
- (64) Collins, R. J.; Shin, H.; Deguire, M. R.; Heuer, A. H.; Sukenik, C. N. *Langmuir* **1996**, *69*, 860–862.
- (65) Froment, M. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2642.
- (66) Klingshirn, C. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2007**, *244*, 3027–3073.
- (67) Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17B-22A-41B: Zinc oxide (ZnO) crystal structure, lattice parameters. Madelung, O., Rössler, U., Schulz, M. (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database, **1999**.
- (68) Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, a.; Reshchikov, M. a.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. J.; Morkoç, H. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 1–103.
- (69) Desgreniers, S. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 14102–14105.
- (70) Bates, C. H.; White, W. B.; Roy, R. *Science* **1962**, *137*, 993–993.
- (71) upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png, Zugriff am **21.02.2015**.
- (72) Yamamoto, T.; Shiosaki, T.; Kawabata, A. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 3113–3120.
- (73) Gardeniers, J. G. E.; Rittersma, Z. M.; Burger, G. J. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7844–7854.
- (74) Molarius, J.; Kaitila, J.; Pensala, T.; Ylilammi, M. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2003**, *14*, 431–435.
- (75) Wu, W.; Wen, X.; Wang, Z. L. *Science* **2013**, *340*, 952–957.
- (76) Wang, W.; Yang, W.; Wang, H.; Li, G. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9342–9358.
- (77) Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Reports Prog. Phys.* **2009**, *72*, 126501.
- (78) Bagnall, D. M.; Chen, Y. F.; Zhu, Z.; Yao, T.; Koyama, S.; Shen, M. Y.; Goto, T. **1997**, *2230*.
- (79) Li, G.; Sundararajan, A.; Mouti, A.; Chang, Y.-J.; Lupini, A. R.; Pennycook, S. J.; Strachan, D. R.; Guiton, B. S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 2259–2263.
- (80) Zhao, J.-L.; Li, X.-M.; Krtshil, A.; Krost, A.; Yu, W.-D.; Zhang, Y.-W.; Gu, Y.-F.; Gao, X.-D. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 062118.
- (81) Chen, Y.; Bagnall, D. M.; Koh, H.; Park, K.; Hiraga, K.; Zhu, Z. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 3912–3918.

-
- (82) Mang, A.; Reimann, K.; Rübenacke, S. *Solid State Commun.* **1995**, *94*, 251–254.
- (83) Hagemark, K. I. *J. Solid State Chem.* **1976**, *16*, 293–299.
- (84) Janotti, A.; Van De Walle, C. G. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 1–22.
- (85) Srivastava, P. C.; Singh, U. P. *Bull. Mater. Sci.* **1996**, *19*, 39–50.
- (86) Janotti, A.; Van de Walle, C. G. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 44–47.
- (87) Lander, J. J. *J. Phys. Chem. Solids* **1957**, *3*, 87–94.
- (88) Block, D.; Hervé, A.; Cox, R. T. *Phys. Rev. B* **1982**, *25*, 6049–6052.
- (89) Hu, J.; Gordon, R. G. *Sol. Cells* **1991**, *30*, 437–450.
- (90) Van De Walle, C. G. *Phys. B Condens. Matter* **2001**, *308-310*, 899–903.
- (91) Anusha, M.; Arivuoli, D. *J. Alloys Compd.* **2013**, *580*, 131–136.
- (92) Walukiewicz, W. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5221–5225.
- (93) Van De Walle, C. G.; Laks, D. B.; Neumark, G. F.; Pantelides, S. T. *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 9425–9434.
- (94) Look, D. C.; Jones, R. L.; Sizelove, J. R.; Garces, N. Y.; Giles, N. C.; Halliburton, L. E. *Phys. Status Solidi Appl. Res.* **2003**, *195*, 171–177.
- (95) Park, C. H.; Zhang, S. B.; Wei, S.-H. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 1–3.
- (96) Guo, X.-L.; Tabata, H.; Kawai, T. *J. Cryst. Growth* **2002**, *237-239*, 544–547.
- (97) Zeuner, A.; Alves, H.; Sann, J.; Kriegseis, W.; Neumann, C.; Hofmann, D. M.; Meyer, B. K.; Hoffmann, A.; Haboek, U.; Straßburg, M.; Kaschner, A. *Phys. status solidi* **2004**, *1*, 731–734.
- (98) Wang, Z. L. *Mater. Today* **2004**, *7*, 26–33.
- (99) Kong, X. Y.; Ding, Y.; Yang, R.; Wang, Z. L. *Science* **2004**, *303*, 1348–1351.
- (100) Comini, E.; Faglia, G.; Sberveglieri, G.; Pan, Z.; Wang, Z. L. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1869–1871.
- (101) Gao, P. X.; Wang, Z. L. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2883–2885.
- (102) Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1215–1218.
- (103) Gao, P. X.; Wang, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11299–11305.

- (104) Dong, J.-Y.; Lin, W.-H.; Hsu, Y.-J.; Wong, D. S.-H.; Lu, S.-Y. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6218.
- (105) Waltz, F.; Lippke, J.; Schneider, A. M.; Wißmann, G.; Schwarz, H.; Feldhoff, A.; Eiden, S.; Behrens, P. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 3066–3075.
- (106) Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science* **2001**, *292*, 1897–1899.
- (107) Lee, J. H.; Chung, Y. W.; Hon, M. H.; Leu, I. C. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2009**, *97*, 403–408.
- (108) Hua, G.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Cao, X.; Xu, W.; Zhang, L. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 4109–4111.
- (109) Wang, Z. L.; Song, J. *Science* **2006**, *312*, 242–246.
- (110) Wander, A.; Schedin, F.; Steadman, P.; Norris, A.; McGrath, R.; Turner, T. S.; Thornton, G.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3811–3814.
- (111) Wang, Z. L. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 829–858.
- (112) Ding, Y.; Kong, X. Y.; Wang, Z. L. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 1–7.
- (113) Dai, Z. R.; Pan, Z. W.; Wang, Z. L. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 9–24.
- (114) Dalal, S. H.; Baptista, D. L.; Teo, K. B. K.; Lacerda, R. G.; Jefferson, D. A.; Milne, W. I. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4811–4818.
- (115) Vayssieres, L.; Keis, K.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3350–3352.
- (116) Vayssieres, L.; Keis, K.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S. E. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4395–4398.
- (117) Verges, M. A.; Mifsud, A.; Serna, C. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 959.
- (118) Greene, L. L. E.; Law, M.; Tan, D. H. D.; Montano, M.; Goldberger, J.; Somorjai, G.; Yang, P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1231–1236.
- (119) Wang, R.; Xin, J. H.; Tao, X. M.; Daoud, W. A. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 250–255.
- (120) McPeak, K. M.; Le, T. P.; Britton, N. G.; Nickolov, Z. S.; Elabd, Y. A.; Baxter, J. B. *Langmuir* **2011**.
- (121) Strano, V.; Urso, R. G.; Scuderi, M.; Iwu, K. O.; Simone, F.; Ciliberto, E.; Spinella, C.; Mirabella, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 28189–28195.

-
- (122) Waltz, F. *Inorganic Nanoparticles for Functional Coating Applications*, Leibniz Universität Hannover, **2012**.
- (123) Izaki, M.; Katayama, J. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 210.
- (124) Rakhshani, A. E. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2008**, *41*, 015305.
- (125) Kumar, V.; Singh, R. G.; Purohit, L. P.; Mehra, R. M. *J. Mater. Sci. Technol.* **2011**, *27*, 481–488.
- (126) Hsu, C.-H.; Chen, D.-H. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 285603.
- (127) Shishiyanu, S.; Lupan, O.; Monaico, E.; Ursaki, V.; Shishiyanu, T.; Tiginyanu, I. *Thin Solid Films* **2005**, *488*, 15–19.
- (128) Hsu, C. H.; Chen, W. S.; Lai, C. H.; Yan, S. F. *Adv. Mater. Res.* **2011**, *194-196*, 2254–2258.
- (129) Huang, X.; Li, G.; Duan, L.; Li, L.; Dou, X.; Zhang, L. *Scr. Mater.* **2009**, *60*, 984–987.
- (130) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- (131) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (132) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666–669.
- (133) Dresselhaus, M. S.; Terrones, M. *Proc. IEEE* **2013**, *101*, 1522–1535.
- (134) Lazzeri, M.; Barreiro, A. *Elements* **2014**, 447–452.
- (135) Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695–703.
- (136) De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- (137) Yu, A.; Ramesh, P.; Sun, X.; Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4740–4744.
- (138) Eletsii, A. V. *Physics-Uspokhi* **2010**, *53*, 863–892.
- (139) Tans, S.; Verschueren, A.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *672*, 669–672.
- (140) Park, Y.; Hu, L.; Gruner, G.; Irvin, G.; Drzaic, P. *Sid 08 Dig.* **2008**, 537–540.
- (141) Besteman, K.; Lee, J. O.; Wiertz, F. G. M.; Heering, H. A.; Dekker, C. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 727–730.
- (142) Katsnelson, M. I. *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–27.

- (143) Schedin, F.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Hill, E. W.; Blake, P.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652–655.
- (144) Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323–327.
- (145) Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2779–2795.
- (146) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899–1912.
- (147) Kis, A.; Zettl, A. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2008**, *366*, 1591–1611.
- (148) Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631–634.
- (149) Wilder, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59–62.
- (150) Kane, C. L.; Mele, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1932–1935.
- (151) Andreoni, W. *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*; 2000; Vol. 23.
- (152) Anantram, M. P.; Léonard, F. *Reports Prog. Phys.* **2006**, *69*, 507–561.
- (153) Tagmatarchis, N. *Advances in Carbon Nanomaterials - Science and Applications*; **2012**.
- (154) Zheng, L. X.; O'Connell, M. J.; Doorn, S. K.; Liao, X. Z.; Zhao, Y. H.; Akhadov, E. a; Hoffbauer, M. a; Roop, B. J.; Jia, Q. X.; Dye, R. C.; Peterson, D. E.; Huang, S. M.; Liu, J.; Zhu, Y. T. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 673–676.
- (155) Gogotsi, Y.; Presser, V. *Carbon Nanomaterials*; Pennsylvania USA, **2006**; Vol. 1.
- (156) Wang, Y.; MasPOCH, D.; Zou, S.; Schatz, G. C.; Smalley, R. E.; Mirkin, C. a. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, *103*, 2026–2031.
- (157) Otieno, G.; Koos, A. A.; Dillon, F.; Wallwork, A.; Grobert, N.; Todd, R. I. *Carbon* **2010**, *48*, 2212–2217.
- (158) Grobert, N. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28–35.
- (159) Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, *358*, 220–222.
- (160) Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A. *Nature* **1997**, *388*, 20–22.
- (161) Ando, Y.; Zhao, X. *New Diam. Front. Carbon Technol.* **2006**, *16*, 123–137.
- (162) Blase, X.; Charlier, J.-C.; De Vita, A.; Car, R.; Redlich, P.; Terrones, M.; Hsu, W.; Terrones, H.; Carroll, D.; Ajayan, P. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 5078–5081.
- (163) Loiseau, A.; Willaime, F. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *164*, 227–240.

-
- (164) Vigolo, B.; Hérold, C. *Carbon Nanotub. - Synth. Charact. Appl.* **2011**, 3–28.
- (165) Dillon, A. C.; Parilla, P. A.; Alleman, J. L.; Perkins, J. D.; Heben, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 13–18.
- (166) Braidy, N.; El Khakani, M. A.; Botton, G. A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 354, 88–92.
- (167) Kamalakaran, R.; Lupo, F.; Grobert, N. *Carbon* **2003**, 41, 2737–2741.
- (168) Reyes-Reyes, M.; Grobert, N.; Kamalakaran, R.; Seeger, T.; Golberg, D.; Rühle, M.; Bando, Y.; Terrones, H.; Terrones, M. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 396, 167–173.
- (169) Mayne, M.; Grobert, N.; Terrones, M.; Kamalakaran, R.; Rühle, M.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 338, 101–107.
- (170) Pinault, M.; Pichot, V.; Khodja, H.; Launois, P.; Reynaud, C.; Mayne-L’Hermite, M. *Nano Lett.* **2005**, 5, 2394–2398.
- (171) Ku, B. K.; Emery, M. S.; Maynard, A. D.; Stolzenburg, M. R.; McMurry, P. H. *Nanotechnology* **2006**, 17, 3613–3621.
- (172) Nasibulin, A. G.; Moisala, A.; Jiang, H.; Kauppinen, E. I. *J. Nanoparticle Res.* **2006**, 8, 465–475.
- (173) Kondo, D.; Sato, S.; Awano, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 481–487.
- (174) Zhong, G.; Iwasaki, T.; Honda, K.; Furukawa, Y.; Ohdomari, I.; Kawarada, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44, 1558–1561.
- (175) Kiselev, N. A.; Krestinin, A. V.; Raevskii, A. V.; Zhigalina, O. M.; Zvereva, G. I.; Kislov, M. B.; Artemov, V. V.; Grigoriev, Y. V.; Hutchison, J. L. *Carbon* **2006**, 44, 2289–2300.
- (176) Flahaut, E.; Bacsá, R.; Peigney, A.; Laurent, C. *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, 1442–1443.
- (177) Kuang, M. H.; Wang, Z. L.; Bai, X. D.; Guo, J. D.; Wang, E. G. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1255.
- (178) Park, D.; Kim, Y. H.; Lee, J. K. *Carbon* **2003**, 41, 1025–1029.
- (179) Sunden, E.; Moon, J. K.; Wong, C. P.; King, W. P.; Graham, S. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2006**, 24, 1947.
- (180) Kim, J.; No, K.; Lee, C. J. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 2591–2594.
- (181) Wang, W. L.; Bai, X. D.; Liu, K. H.; Xu, Z.; Golberg, D.; Bando, Y.; Wang, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6530–6531.
- (182) Hsu, W. K.; Terrones, M.; Hare, J. P.; Terrones, H.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 161–166.

- (183) Noda, S.; Sugime, H.; Osawa, T.; Tsuji, Y.; Chiashi, S.; Murakami, Y.; Maruyama, S. *Carbon* **2006**, *44*, 1414–1419.
- (184) Kakehi, K.; Noda, S.; Chiashi, S.; Maruyama, S. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 381–385.
- (185) Sehested, J.; Hansen, P. L.; Helveg, S.; Lo, C.; Clausen, B. S.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Abild-Pedersen, F. *Nature* **2004**, *427*, 5–8.
- (186) Helveg, S.; Hansen, P. L. *Catal. Today* **2006**, *111*, 68–73.
- (187) Abild-Pedersen, F.; Nørskov, J. K.; Rostrup-Nielsen, J. R.; Sehested, J.; Helveg, S. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 1–13.
- (188) Raty, J.-Y.; Gygi, F.; Galli, G. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 096103.
- (189) Kumar, M. *Nanotechnol. Nanomater.* **2011**.
- (190) Zhang, Q.; Huang, J. Q.; Qian, W. Z.; Zhang, Y. Y.; Wei, F. *Small* **2013**, *9*, 1237–1265.
- (191) Bandow, S.; Rao, A. M.; Williams, K. A.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Eklund, P. C. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8839–8842.
- (192) Moon, J.; An, K. H.; Lee, Y. H.; Park, Y. S.; Bae, D. J.; Park, G.-S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5677–5681.
- (193) Wang, Y.; Shan, H.; Hauge, R. H.; Pasquali, M.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1249–1252.
- (194) Kuznetsov, V. L.; Elumeeva, K. V.; Ishchenko, A. V.; Beylina, N. Y.; Stepashkin, A. A.; Moseenkov, S. I.; Plyasova, L. M.; Molina, I. Y.; Romanenko, A. I.; Anikeeva, O. B.; Tkachev, E. N. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2010**, *247*, 2695–2699.
- (195) Hu, H.; Zhao, B.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13838–13842.
- (196) Hou, P. X.; Liu, C.; Cheng, H. M. *Carbon* **2008**, *46*, 2003–2025.
- (197) Fang, H.-T.; Liu, C.-G.; Liu, C.; Li, F.; Liu, M.; Cheng, H.-M. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5744–5750.
- (198) Ye, X. R.; Chen, L. H.; Wang, C.; Aubuchon, J. F.; Chen, I. C.; Gapin, A. I.; Talbot, J. B.; Jin, S. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12938–12942.
- (199) Weisman, R. B.; Bachilo, S. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1235–1238.
- (200) Arnold, M. S.; Green, A. A.; Hulvat, J. F.; Stupp, S. I.; Hersam, M. C. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60–65.

-
- (201) Hodge, S. A.; Bayazit, M. K.; Coleman, K. S.; Shaffer, M. S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4409.
- (202) Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 309.
- (203) Park, S.; Vosguerichian, M.; Bao, Z. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1727–1752.
- (204) Kaempgen, M.; Duesberg, G. S.; Roth, S. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *252*, 425–429.
- (205) Cheng, Q.; Debnath, S.; O'Neill, L.; Hedderman, T. G.; Gregan, E.; Byrne, H. J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4857–4863.
- (206) Moore, V. C.; Strano, M. S.; Haroz, E. H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Schmidt, J.; Talmon, Y. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1379–1382.
- (207) Bergin, S. D.; Nicolosi, V.; Cathcart, H.; Lotya, M.; Rickard, D.; Sun, Z.; Blau, W. J.; Coleman, J. N. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 972–977.
- (208) Islam, M. F.; Rojas, E.; Bergey, D. M.; Johnson, A. T.; Yodh, A. G. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 269–273.
- (209) Wang, H. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 364–371.
- (210) Geng, H. Z.; Lee, D. S.; Kim, K. K.; Han, G. H.; Park, H. K.; Lee, Y. H. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 275–278.
- (211) Huang, W.; Lin, Y.; Taylor, S.; Gaillard, J.; Rao, A. M.; Sun, Y. P. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 231–234.
- (212) Dujardin, E.; Ebbesen, T. W.; Krishnan, A.; Treacy, M. M. J. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 611–613.
- (213) Zhou, Y.; Hu, L.; Grüner, G. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 22–24.
- (214) Tenent, R. C.; Barnes, T. M.; Bergeson, J. D.; Ferguson, A. J.; To, B.; Gedvilas, L. M.; Heben, M. J.; Blackburn, J. L. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3210–3216.
- (215) Dan, B.; Irvin, G. C.; Pasquali, M. *ACS Nano* **2009**, *3*, 835–843.
- (216) Cao, Q.; Kim, H.; Pimparkar, N.; Kulkarni, J. P.; Wang, C.; Shim, M.; Roy, K.; Alam, M. A.; Rogers, J. A. *Nature* **2008**, *454*, 495–500.
- (217) Castro, M. R. S.; Lasagni, A. F.; Schmidt, H. K.; Mücklich, F. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 5874–5878.
- (218) Small, W. R.; In Het Panhuis, M. *Small* **2007**, *3*, 1500–1503.
- (219) Castro, M. R. S.; Schmidt, H. K. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111*, 317–321.
- (220) Andrew Ng, M. H.; Hartadi, L. T.; Tan, H.; Patrick Poa, C. H. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 205703.

- (221) De, S.; King, P. J.; Lyons, P. E.; Khan, U.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7064–7072.
- (222) Ebbesen, T. W.; Lezec H. J., Hiura H., Bennett J. W., Ghaemi H. F, T. T. *Nature* **1996**, *382*, 54–56.
- (223) Fuhrer, M. S. *Science* **2000**, *288*, 494–497.
- (224) Sorel, S.; Lyons, P. E.; De, S.; Dickerson, J. C.; Coleman, J. N. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 185201.
- (225) Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351–355.
- (226) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- (227) Balandin, A. a.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- (228) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colomba, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4359–4363.
- (229) Kim, U.; Kang, J.; Lee, C.; Kwon, H. Y.; Hwang, S.; Moon, H.; Koo, J. C.; Nam, J.-D.; Hong, B. H.; Choi, J.-B.; Choi, H. R. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 145501.
- (230) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, a N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, a K. *Science* **2008**, *320*, 1308.
- (231) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
- (232) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V; Dubonos, S. V; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197–200.
- (233) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109–162.
- (234) Biswas, C.; Lee, Y. H. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3806–3826.
- (235) Dean, C. R.; Young, a F.; Meric, I.; Lee, C.; Wang, L.; Sorgenfrei, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Shepard, K. L.; Hone, J. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 722–726.
- (236) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- (237) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312–1314.
- (238) Forbeaux, I.; Themlin, J.-M.; Debever, J.-M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 16396–16406.

- (239) Berger, C.; Song, Z.; Li, T.; Li, X.; Ogbazghi, A. Y.; Feng, R.; Dai, Z.; Alexei, N.; Conrad, M. E. H.; First, P. N.; De Heer, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912–19916.
- (240) Virojanadara, C.; Syväjarvi, M.; Yakimova, R.; Johansson, L. I.; Zakharov, A. A.; Balasubramanian, T. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *78*, 1–6.
- (241) Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568.
- (242) Ciesielski, A.; Samorì, P. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 381–398.
- (243) Notley, S. M. *Langmuir* **2012**, *28*, 14110–14113.
- (244) Paton, K. R.; Varrla, E.; Backes, C.; Smith, R. J.; Khan, U. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 624–630.
- (245) Zhong, Y. L.; Tian, Z.; Simon, G. P.; Li, D. *Mater. Today* **2015**, *18*, 73–78.
- (246) Chen, K.; Xue, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *436*, 41–46.
- (247) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- (248) Brodie, B. C. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259.
- (249) Hummers, W. S.; Offeman, R. *J. Am. Chem. ...* **1958**, *208*, 1937.
- (250) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814.
- (251) Sun, L.; Fugetsu, B. *Mater. Lett.* **2013**, *109*, 207–210.
- (252) Dimiev, A. M.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3060–3068.
- (253) Pei, S.; Cheng, H. M. *Carbon* **2012**, *50*, 3210–3228.
- (254) Zhang, C.; Lv, W.; Xie, X.; Tang, D.; Liu, C.; Yang, Q. H. *Carbon* **2013**, *62*, 11–24.
- (255) Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101–105.
- (256) Shin, H. J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S. M.; Park, H. K.; Jung, I. S.; Jin, M. H.; Jeong, H. K.; Kim, J. M.; Choi, J. Y.; Lee, Y. H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987–1992.
- (257) Pei, S.; Zhao, J.; Du, J.; Ren, W.; Cheng, H. M. *Carbon* **2010**, *48*, 4466–4474.

- (258) Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6426–6432.
- (259) Williams, G.; Seger, B.; Kamt, P. V. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487–1491.
- (260) Gilje, S.; Dubin, S.; Badakhshan, A.; Farrar, J.; Danczyk, S. a; Kaner, R. B. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 419–423.
- (261) Cote, L. J.; Cruz-Silva, R.; Huang, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11027–11032.
- (262) Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 1459–1476.
- (263) Zhang, H.; Grüner, G.; Zhao, Y. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 2542.
- (264) Yoo, E.; Okata, T.; Akita, T.; Kohyama, M.; Nakamura, J.; Honma, I. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2255–2259.
- (265) Lin, Y.-M.; Dimitrakopoulos, C.; Jenkins, K. A.; Farmer, D. B.; Chiu, H.-Y.; Grill, A.; Avouris, P. *Science* **2010**, *327*, 662.
- (266) Du, J.; Pei, S.; Ma, L.; Cheng, H. M. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1958–1991.
- (267) Khrapach, I.; Withers, F.; Bointon, T. H.; Polyushkin, D. K.; Barnes, W. L.; Russo, S.; Craciun, M. F. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2844–2849.
- (268) De, S.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2713–2720.
- (269) Wang, R.; Sun, J.; Gao, L.; Xu, C.; Zhang, J.; Liu, Y. *Nanoscale* **2011**, *3*, 904–906.
- (270) Jeong, C.; Nair, P.; Khan, M.; Lundstrom, M.; Alam, M. A. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5020–5025.
- (271) Han, J. T.; Kim, J. S. J. S.; Jo, S. B.; Kim, S. H.; Kang, B.; Jeong, H. J.; Jeong, S. Y.; Lee, G.-W.; Cho, K. *Nanoscale* **2012**, *784*, 7735–7742.
- (272) Feldmann, C. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 101–107.
- (273) Hammarberg, E.; Prodi-Schwab, A.; Feldmann, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *334*, 29–36.
- (274) Jacobsson, T. J.; Edvinsson, T. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9578–9586.
- (275) Greene, L. E.; Law, M.; Goldberger, J.; Kim, F.; Johnson, J. C.; Zhang, Y.; Saykally, R. J.; Yang, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3031–3034.
- (276) Burblies, N. Morphologiekontrolle bei der Abscheidung von Zinkoxid aus wässriger Lösung: Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zugabe von Chondroitin-6-sulfat, Leibniz Universität Hannover, **2011**.

-
- (277) Kreisköther, K. D. Morphologiekontrolle bei der Abscheidung von Zinkoxid aus wässrigen Lösungen: Abhängigkeit von der Konzentration von zugefügtem Chondroitin-6-sulfat, Leibniz Universität Hannover, **2011**.
- (278) Anto, B. T. Single wall carbon nanotubes based transparent conducting films for flexible electronics applications, Leibniz Universität Hannover, **2014**.
- (279) Leach, R. *Optical Measurement of Surface Topography*; Leach, R., Ed.; Springer Berlin Heidelberg, **2011**.
- (280) White, J. G. *J. Cell Biol.* **1987**, *105*, 41–48.
- (281) Sanchez-Ortiga, E.; Saavedra, G.; Martinez-Corral, M.; Doblas, A.; Calatayud, A. In *10th Euro-American Workshop on Information Optics*; IEEE, **2011**; pp. 1–3.
- (282) Pimenta, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cançado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276–1291.
- (283) EN ISO 15184, Paints and varnishes Determination of film hardness by pencil test, **1998**.
- (284) Smits, F. M. *Bell Syst. Tech. J.* **1958**, *37*, 711–718.
- (285) Schroder, D. K. *Semiconductor Material and Device Characterization*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2006**.
- (286) Datenbank Powder Diffraction File (PDF); JCPDS (Joined Committee on Powder Diffraction Standards)-ICPP (International Center for Diffraction Data); **1997**; Card No. 36-1451.
- (287) Djurišić, A. B.; Ng, A. M. C.; Chen, X. Y. *Prog. Quantum Electron.* **2010**, *34*, 191–259.
- (288) Vayssieres, L. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 464–466.
- (289) Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Klimke, S.; Anto, B. T.; Eiden, S.; Behrens, P. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2014**, *1*, 213–218.

7 Anhang

7.1 Konfokalmikroskopische Aufnahmen

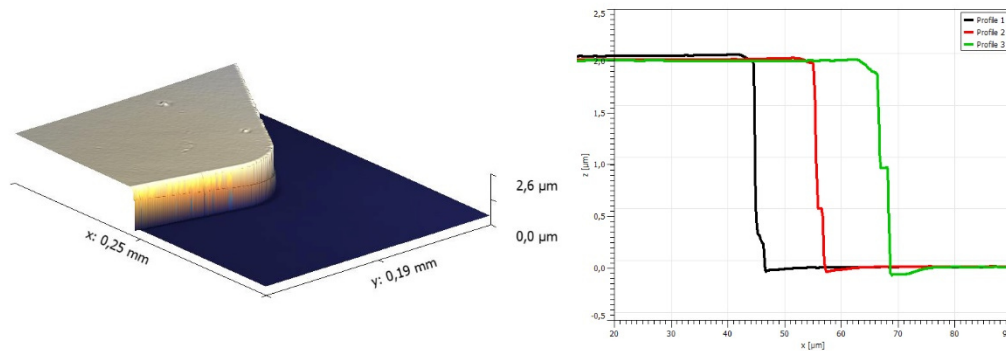


Abbildung 85: Höhenbestimmung einer mikrostrukturierten Lackschicht auf einem Silicium-Wafer.

7.2 Transmissionsmessungen

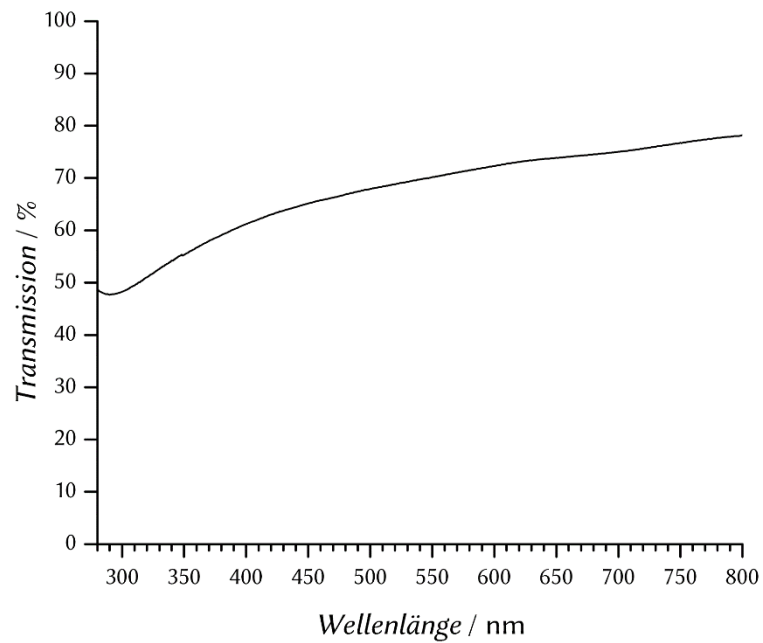


Abbildung 86: Transmissionsbestimmung an einer Schicht aus Kohlenstoffnanoröhren. Bei hohen Schichtdicken ist eine verstärkte Absorption im unteren Wellenlängenbereich erkennbar.

7.3 Kontaktwinkelmessungen

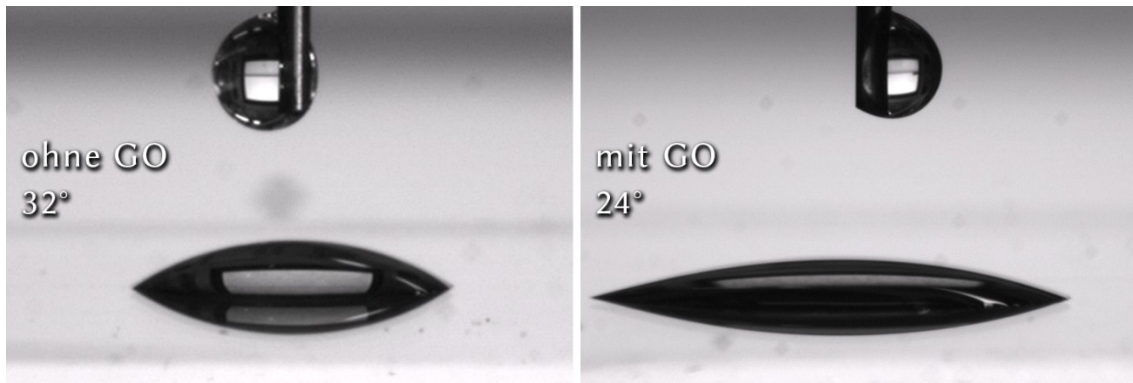


Abbildung 87: Kontaktwinkelmessungen an Schichten aus SWNTs (links) und Schichten, die zusätzlich mit Graphenoxid (GO) beschichtet wurden (rechts). Diese zeigen eine leicht höhere Hydrophilie.

7.4 Fotografische Aufnahmen

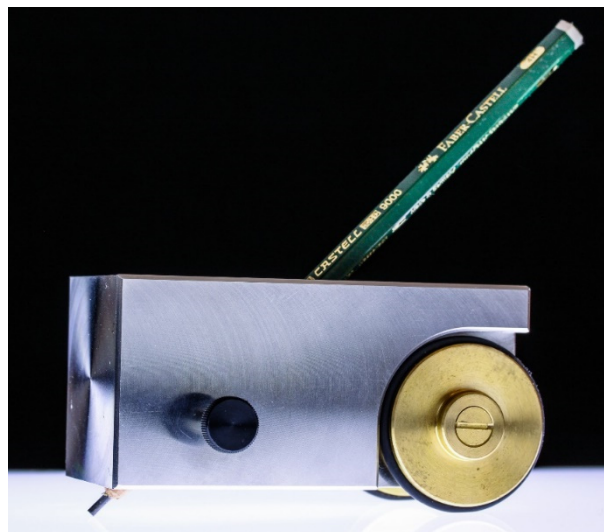


Abbildung 88: Bleistifhärteprüfgerät aus Aluminium mit einem Bleistift der Härte 4H, zur Ermittlung der Bleistifhärte einer Beschichtung.

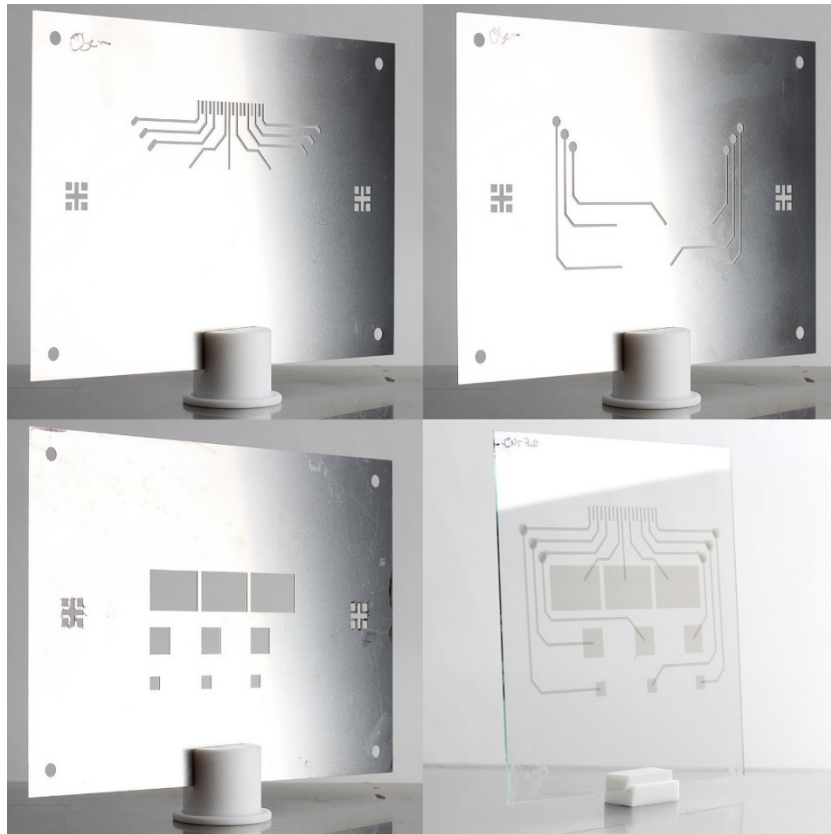


Abbildung 89: Dreiteiliger Satz von Metallmasken, der für die strukturierte Beschichtung mit Kohlenstoffnanoröhren verwendet wurde. Unten rechts ist solch eine strukturierte Schicht auf einer Glasplatte dargestellt.

7.5 Veröffentlichungen

Artikel

Morphology Control of Zinc Oxide Films via Polysaccharide-Mediated Low-Temperature Chemical Bath Deposition

Waltz, F.; Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Eiden, S.; Behrens, P.
Beilstein J. Nanotechnol. **2015**, 6, 799–808.

Transparent Conductive Three-Layered Composite Films Based on Carbon Nanotubes with Improved Mechanical Stability

Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Klimke, S.; Anto, B. T.; Eiden, S.; Behrens, P.
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **2014**, 1, 213–218.

Evolution of the Morphologies of Zinc Oxide Mesocrystals Under the Influence of Natural Polysaccharides

Waltz, F.; Lippke, J.; Schneider, A. M.; Wißmann, G.; Schwarz, H.-C.; Feldhoff, A.; Eiden, S.; Behrens, P.
Cryst. Growth Des. **2012**, 12, 3066–3075.

Vorträge

Carbon Nanomaterials for Conducting Transparent Films

Schwarz, H.-C.; Anto, B. T.; Eiden, S.; Schneider, A. M.; Behrens, P.
Nanoday **2013** des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering, Hannover

CarboFilm - Herstellung von transparenten leitfähigen Kompositmaterialien für optoelektronische Bauteile

Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Eiden, S.; Behrens, P.
INNO.CNT **2013** - Jahreskongress Innovationsallianz Carbon Nanotubes, Fellbach

Posterbeiträge (als Hauptautor)

Carbon Nanotube Films for Electronic and Biomedical Applications

Schwarz, H.-C.; Burblied, N.; Kreisköther, K. D.; Behrens, P.

Engineering of Functional Interfaces **2014**, Aachen

Transparent Conductive Single Wall Nanotube Films with Improved Mechanical Stability

Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Klimke, S.; Anto, B. T.; Eiden, S.; Behrens, P.

INNO.CNT **2014** - Jahreskongress Innovationsallianz Carbon Nanotubes, Karlsruhe

Transparent Conductive Three-Layered Composite Films Based on Carbon Nanotubes with Improved Mechanical Stability

Schwarz, H.-C.; Schneider, A. M.; Klimke, S.; Anto, B. T.; Eiden, S.; Behrens, P.

MRS Fall Meeting & Exhibit **2013**, Boston, MA

Preparation of Transparent Conductive Composite Materials for Optoelectronic Devices

Schwarz, H.-C.; Anto, B. T.; Benecke, C; Eiden, S.; Schneider, A. M.; Behrens, P.

INNO.CNT **2013** - Jahreskongress Innovationsallianz Carbon Nanotubes, Fellbach

Development of Conductive Transparent Composite Materials

Schwarz, H.-C.; Waltz, F.; Burblied, N.; Heemeier, T.; Schneider, A. M.; Behrens, P.

ZFM Summer School **2012**, Celle und Nanoday **2012** des Laboratoriums für Nano- und Quantenengineering, Hannover

Development of Conductive Transparent and Flexible Composite Materials

Schwarz, H.-C.; Benecke, C; Eiden, S.; Reusch, T.; Anto, B. T.; Waltz, F.; Schneider, A.M.; Behrens, P.

INNO.CNT **2012** - Jahreskongress Innovationsallianz Carbon Nanotubes, Bayreuth

7.6 Lebenslauf

	Hans-Christoph Schwarz
Geburtsdatum	20.06.1985
Geburtsort	Hannover
Familienstand	verheiratet
Nationalität	deutsch
02.2011–06.2015	Promotion zum Dr. rer. nat. im Fach Chemie am Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Titel der Dissertation: <i>Transparente leitfähige Elektrodenstrukturen aus Nanomaterialien</i>
10.2005–12.2010	Studium im Fach Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover mit Abschluss als Diplom Chemiker (Dipl.-Chem.) Titel der Diplomarbeit: <i>Synthese und Charakterisierung von Schichten elektrisch leitfähiger Oxide</i>
09.2004–08.2005	Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz in Springe
06.2004	Abitur am Otto-Hahn-Gymnasium Springe