

# Metalloxid-Kohlenstoffnanoröhren- Komposite für elektrische Bauteile

DISSERTATION  
zur Erlangung des Doktorgrades  
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von  
ALINA CHANAewa  
aus Moskau

Hamburg, November 2011



*Ich habe keine besondere Begabung, sondern bin nur leidenschaftlich neugierig.*

– Albert Einstein



Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Horst Weller durchgeführt.

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter: Herr Prof. Dr. Alf Mews

Disputation: 25.11.2011

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1. Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	3
2.1.1. Struktur und Eigenschaften . . . . .	3
2.1.2. RAMANSpektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	5
2.1.3. Synthese mittels katalytischer Gasphasenabscheidung . . . . .	7
2.2. Beschichtungsmaterial . . . . .	10
2.2.1. Metalloxide . . . . .	10
2.2.2. Kolloidsynthese . . . . .	12
2.3. Anwendung der Nanomaterialien . . . . .	15
2.3.1. Kohlenstoffnanoröhren in Feldeffekttransistoren . . . . .	15
2.3.2. Kohlenstoffnanoröhren als elektrochemische Elektrode . . . . .	18
2.3.3. Kohlenstoffnanoröhren auf dem Gebiet der regenerativen Energie . . . . .	20
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>22</b>
3.1. Beschichtung der CNTs mit ZnO-Nanopartikeln . . . . .	22
3.1.1. Orientierte Anlagerung . . . . .	22
3.1.2. Ostwald-Reifung . . . . .	32
3.1.3. Stabilität der ZnO-CNT-Komposite . . . . .	39
3.1.4. Übertragbarkeit der Synthese auf einwandige und zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren . . . . .	40
3.2. Beschichtung der CNTs mit TiO <sub>2</sub> . . . . .	43
3.2.1. Synthese und Kristallisation . . . . .	43
3.2.2. Elektrische Messungen . . . . .	47
3.2.3. Kombinierte Beschichtung . . . . .	48
3.3. Funktionsweise eines ZnO-DWCNT-FETs . . . . .	50
3.4. Herstellung von ITO-CNT-Elektroden . . . . .	57
3.4.1. CNT-Wachstum im Reaktor I . . . . .	57
3.4.2. CNT-Wachstum im Reaktor II . . . . .	67
3.4.3. Elektrochemische Charakterisierung . . . . .	71
3.4.4. Herstellung der Elektroden für photovoltaische Bauteile . . . . .	79
<b>4. Zusammenfassung</b>	<b>82</b>
<b>5. Summary</b>	<b>84</b>

---

<b>A. Experimenteller Teil</b>	<b>98</b>
A.1. Synthese von Metalloxid-CNT-Kompositen . . . . .	98
A.1.1. Synthese von ZnO-CNT mit hoher Salzkonzentration . . . . .	98
A.1.2. Synthese von ZnO-CNT mit hoher Salzkonzentration ohne Basenzugabe . . . . .	98
A.1.3. Synthese von ZnO-Nanopartikeln . . . . .	98
A.1.4. Synthese von ZnO-CNT mit niedriger Salzkonzentration . . . . .	99
A.1.5. Synthese von ZnO-CNT in 2-Phenylethanol . . . . .	99
A.1.6. Synthese von TiO <sub>2</sub> -CNT . . . . .	99
A.1.7. Synthese von TiO <sub>2</sub> -ZnO-CNT . . . . .	100
A.1.8. TEM-Probenvorbereitung . . . . .	100
A.1.9. Probenvorbereitung für Absorptionsmessung . . . . .	100
A.1.10. XRD-Probenvorbereitung . . . . .	100
A.2. Elektrische Messungen an Kompositen . . . . .	100
A.2.1. Elektronenstrahlolithographie . . . . .	100
A.2.2. Herstellung der Messanordnung mit TiO <sub>2</sub> -MWCNT . . . . .	101
A.2.3. Modifikation der Messanordnung mit TiO <sub>2</sub> -MWCNT . . . . .	101
A.2.4. ZnO-DWCNT-FET-Herstellung . . . . .	101
A.3. Herstellung von CNT-ITO-Kompositen . . . . .	101
A.3.1. CVD-Reaktor . . . . .	101
A.3.2. CNT-Synthese mit Acetylenzugabe nach dem Erhitzen . . . . .	102
A.3.3. CNT-Synthese mit Acetylenzugabe vor dem Erhitzen . . . . .	102
A.3.4. CNT-Synthese mit Acetylenzugabe vor dem Erhitzen zur Herstellung kurzer CNTs . . . . .	103
A.4. Herstellung der CNT-ITO-Elektroden . . . . .	103
A.5. Darstellung von Metalloxid-CNT-ITO-Kompositen . . . . .	104
A.5.1. ZnO-CNT-ITO-Komposit . . . . .	104
A.5.2. TiO <sub>2</sub> -CNT-ITO-Komposit . . . . .	104
A.5.3. TiO <sub>2</sub> -ZnO-CNT-ITO-Komposit . . . . .	104
A.6. Darstellung einer Polymersolarzelle . . . . .	104
<b>B. Verwendete Geräte</b>	<b>106</b>
B.1. Transmissionselektronenmikroskop . . . . .	106
B.2. XRD . . . . .	106
B.3. Rasterkraftmikroskop . . . . .	106
B.4. Rasterelektronenmikroskop . . . . .	106
B.5. RAMAN-Spektroskopie . . . . .	107
B.6. Elektrische Messungen . . . . .	107
B.7. Thermogravimetrische Analyse . . . . .	107
B.8. Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	107
B.9. Absorptionsspektrometer . . . . .	107
<b>C. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>D. Verwendete Chemikalien</b>	<b>110</b>

<b>E. GHS-Sätze</b>	<b>112</b>
E.1. Gefahrenhinweise (H-Sätze) . . . . .	112
E.2. Ergänzende Gefahrenmerkmale (EUH-Sätze) . . . . .	116
E.3. Sicherheitshinweise (P-Sätze) . . . . .	118
E.4. Piktogramme . . . . .	125

# 1. Einleitung

Die Sicherstellung der Energieversorgung der Zukunft ist und bleibt ein hochaktuelles Thema. Der jüngste BP-Energiebericht (Statistical Review of World Energy 2011) verzeichnete im letzten Jahr einen Zuwachs des Energieverbrauchs von 5.6 %, welcher der größte seit 1973 ist.<sup>[1]</sup> Die Verknappung der fossilen Brennstoffe wurde bereits vor vielen Jahren festgestellt, allerdings gehen die Meinungen auseinander, was den genauen Zeitpunkt der Erschöpfung betrifft. Außerdem ist die Nutzung fossiler Brennstoffe mit CO<sub>2</sub>-Emissionen verbunden, die den Treibhauseffekt und somit die globale Klimaerwärmung zur Folge haben. Um den Ausstoß von Treibhausgasen einzudämmen wurden weltweit Regelungen getroffen. Die Nuklearenergie, die einen der größten Beiträge zur Energieversorgung leistet, ist mit hohem technischen Aufwand und enormen Anforderungen an die Sicherheit verbunden. Hinzu kommt, dass bislang kein Konzept für eine Endlagerung der radioaktiven Abfälle existiert. Die jüngsten Naturereignisse führten zu einer nuklearen Katastrophe in Fukushima (Japan), die deutlich vor Augen führt, dass die Versorgung mit der nuklearen Energie keine Perspektiven in der Zukunft bietet.

Eine Alternative ist die Deckung des Energiebedarfs durch sogenannte regenerative Energiequellen wie Sonne, Wind und Wasser. Diese Energiequellen werden in diesen Fällen nicht vom Menschen, sondern von der Natur beeinflusst, darum muss komplementär zur Energiegewinnung auch die Energiespeicherung und Energieeinsparung gewährleistet werden. Die bereits in Einsatz befindlichen Solarzellen, Wind- und Wasserkraftanlagen sowie Brennstoffzellen, Lithiumionenbatterien und Kondensatoren zeigen entweder niedrige Effizienzen im Vergleich zur herkömmlichen Energiegewinnung und -speicherung oder sind kostenintensiv in der Herstellung. Daher ist es notwendig neue Materialien zu entwickeln, welche die Effizienzen erhöhen und/oder die Herstellungskosten senken können.

In den letzten 30 Jahren wurde der Begriff Nanotechnologie durch die Entwicklung der Herstellungs- und Charakterisierungsmethoden für Materialien, deren Größe im Bereich von Nanometern liegt, geprägt. In diesem Zusammenhang wurde über anorganische halbleitende und metallische Cluster, organische Micellen und neuartige Kohlenstoffmodifikationen berichtet.<sup>[2-6]</sup> Die Nanomaterialien zeigen im Vergleich zu makroskopischen Körpern veränderte Eigenschaften, die oft zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Ma-

terials beitragen. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, *carbon nanotubes*) weisen beispielsweise einen streuungsfreien Ladungstransport auf und sind somit etwa hundertmal leitfähiger als Kupfer.<sup>[7]</sup> Diese Materialien zeigen nicht nur einzeln verbesserte Eigenschaften, sondern werden durch Selbstanordnung<sup>[8,9]</sup> oder gezielte Strukturierung<sup>[10–13]</sup> zur leistungsfähigen Bauelementen, die z. B. auf dem Gebiet der regenerativen Energiegewinnung zur Kostensenkung sowie Effizienzsteigerung beitragen können. Kohlenstoffnanoröhren zeigen hier wiederum beispielhaft, dass solche Ansätze erfolgreich erforscht werden. Strukturierte CNT-Elektroden werden als vielversprechende Bauelemente für Brennstoffzellen, Batterien und Solarzellen diskutiert.<sup>[14]</sup> Eine logische Weiterentwicklung ist die Kombination der einzelnen Nanobausteine zu neuartigen Materialien, die nicht einfach die Eigenschaft der Einzelteile vereinen, sondern möglicherweise ganz neue Eigenschaften aufweisen. In den letzten drei Jahren sind mindestens drei Übersichtsartikel erschienen, die sich explizit mit den Nanokristall-Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen befassen.<sup>[15–17]</sup> Das zeigt einerseits die hohe Geschwindigkeit, mit der sich dieses Gebiet entwickelt, und bedeutet andererseits, dass der Nutzen solcher Strukturen vielversprechend ist. Kompositmaterialien verheißen maßgeschneiderte Lösungen für Bauteile, die Optimierungen konventioneller Geräte bedeuten könnten.

Diese Arbeit befasst sich mit der gezielten Kombination zweier Komponenten. Es handelt sich um Kohlenstoffnanoröhren und Metalloxide– Zinkoxid und Titandioxid –, die in Form von Nanopartikeln (NP) sowie nanometerdicken Schichten hergestellt wurden. Die CNTs wurden zum Einen als Suspension in organischen Lösungsmitteln und zum Anderen als gerichtete Anordnung auf leitfähigen Indiumzinnoxid-Substraten (ITO-Substraten, *indium tin oxide*) in die Synthesen eingesetzt. Die CNT-ITO-Anordnung konnte in zwei dafür entwickelten Reaktoren erzeugt werden. Die Entwicklung der Reaktoren unterschiedlicher Größe, ergab die Möglichkeit die Synthese in einem Produktionsmaßstab zu testen. CNT-ITO-Komposite sowie die jeweiligen Kombinationen mit Metalloxiden stellen dreidimensionale Elektroden dar. Die ausgewählten Bauteile wurden anwendungsbezogen in einer elektrochemischen Anordnung und in einer Polymersolarzelle untersucht.

Die verwendeten Methoden zur Herstellung und Kombination unterschiedlicher Nanomaterialien, soll das Potential chemischer und physikalischer Verfahren demonstrieren, die verhältnismäßig unkompliziert und kostengünstig sind.

# 2. Theoretischer Hintergrund

## 2.1. Kohlenstoffnanoröhren

### 2.1.1. Struktur und Eigenschaften

Kohlenstoffnanoröhren, die 1991 erstmals von S. Iijima in 1991<sup>[18]</sup> charakterisiert wurden, verfügen über außergewöhnliche elektronische und mechanische Eigenschaften,<sup>[19]</sup> wodurch sie besonders auf dem Gebiet der Optoelektronik Einsatzmöglichkeiten finden. Feldeffekt-Transistoren,<sup>[20]</sup> photovoltaische Elemente,<sup>[21-23]</sup> Feld-Emitter,<sup>[24]</sup> LED<sup>[25]</sup> (lichtemittierende Dioden) sind Felder laufender Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

Kohlenstoff-Nanoröhren können als nahtlos aufgerollte Graphitschichten betrachtet werden, die an den Enden jeweils mit einer Fulleren-Hemisphäre abgeschlossen sind. Zwei Typen der Nanoröhren werden unterschieden: die einwandigen (SWCNTs, *single wall carbon nanotubes*) und die mehrwandigen (MWCNTs, *multi wall carbon nanotubes*). Im Gegensatz zu den einwandigen, die nur aus einer aufgerollten Graphitschicht bestehen, sind bei den mehrwandigen Röhren mehrere einwandige in einander platziert und gleichen im Querschnitt den Altersringen eines Baumes. Bemerkenswert ist das Verhältnis von Länge ( $>1\mu\text{m}$ ) zu Durchmesser (0.7-10 nm). Der Durchmesser der SWCNTs ist in der Regel deutlich kleiner als jener der MWCNTs, was dazu führt, dass sie besonders bestrebt sind, ihre hohe Oberflächenenergie zu erniedrigen, indem sie sich zu Bündeln zusammenlagern.<sup>[26]</sup>

Obwohl eine einzelne Graphitschicht ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0 eV ist, können die SWCNTs sowohl halbleitend als auch metallisch sein, abhängig von der Orientierung der Graphitschicht zur Röhrenachse und dem Durchmesser. Die genannten Parameter können durch den chiralen Rollvektor  $\mathbf{C}_h$  ausgedrückt werden:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 := (n, m) \tag{2.1}$$

[ $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  Basisvektoren von Graphit;  $m \leq n$ ;  $m, n$  ganze Zahlen]

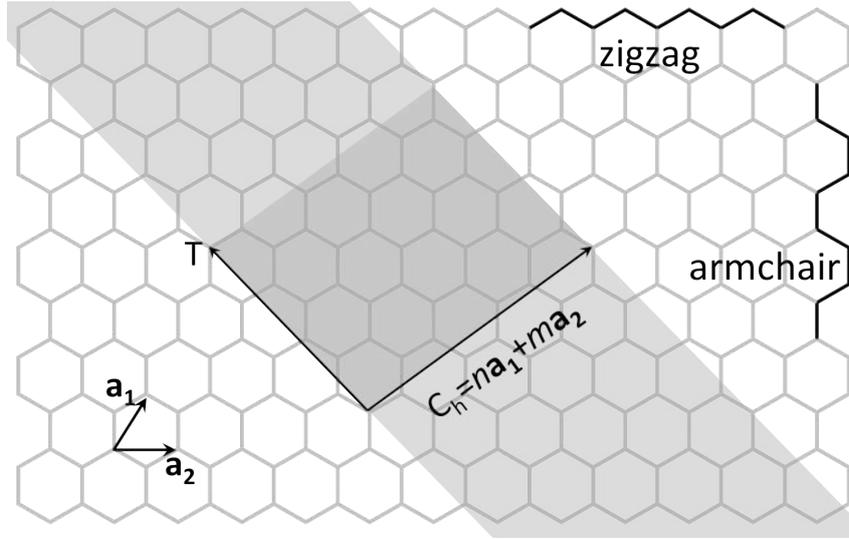


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung des chiralen Vektors  $C_h$  in einer Graphitschicht. Der Translationsvektor ( $T$ ) verläuft entlang der CNT-Achse und ist senkrecht zum Vektor  $C_h$ . Der dunkelgrau unterlegte Bereich stellt die ausgerollte Elementarzelle dar, die von den beiden Vektoren  $C_h$  und  $T$  aufgespannt wird.

Folgende Gleichung gibt den Durchmesser eines Röhrchens an:

$$d_t = \left| \frac{C_h}{\pi} \right| = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

$$[a = 2.461 \text{ \AA}^{[27]}]$$

Die Indices  $n$  und  $m$  bestimmen, um welchen Typ eines Nanorohrs es sich handelt. Die drei Typen werden als *armchair* ( $n = m$ ), *zigzag* ( $n = 0$  oder  $m = 0$ ) und *chiral* (alle anderen Werte für  $n$  und  $m$ ) bezeichnet (Abbildung 2.2). Alle *armchair*-SWCNTs sind metallisch, jene für die mit  $n - m = 3k$  ( $k \neq 0$ ) gilt, stellen Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke ( $E_g$ ) dar. Alle anderen einwandigen Nanoröhren sind Halbleiter mit  $E_g \propto \frac{1}{d_t}$ . Das unterschiedliche elektronische Verhalten der CNTs kann anhand der Bandstruktur erklärt werden, die sich aus der Graphenstruktur ableiten lässt. Betrachtet man die erste Brillouin-Zone von Graphen (Abbildung 2.3), die der Darstellung der erlaubten Energiezustände mit den entsprechenden Wellenvektoren (im Impulsraum) entspricht, wird die Besonderheit ihrer Struktur deutlich. Das Valenz- und das Leitungsband treffen sich an sechs  $K$ -Punkten, die die hexagonale 1. Brillouin-Zone aufspannen, und besitzen somit keine gemeinsame Fermi-Fläche sondern gemeinsame Fermi-Punkte. Die Fermi-Punkte sind der Grund dafür, dass das Graphen kein echtes Metall ist. Um die Bandstruktur von Graphen auf die CNTs übertragen zu können, muss beachtet werden, dass die CNTs

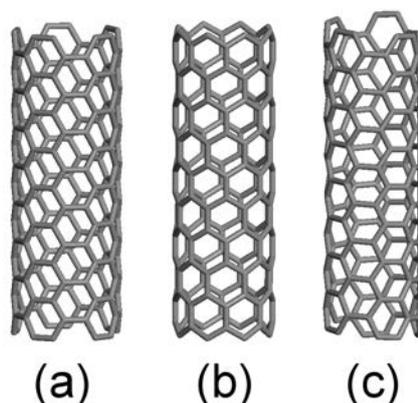


Abbildung 2.2.: SWCNT-Arten: (a) *armchair*, (b) *zigzag* und (c) *chiral*.

im Vergleich zu Graphen nur in eine Richtung – entlang des Translationsvektors – als unendliche periodische Struktur betrachtet werden können. Senkrecht zum Translationsvektor ist die Struktur begrenzt, was zur Quantisierung in transversaler Richtung führt. Die quantenmechanische Beschreibung des Problems entspricht dem eindimensionalen Fall des Elektrons im periodischen Potenzial. Als Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung unter Beachtung der Randbedingung ergeben sich diskrete Wellenvektoren entlang des chiralen Rollvektors. In Abbildung 2.4 sind erlaubte Vektoren in die Brillouin-Zone eingezeichnet, dabei können zwei Fälle unterschieden werden. Entweder kreuzen die erlaubten Wellenvektoren die  $K$ -Punkte (a) und die SWCNTs sind metallisch oder sie kreuzen sie nicht (b) und die SWCNTs weisen eine Bandlücke auf und sind somit halbleitend. Die MWCNTs verhalten sich metallisch, da statistisch gesehen ein Viertel der CNTs immer metallisch ist. Damit ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass in einem MWCNT, das typischerweise aus 10 SWCNTs besteht, metallische Röhren vorkommen, die die elektronische Eigenschaften der gesamten Struktur bestimmen.

Ein weiteres Merkmal der SWCNTs wird bei der Betrachtung der Zustandsdichten sichtbar. Die auftretenden Maxima auf Grund der eindimensionalen Subbänder werden als VAN-HOVE-Singularitäten bezeichnet. Sie konnten an einzelnen Nanoröhren sowie Röhrenbündeln mittels Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen werden.<sup>[28–30]</sup>

### 2.1.2. Ramanspektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren

Die quantisierten Gitterschwingungen – die Phononen – können mit eingestrahlttem Licht inelastisch wechselwirken, wobei das gestreute Licht im Vergleich zum eingestrahltten zu niedrigeren oder höheren Wellenzahlen verschoben wird. Diesen Vorgang bezeichnet man als RAMAN-Streuung. So kann die RAMAN-Spektroskopie mit Hilfe von Wellenzahlenver-

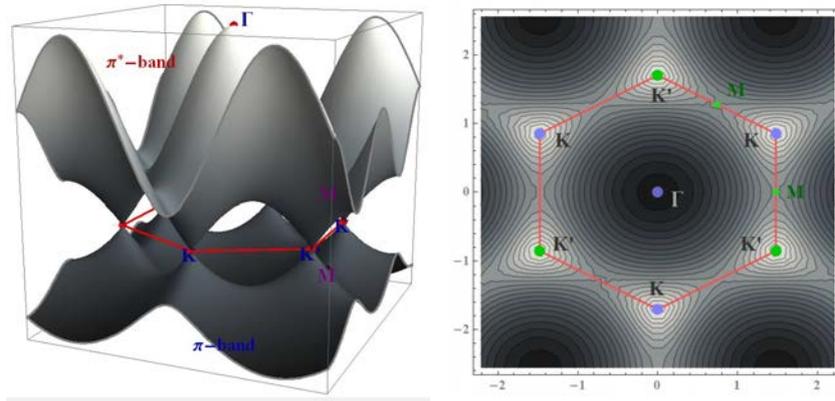


Abbildung 2.3.: Die dreidimensionale (links) und zweidimensionale (rechts) Darstellung der 1. Brillouin-Zone des Graphens.

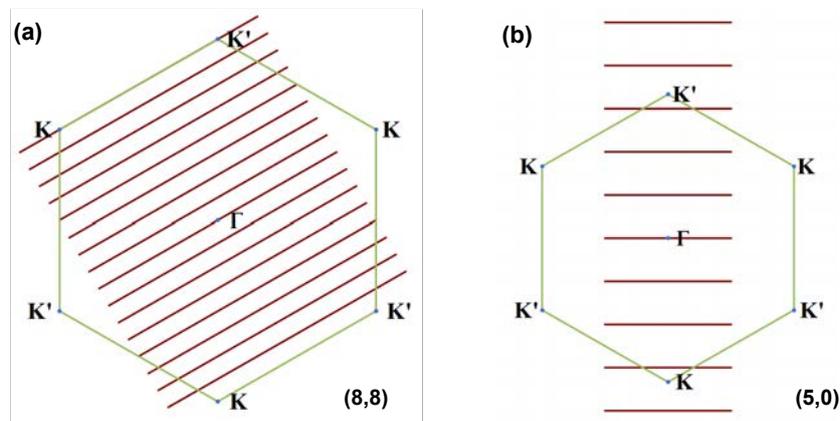


Abbildung 2.4.: Die zweidimensionale Darstellung der 1. Brillouin-Zone des Graphens mit eingezeichneten erlaubten Translationsvektoren für (a) ein (8,8)-*armchair*-SWCNT und (b) ein (5,0)-*zigzag*-SWCNT.

schiebung optische Schwingungsübergänge sichtbar machen. SWCNTs sind aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur besonders RAMANaktiv. Die sogenannte Atmungsschwingung (RBM-Mode, *radial breathing mode*) beschreibt die kollektive radiale Schwingung der Kohlenstoffatome in Phase und ist spezifisch für die SWCNTs. In Abbildung 2.5 ist ein typisches RAMANSpektrum eines SWCNT-Bündels gezeigt, dort ist die RBM-Mode bei  $186\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Die longitudinalen und transversalen Streckerschwingungen werden als G-Mode (*graphitic mode*) bezeichnet und können in Abbildung 2.5 bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Wird wie in diesem Fall die resonante Anregungswellenlänge verwendet, werden die Signale verstärkt und die G-Bande spaltet in  $G^+$ - und  $G^-$ -Bande auf. Der  $G^+$ -Peak ist in Abbildung 2.5 bei  $1593\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, es handelt sich um die longitudinale Streckerschwingung. Der schwächere  $G^-$ -Peak konnte bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden und

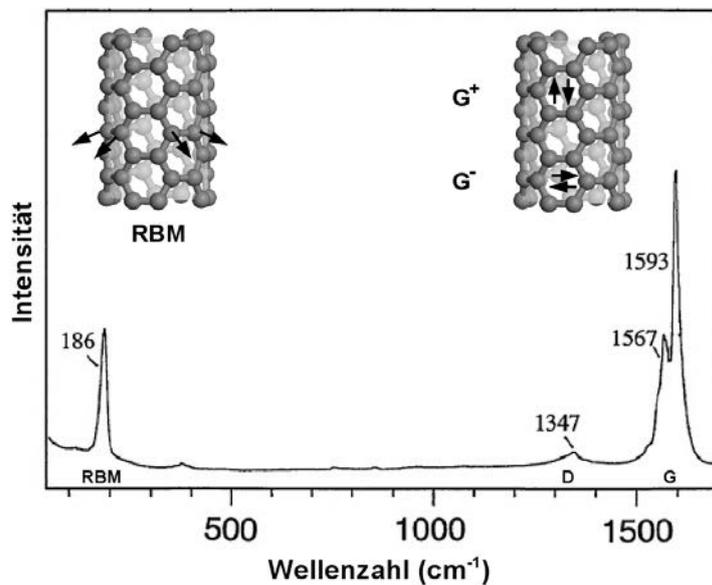


Abbildung 2.5.: Ein typisches RAMAN-Spektrum von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (Durchmesserverteilung  $1.36 \pm 0.20$ ), das durch Laseranregung bei 514.4 nm aufgenommen wurde. Die Abbildung wurde aus „*Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes*“ von Dresselhaus *et al.* adaptiert.<sup>[31]</sup>

wird auf die transversale Streckschwingung zurückgeführt. Die resonante Anregung ist auf Grund der eindimensionalen SWCNT-Struktur und der daraus resultierenden VAN-HOVE-Singularitäten möglich.

Im RAMANSpektrum von MWCNTs sind viele Banden nur sehr schwach ausgeprägt oder treten gar nicht in Erscheinung. Die Abwesenheit der RBM-Bande ist die Folge der großen Durchmesser der MWCNTs im Vergleich zu SWCNTs. Außerdem lassen sich die  $G^+$ - und  $G^-$ -Banden nicht unterscheiden, da sie auf Grund der breiten Durchmesser- und Wandanzahlverteilung der vielen Kohlenstoffröhrenwände zu einem breiten  $G$ -Peak koaleszieren.<sup>[32]</sup> Aus der Betrachtung der  $G$ -Banden der Kohlenstoffallotrope Graphen (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*), MWCNT und SWCNT (halbleitend und metallisch), die in Abbildung 2.6 vergleichend dargestellt sind, wird deutlich, dass durch die  $G$ -Bandenkoaleszenz das Spektrum der MWCNTs stark dem von HOPG ähnelt.

### 2.1.3. Synthese mittels katalytischer Gasphasenabscheidung

Entscheidend für die Anzahl der Wände eines Kohlenstoffnanoröhrchens und für seinen Durchmesser ist die Herstellungsmethode. Der HiPCO (*high-pressure carbon monoxide*) Prozess erlaubt ein gezieltes Wachstum von einwandigen Nanoröhren,<sup>[33]</sup> die Laserablationsmethode bietet präzise Durchmesserkontrolle<sup>[34]</sup> und die chemische Gasphasenabschei-

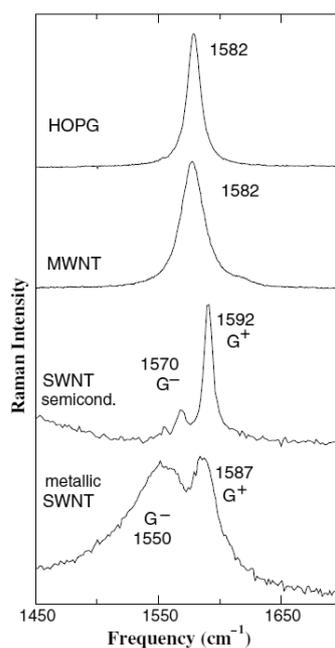


Abbildung 2.6.: RAMAN-Spektren der Kohlenstoffallotrope. <sup>[32]</sup>

dung (CVD, *chemical vapor deposition*) wird zur Massenproduktion von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren verwendet. <sup>[35]</sup> Allerdings konnte bislang die Chiralität der CNTs, welche die elektronische Bandstruktur bestimmt, <sup>[36]</sup> während des Herstellungsprozesses nicht kontrolliert werden. Um die halbleitenden SWCNTs von den metallischen zu trennen wurden postsynthetische Protokolle entwickelt, die auf Wechselwirkung mit oberflächenaktiven Molekülen basieren oder relative Dielektrizitätskonstanten ausnutzen. <sup>[37–41]</sup> Um geordnete CNT-Strukturen auf Substraten zu erzeugen eignet sich die chemische Gasphasenabscheidung besonders gut, da die Substrate (typischerweise Si/SiO<sub>2</sub>) mit dem Katalysator beschichtet und in den CVD-Ofen eingeführt werden können, was z. B. im Falle der Laserablationmethode technisch nicht möglich ist. Als Katalysatoren werden typischerweise die Übergangsmetalle Nickel, Cobalt und Eisen verwendet, die entweder als Metallsalze aus einer Lösung, als metallorganische Verbindungen *via* CVD oder durch thermische Abscheidung auf ein Substrat aufgebracht werden können. <sup>[42–51]</sup> Um daraus aktive Katalysatorkeime zu erzeugen, wird das Substrat thermisch und oft unter Zusatz von reduzierenden Gasen wie Wasserstoff oder Ammoniak behandelt. Als Kohlenstoffquelle werden gasförmige Kohlenwasserstoffverbindungen wie z.B. Acetylen oder auch Kohlenstoffmonoxid eingesetzt, die sich bei Temperaturen im Bereich von etwa 500-1000 °C an einer Seite des Katalysators zersetzen, zur anderen Seite diffundieren und dort als Nanoröhren ausgeschieden werden. Die Diffusion von Kohlenstoff innerhalb des Metalls kann durch den Konzentrationsgradienten begründet werden. <sup>[52–54]</sup> Bei CNT-Synthesen, die bei tiefen

Temperaturen durchgeführt werden, wird die Kohlenstoffdiffusion auf der Katalysatoroberfläche vermutet.<sup>[55,56]</sup> In Abbildung 2.7 ist der beschriebene Wachstumsmechanismus schematisch dargestellt, wobei zwei Typen unterschieden werden. Tritt der Katalysatorkeim nur schwach mit dem Substrat<sup>[57]</sup> in Wechselwirkung oder sind die Kohlenstoffatome in hohen Konzentrationen vorhanden,<sup>[53]</sup> findet man das Metallpartikel nach der Synthese in der Spitze des Kohlenstoffröhrchens wieder. Es handelt sich um den *Tip-Growth*-Mechanismus. Das Gegenteil ist der *Base-Growth*-Mechanismus, wobei der Katalysator auf dem Substrat verbleibt und das Nanoröhrchen aus dem Metallkeim heraus wächst. Die Literatur zeigt deutlich, dass die Zusammensetzung sowie die Größe des Katalysators

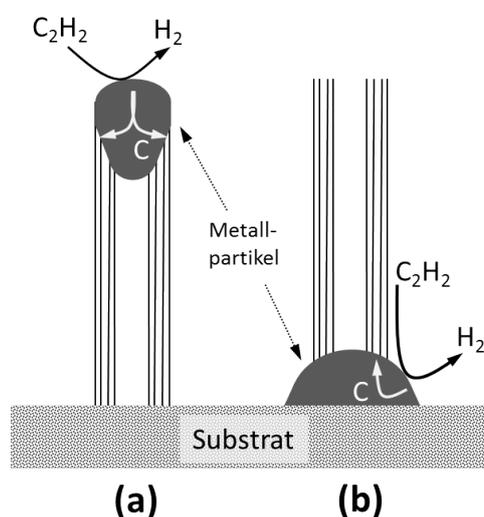


Abbildung 2.7.: (a) *Tip-Growth*- und (b) *Base-Growth*-Mechanismus.

eine entscheidende Rolle für das CNT-Wachstum spielt. Das Metall muss die Zersetzung der jeweiligen kohlenstoffhaltigen Spezies katalysieren, die Kohlenstoffatomdiffusion erlauben und es sollte strukturierbar sein, da die Größe der Keime den CNT-Durchmesser bestimmen können.<sup>[58,59]</sup> Besonders gut eignen sich dafür die Übergangsmetalle Cobalt, Nickel und Eisen sowie deren Legierungen. Die Erklärung für die katalytische Aktivität lässt sich in der Orbitalstruktur der Übergangsmetalle finden, denn sie verfügen über unbesetzte *d*-Orbitale und können somit mit dem Adsorbat ( $C_2H_2$ , CO) wechselwirken.<sup>[60]</sup> Dabei findet die Chemisorption mit anschließender Bindungsdissoziation im adsorbierten Molekül statt.

## 2.2. Beschichtungsmaterial

### 2.2.1. Metalloxide

Titandioxid und Zinkoxid sind n-Halbleiter mit einer Festkörperbandlücke von jeweils 3.3 eV<sup>[61]</sup> bzw. 3.2 eV,<sup>[62]</sup> damit sind sie im sichtbaren Wellenlängenbereich transparent und zeigen im UV-Bereich Absorption. Beide Materialien werden im Bereich der Optoelektronik eingesetzt und können oft gegeneinander ersetzt oder kombiniert werden.<sup>[63–65]</sup> In Tabelle 2.1 sind ausgewählte Materialeigenschaften von ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Einkristallen in bevorzugter Kristallstruktur vergleichend zusammengestellt. Daraus wird deutlich, dass die Elektronenmobilität den größten Unterschied darstellt. Zinkoxid weist einen zehnfachen Wert im Vergleich zu Titandioxid auf. Nichtsdestotrotz wird TiO<sub>2</sub> bei Anwendungen wie farbstoffsensibilisierte Solarzellen, wo es die Rolle der Lochsperrschicht übernimmt, bevorzugt eingesetzt. Das liegt daran, dass das TiO<sub>2</sub> über höhere chemische Stabilität als ZnO verfügt, die für die Farbstoffadsorption notwendig ist.<sup>[74]</sup> Andererseits zeigt ZnO höhere Flexibilität in der Herstellung und damit eine große Formenvielfalt.<sup>[75–78]</sup> Für Zinkoxid sind Methoden wie Sol-Gel-Prozess, elektrochemische Abscheidung und Gasphasenprozesse bekannt.<sup>[78–81]</sup> Außerdem kann der Sol-Gel-Prozess durch die Wahl der Bedingungen<sup>[82,83]</sup> oder durch gezielten Einsatz von Liganden,<sup>[84]</sup> so gesteuert werden, dass sich nahezu monodisperse nanometergroße Kristalle bilden. Das Titandioxid wird durch Hydrolyse metallorganischer<sup>[85–87]</sup> oder organometallischer Komponenten hergestellt,<sup>[88]</sup> die hochreaktiv sind, damit wird die Größen- und Formkontrolle erschwert. Es wurden Arbeiten veröffentlicht, die zeigen, dass die Zugabe langkettiger organischer Liganden die Stabilisierung kleiner Partikel bewirkt.<sup>[89]</sup> Auch elongierte Partikel konnten so erzeugt werden.<sup>[90]</sup> Besonders einfach lassen sich TiO<sub>2</sub>-Schichten durch Ausfällen des Produktes

Tabelle 2.1.: Ausgewählte Materialeigenschaften von einkristallinem ZnO und TiO<sub>2</sub>. ( $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$  kg)

Eigenschaften	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Referenz
Kristallstruktur	Wurtzit	Anatas	
Gitterkonstante, $a$	3.25 Å	3.78 Å	[66,67]
Gitterkonstante, $c$	5.12 Å	9.51 Å	[66,67]
Dichte	5.60 g cm <sup>-3</sup>	3.73 g cm <sup>-3</sup>	[68]
Optische Bandlücke	3.3 eV	3.2 eV	[61,62]
Elektrochemisches Potential	-0.4 V vs. SCE	-0.5 V vs. SCE	[69,70]
effektive Masse des Elektrons	0.24-0.30 $m_e$	1.0 $m_e$	[62,71,72]
effektive Masse des Lochs	0.45-0.6 $m_e$	0.8 $m_e$	[71,72]
Elektronenmobilität	200 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	4 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[62,73]

aus der Reaktionslösung nach Hydrolyse<sup>[88,91]</sup> oder durch die elektrochemische Oxidation eines thermisch abgeschiedenen Films herstellen.<sup>[92,93]</sup>

Zinkoxid wurde in dieser Arbeit in Form von Nanokristallen dargestellt und verwendet, darum soll an dieser Stelle die Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften mit der Nanopartikelgröße kurz erläutert werden. Dieses Verhalten wird einerseits auf das erhöhte Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zurückgeführt, andererseits kommen Quanteneffekte zum Tragen, wenn der Partikeldurchmesser die Größe des BOHR-Exziton-Radius unterschreitet. Letzteres wird im Fall von Halbleitern als Größenquantisierungseffekt bezeichnet und beschreibt die Änderung der Bandlücke mit der Größe des Partikels, was sich zum Beispiel im Absorptions- und Emissionsverhalten bemerkbar macht. Der BOHR-Radius eines Wasserstoffatoms im Vakuum  $a_0$  ist wie folgt definiert.

$$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{q^2m_e} = 0.53\text{\AA} \quad (2.3)$$

$\hbar$  ist die PLANCK'sche Konstante geteilt durch  $2\pi$ ,  $\epsilon_0$  ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Die elektrische Ladung wird als  $q$  bezeichnet und die Ruhemasse des Elektrons als  $m_e$ . Aus Gleichung 2.3 kann der Ausdruck für den BOHR-Exziton-Radius  $a^*$  mit der effektiven Masse  $m^*$  und der Dielektrizitätskonstanten des Kristalls  $\epsilon$  abgeleitet werden.<sup>[94]</sup>

$$a^* = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0\epsilon}{q^2m^*m_e} = \frac{\epsilon}{m^*/m_e}a_0 \quad (2.4)$$

Dieser Ansatz ist als Effektive-Masse-Näherung bekannt. Unter Verwendung von  $\epsilon = 3.7$  und der effektiven Masse von  $0.3 m_e$  wird nach Gleichung 2.4  $a^*=6.5$  nm für Zinkoxid erhalten. Für  $\text{TiO}_2$  ergibt Gleichung 2.4 mit  $\epsilon_\infty = 6.25$  und  $m^* = 1.0 m_e$  einen BOHR-Exziton-Radius von 3.3 nm. Für die ZnO-Nanopartikel mit einem Durchmesser kleiner als 4-5 nm und somit kleiner  $a^*$  wurde eine Erhöhung der Bandlückenenergie experimentell beobachtet.<sup>[83,95]</sup> Um vergleichbare Effekte bei  $\text{TiO}_2$  beobachten zu können, müssen Kristalle mit einem Durchmesser von höchstens 2-3 nm spektroskopisch untersucht werden. Für solche Messungen an kleinen Partikeln bedarf es monodisperser Proben, denn eine breite Größenverteilung der Partikel führt zur Verbreiterung der Banden in den Absorptions- und Emissionsspektren. Die Herstellung solcher Proben ist für  $\text{TiO}_2$  nicht trivial.<sup>[96]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden beide Materialien einzeln und in Kombination verwendet, um die Kohlenstoffnanoröhren zu beschichten. Die Wahl von  $\text{TiO}_2$  und ZnO bietet die Möglichkeit unterschiedliche Beschichtungsmethoden zu untersuchen. ZnO kann

in Form von Nanopartikel dargestellt werden,<sup>[81]</sup> TiO<sub>2</sub> lässt sich dagegen sehr einfach als eine homogene Schicht abscheiden. Beide Synthesen finden in Lösung statt, so dass sich die CNTs in diesen Synthesen als Suspension integrieren lassen.

### 2.2.2. Kolloidsynthese

In der vorliegenden Arbeit wurden die CNTs in die kolloidale Synthese der Zinkoxid-Nanopartikel integriert, um Kompositmaterialien zu generieren. Die kolloidale Synthese ist eine sogenannte „nasschemische“ Methode, die es erlaubt bei geschickter Wahl der Parameter nanometergroße Kristalle mit enger Größenverteilung in Lösung herzustellen. Die Kolloide werden dabei entweder durch organische Liganden oder über Ladungen stabilisiert.<sup>[8,97–101]</sup> Der Syntheseverlauf kann generell als Zweistufenprozess beschrieben werden. Bei der ersten Stufe handelt es sich um die Nukleation, wobei das Zusammenlagern der molekularen Vorstufen zu Keimen durch Übersättigung der Lösung stattfindet. Experimentell wird dieser Vorgang bei der ZnO-Herstellung durch Energiezufuhr sowie pH-Wertänderung initiiert. Die thermodynamische Beschreibung der Keimbildung basiert auf der klassischen Beschreibung der Kristallisation, wobei die Nukleation spontan aus einer übersättigten Lösung unter Niederschlagbildung stattfindet. Damit die Nukleation thermodynamisch erlaubt ist, muss die freie Enthalpie  $G$  des Systems abnehmen. Die mit der Nukleation verbundene Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  beinhaltet folgende Beiträge: die freie Enthalpie der Bildung eines neuen Volumens und die freie Enthalpie der Entstehung einer neuen Phasengrenze. Unter der Annahme der Kugelform der Keime mit dem Radius  $r$  wird die Änderung der freien Enthalpie des Systems wie folgt formuliert.

$$\Delta G = -\frac{4}{V}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad (2.5)$$

Der linke Term in Gleichung 2.5 setzt sich aus dem Verhältnis des Keimvolumens  $\frac{4}{3}\pi r^3$  zum molaren Volumen der Kristallphase  $V$  und der Änderung des chemischen Potentials bei dem Übergang der Vorstufen aus der gelösten in die kristalline Phase zusammen. Die Potentialänderung kann als  $-k_B T \ln(S)$  mit Sättigungsverhältnis  $S = \frac{c}{c_s}$  formuliert werden. Dabei beschreibt die Sättigungskonzentration  $c_s$  die konstante Gleichgewichtskonzentration der Vorstufen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche in Analogie zum konstanten Sättigungsdruck an der Flüssig-Gasförmig-Grenzfläche.  $c$  stellt die Vorstufenkonzentration in Lösung dar. Das chemische Potenzial der Vorstufen in Lösung ist höher als in der Kristallphase und daher trägt die Volumenbildung negativ zur freien Enthalpieänderung bei. Die freie Oberflächenenergie  $\gamma$  der neu ausgebildeten Grenzfläche  $4\pi r^2$  trägt dagegen

positiv im rechten Term der Gleichung 2.5 bei. Wird  $\Delta G$  als Funktion des Radius  $r$  für

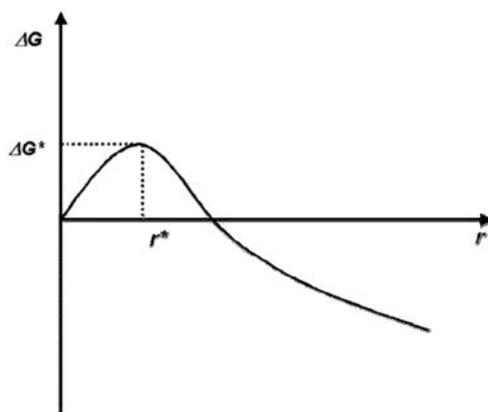


Abbildung 2.8.: Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  als Funktion des Keimradius  $r$ . Abgedruckt mit Genehmigung von Burda *et al.*<sup>[102]</sup> Copyright (2005) American Chemical Society.

ein Sättigungsverhältnis größer 1 betrachtet, überwiegt bei kleineren Radien der positive Oberflächenterm (viel Oberfläche im Vergleich zum Volumen), die Keime sind nicht stabil und lösen sich auf. Anschließend durchläuft die Funktion ein Maximum, das als kritischer Radius  $r^*$  bezeichnet wird. Bei  $r > r^*$  überwiegt der negative Volumenterm der Funktion und  $\Delta G$  nimmt ab, somit sind die Keime stabil und können wachsen. Der kritische Radius wird erhalten, indem die erste Ableitung von  $\Delta G$  nach  $r$  gleich Null gesetzt wird. Somit ergibt sich für  $r^*$

$$r^* = \frac{2V\gamma}{k_B T \ln(S)}. \quad (2.6)$$

Der  $\Delta G$ -Wert, der sich für  $r^*$  ergibt, ist die Aktivierungsenergie für die Nukleation. Aus Gleichung 2.6 wird die Abhängigkeit des kritischen Radius von dem Sättigungsverhältnis deutlich, was Konsequenzen für die Reaktionsführung hat. Je höher die Vorstufenkonzentration in Lösung und somit das Sättigungsverhältnis wird, desto niedriger wird der kritische Radius, was sich seinerseits auf die Größenverteilung der entstehenden Nanopartikel auswirkt. Bei einer hohen Vorstufenkonzentration und somit einem niedrigen kritischen Radius findet das Wachstum aller Partikel statt, wobei die kleinen Partikel schneller wachsen als die größeren, was in einer engen Größenverteilung resultiert. Ist die Vorstufenkonzentration niedrig oder wird im Verlauf der Reaktion durch Verbrauch erniedrigt, so ergibt sich ein zunehmend höherer kritischer Radius. Dabei werden die großen Partikel weiter wachsen und die kleinen werden sich zu Gunsten der größeren

auffösen. Dieser Vorgang wird als OSTWALD-Reifung bezeichnet. Wird die Gleichung 2.6 nach  $S$  umgestellt und  $S = \frac{c}{c_s}$  berücksichtigt, so kann der dargelegte Mechanismus in der GIBBS-THOMPSON-Gleichung zusammengefasst werden:

$$c = c_s \exp\left(\frac{2V\gamma}{rk_B T}\right). \quad (2.7)$$

LaMer und Dinegar haben gezeigt, dass durch die strikte zeitliche Trennung von Nukleation und Wachstum eine sehr enge Größenverteilung der NP erreicht werden kann.<sup>[103]</sup> Diese Trennung kann beispielsweise durch Temperaturniedrigung sofort nach Reaktionsbeginn erreicht werden.

Wird die Nanopartikelsynthese während langer Reaktionszeit oder bei hohen Vorstufenkonzentrationen und somit hohen Kristallitkonzentrationen untersucht, reicht die Betrachtung der OSTWALD-Reifung allein nicht mehr aus. Lange Reaktionszeiten sowie hohe Partikelkonzentration erhöhen die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Partikel sich treffen und unter günstigen Bedingungen zu einem Partikel verwachsen. Die Bedingung zur Koaleszenz ist die „richtige“ Orientierung der einzelnen Partikel zu einander, so dass eine gemeinsame Facette ausgebildet werden kann.<sup>[104]</sup> Es handelt sich um sogenannte *orientierte Anlagerung*.<sup>[105]</sup> Die theoretische Beschreibung des Mechanismus basiert auf der „molekülähnlichen“ Betrachtung der Partikel. Das Zusammenstoßen der NP in der Lösung wird einerseits durch das mechanische Rühren der Lösung und andererseits durch die BROWN'sche Molekularbewegung gewährleistet. Da NP viel größer und schwerer sind als Moleküle, bewegen sie sich langsamer, so dass nach dem Zusammenstoß die Partikel erst einmal auf Grund von VAN-DER-WAALS-Kräften miteinander wechselwirken und sich in eine günstige Position zueinander bringen können. Nachdem zwei Partikel eine gemeinsame Facette ausgebildet haben, findet die Rekristallisation statt, die durch die Minimierung der Oberflächenenergie angetrieben wird. Als Folge entsteht ein einheitliches Gebilde. Die orientierte Anlagerung kann durch die Vorstufenkonzentration oder die Reaktionsdauer gesteuert werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der geschickten Wahl der Liganden, die bestimmte Partikelfacetten blockieren und somit anisotropes Wachstum erzwingen können. Die orientierte Anlagerung findet oft gleichzeitig mit der OSTWALD-Reifung statt. Die beiden Prozesse können nur unter der gezielten Anpassung der Reaktionsbedingungen an das jeweilige System selektiv unterdrückt werden.

## 2.3. Anwendung der Nanomaterialien

### 2.3.1. Kohlenstoffnanoröhren in Feldeffekttransistoren

Die moderne Schaltungstechnik basiert weitestgehend auf einem Halbleitermaterial – Silicium. Seit der Demonstration des ersten Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (*metal oxide semiconductor field-effect transistor*, MOSFET) im Jahre 1960<sup>[106]</sup> hat sich diese Form des Transistors in integrierten Schaltkreisen durchgesetzt. Die fortschreitende Entwicklung auf dem Gebiet der logischen Schaltung führte zu Miniaturisierung der MOSFETs zu Gunsten der Kompaktheit und Leistung, was das heutige Informationszeitalter überhaupt erst möglich machte. Als Folge dieser Entwicklung wird in absehbarer Zeit die physikalische Grenze der siliciumbasierten Technologie erreicht werden, so dass keine weitere Verkleinerung der Bauteile mehr möglich sein wird. Die Alternative sollen atomar definierte Kohlenstoffmodifikationen – Graphen und Kohlenstoffnanoröhren – bieten. Wie in Kapitel 2.1.1 ausführlich dargelegt, stellen die Kohlenstoffnanoröhren aufgerolltes Graphen, das aus einer  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffmonolage besteht, dar. Auf Grund ihrer eindimensionalen Struktur, welche die Bewegung der Ladungsträger ausschließlich entlang der Röhrenachse, sowie der daraus resultierenden VAN-HOVE- Singularitäten, konnte nahezu ballistischer<sup>1</sup> Transport sowie enorme Ladungsträgerdichten von  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> vorhergesagt<sup>[107]</sup> und nachgewiesen<sup>[108–111]</sup> werden. Der erste CNT-basierte Transistor wurde 1998 von einer Gruppe der Technischen Universität Delft und von Mitarbeitern des IBM Thomas J. Watson Forschungszentrums unabhängig voneinander vorgestellt.<sup>[112,113]</sup> Seither wurden umfassende Arbeiten zur Herstellung und Charakterisierung der CNT-FETs veröffentlicht,<sup>[36,114–118]</sup> die das Potenzial der kohlenstoffbasierten Elektronik belegen.

#### Funktionsprinzip eines CNT-Feldeffekttransistors

Ein CNT-basierter Feldeffekttransistor kann als eine Abwandlung des MOSFETs beschrieben werden. Der entscheidende Unterschied besteht darin, dass der Siliciumkanal durch ein einzelnes halbleitendes Kohlenstoffnanoröhrchen im CNT-FET ersetzt wird. Der CNT-Kanal ist genauso wie der Silicium-Kanal im MOSFET durch Quelle (*source*, S) und Senke (*drain*, D) kontaktiert und durch eine Oxidschicht vom Gatter (*gate*, G) getrennt. Zwischen Quelle und Senke wird ein Potential angelegt, wobei die Durchlässigkeit des Kanals für die jeweiligen Ladungsträger durch das Gatter-Potenzial gesteuert wird. Üblicherweise kann keine Ladung durch den Kanal fließen, wenn keine Ladung am Gatter erzeugt wird. Wenn im Falle eines p-leitenden Transistors eine negative Spannung am Gatter  $V_{GS}$

---

<sup>1</sup>ohne Streuung

angelegt wird und sie eine bestimmte Schwellenspannung übersteigt, fließt ein Löcherstrom durch den Kanal. Analog dazu fließt im n-leitenden Transistor ein Elektronenstrom durch den Kanal, wenn eine positive Spannung am Gatter  $V_{GS}$  erzeugt wird und sie einen Schwellenwert übersteigt.

Die Kohlenstoffnanoröhren sind dank ihres eindimensionalen Charakters besonders für die integrierten Schaltkreise interessant und eröffnen die Möglichkeit des ballistischen Ladungstransports. Der Leitwert  $G$  eines solchen beidseitig kontaktierten eindimensionalen Systems ist durch die LANDAUER-Gleichung gegeben.

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_i^N T_i \quad (2.8)$$

Der Leitwert ist das Produkt des Leitwertquantums  $\frac{2e^2}{h}$  und der Transmissionswahrscheinlichkeit der einzelnen Subbänder  $T_i$ . Wird es angenommen, dass keine Streuung in der Kohlenstoffröhre stattfindet, d. h.  $T_i = 1$ , ergibt sich unter Berücksichtigung der zweifachen Orbitalentartung<sup>2</sup>  $N = 2$  der Leitwert  $G = \frac{4e^2}{h}$  für den ballistischen Transport in einem Kohlenstoffnanoröhrchen. Der nahezu ideale Leitwert wurde 2002 unabhängig voneinander von Berger *et al.* und von Poncharal *et al.* für einen MWCNT-FET<sup>[109,110]</sup> und 2003 von Javey *et al.* für einen SWCNT-FET<sup>[111]</sup> berichtet. Zuvor publizierte Arbeiten zu CNT-FETs zeigten Leitwerte bis zu  $\frac{2e^2}{h}$ , was der Hälfte des theoretischen Wertes entspricht. Die Abweichung vom idealen Verhalten lässt sich weitgehend durch die Entstehung der SCHOTTKY-Barriere (SB) an der Nanoröhren-Metallkontakt-Grenzfläche erklären.

Die SCHOTTKY-Barriere kann durch das Angleichen der Fermi-Niveaus von Nanoröhren und Metallen, die miteinander in Kontakt gebracht wurden, erklärt werden. Dabei kommt es zur Verbiegung des Valenz- und Leitungsbandes im CNT, die letztendlich die Höhe der SB bestimmt. Da es sich bei den SWCNTs in den meisten Fällen um intrinsische Halbleiter handelt, muss die SCHOTTKY-Barrierenhöhe (SBH) für Elektronen sowie für die Löcher beachtet werden. Unter idealen Bedingungen kann die SBH für Elektronen  $\phi_{SB,n}$  und für Löcher  $\phi_{SB,p}$  unter Berücksichtigung der Austrittsarbeiten des Metalls  $\phi_m$  und des CNT  $\phi_{CNT}$  und dessen Bandlückengröße  $E_G$ , wie folgt, berechnet werden:

$$\phi_{SB,n} = \phi_m - \phi_{CNT} + \frac{E_G}{2} \quad (2.9)$$

<sup>2</sup>Die zweifache Entartung leitet sich aus der graphitischen Bänderstruktur ab und berücksichtigt das Zusammentreffen zweier Subbänder im Fermipunkt  $E_F$ . Zur näheren Erläuterung siehe Kapitel 2.1

$$\phi_{SB,p} = \phi_{CNT} + \frac{E_G}{2} - \phi_m \quad (2.10)$$

Die Wahl des CNT-Durchmessers sowie der Metallkontakte bestimmt den CNT-FET-Typ. Ein CNT-FET kann somit vom p-, n-Typ oder ambipolar sein. Der ambipolare Transistor ist die Kombination des p- und n-Typs. In Abhängigkeit von der Gatterspannung sind Löcher oder Elektronen die Majoritätsladungsträger im CNT-Kanal. Eine Möglichkeit einen ambipolaren Transistor herzustellen ist ein Metall zu verwenden, dessen Austrittsarbeit jener des CNT entspricht. Somit besitzt ein ambipolarer Transistor eine Barriere für Elektronen und Löcher. Wird allerdings eine negative Gatterspannung angelegt, verschieben sich die Bänder des CNT in Richtung des Vakuumniveaus. Dabei bleibt die Größe der Bandlücke erhalten. Folglich nimmt die Breite der SB für Elektronen zu und verhindert deren Durchtritt. Die Löcherleitfähigkeit wird dagegen begünstigt. Im Falle der positiven Gatterspannung wird der Löchertransport verhindert und somit leiten die Elektronen. Es ist wichtig zu beachten, dass die Gatterspannung nicht die Höhe der SCHOTTKY-Barriere, sondern ihre Breite ändert. Es sind zwei Mechanismen für den SB-Durchtritt in den CNT-FET bekannt: die thermionische Emission und die Tunnelinjektion. Die thermionische Emission dominiert bei Temperaturen über 25 K, darunter wird ausschließlich Tunnelinjektion beobachtet.<sup>[119]</sup> Die thermionische Stromstärke hängt nur von der Höhe der SB ab. Die Ladungsträger benötigen ausreichend thermische Energie, um die Barriere zu überwinden, somit ist der thermionische Transport bei tiefen Temperaturen nicht möglich. Die Tunnelstromstärke wird dagegen durch die Breite der SB bestimmt, bei ausreichend dünnen Barrieren kann der Tunnelstrom auch bei höheren Temperaturen dominieren. Der Tunneleffekt ist ein quantenmechanisches Phänomen. Auf Grund des Wellencharakters haben die Ladungsträger eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Barriere und können durch ausreichend schmale Barrieren tunneln.

Ein p-Transistor lässt sich unter der Verwendung von Palladium ( $\phi=5.0$  eV) und ein n-Transistor mit Aluminium ( $\phi=4.2$  eV) als Kontakt erzeugen. Allerdings wirkt sich die Austrittsarbeit des Metalls auf die Höhe der SCHOTTKY-Barriere schwächer aus, als es die theoretische Beschreibung vorhersagt. Das Phänomen wird als *Fermi-Niveau-Pinning* bezeichnet und wird im Allgemeinen auf die Grenzflächenzustände, die sich in der Bandlücke des Halbleiters befinden, zurückgeführt. Als Ursachen für diese Grenzflächenzustände wurden bislang Oberflächenzustände,<sup>[120]</sup> metallinduzierte Bandlückenzustände (*metal induced gap states*, MIGS),<sup>[121–123]</sup> Zustände, die von den Defekten herrühren,<sup>[124–126]</sup> und durch die Fehlordnung induzierte Bandlückenzustände (*disorder induced gap states*, DIGS)<sup>[127]</sup>

angeführt. Unabhängig davon, was die eigentlich Ursache ist, besteht die Gemeinsamkeit dieser Modelle in der Annahme, dass die Verteilung der Bandlückenzustände allein vom Halbleiter abhängt. Nachdem das Metall und das CNT in Kontakt gebracht wurden, wird das Ladungsneutralitätsniveau (*charge neutrality level*, CNL) eingeführt,<sup>[128]</sup> welches das um die Oberflächenladungen modifizierte Fermi-Niveau darstellt. In diesem Konzept bestimmt das CNL an Stelle des Fermi-Niveaus die Höhe der SCHOTTKY-Barriere. Zwar können diese Modelle den schwachen Einfluss der Metallaustrittsarbeit auf die Höhe der SCHOTTKY-Barriere erklären, scheitern aber bei weiteren experimentell beobachteten Effekten. Die Abhängigkeit der SCHOTTKY-Barriere von der Struktur der einkristallinen Metall-Halbleiter-Grenzflächen<sup>[129]</sup> sowie die SB-Höheninhomogenität an polykristallinen Metall-Halbleiter-Grenzflächen<sup>[130,131]</sup> wurden beschrieben.

Die Theorie, die von R. T. Tung im Jahr 2000 vorgestellt wurde, stellte den Zusammenhang zwischen dem Grenzflächendipol und der Bindungspolarisierung an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche her.<sup>[132]</sup> Somit konnten die durch den Metall-Halbleiter-Kontakt induzierten Veränderungen an der Grenzfläche bei der SB-Höhenbestimmung berücksichtigt werden. Die theoretischen Werte wurden erfolgreich mit experimentellen Beobachtungen korreliert.<sup>[132]</sup> Unter Berücksichtigung der Dipol-Theorie von Tung wurde eine Reihe der SB-Höhen in unterschiedlichen CNT-FETs berechnet und mit experimentellen Daten verglichen<sup>[133]</sup>. Die Berechnungen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen SB-Höhen.

Die Modifikation des Kanals kann auch durch Dotierung des CNT-Kanals erreicht werden.<sup>[134]</sup>

### 2.3.2. Kohlenstoffnanoröhren als elektrochemische Elektrode

Die hohe Leitfähigkeit sowie mechanische und chemische Stabilität der Kohlenstoffnanoröhren sind Eigenschaften, die sie zu potentiellen hochleistungsfähigen elektrochemischen Elektroden für analytische Anwendungen<sup>[135]</sup> beispielsweise als Biosensoren<sup>[136,137]</sup> machen. Die Kosten für platinbasierte Elektroden können durch vollständigen Ersatz oder Zusatz von CNTs in Zukunft gesenkt werden. Projekte, die sich mit anwendungsorientierter Entwicklung kohlenstoffbasierter Elektroden befassen, werden vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie besonders gefördert.<sup>[138]</sup> Die erste CNT-basierte Elektrode wurde 1996 von Britto *et al.* beschrieben.<sup>[139]</sup> Sie haben CNTs in Bromoform dispergiert und damit ein Glasrohr befüllt. Daran anschließende Publikationen beschreiben stets die Herstellung einer CNT-haltigen Paste oder Suspension, die zur Beschichtung eines Substrats verwendet wird.<sup>[140–143]</sup> Um die gesamte Oberfläche der CNTs ausnutzen zu können,

müssen allerdings die Kohlenstoffnanoröhren dreidimensional angeordnet werden. Die Anordnung kann durch die Wahl des geeigneten Substrats sowie des Katalysators während der CNT-Herstellung *via* CVD definiert werden. Diese Methoden sowie die Wachstumsmechanismen sind in Abschnitt 2.1.3 ausführlich vorgestellt. Die Kontaktierung der CNTs kann gewährleistet werden, indem die Synthese direkt auf einem leitfähigen Substrat durchgeführt wird.<sup>[144]</sup> Da die Substratauswahl für die Synthese durch hohe Reaktionstemperaturen einschränkt ist (vgl. Abschnitt 2.1.3), wurden postsynthetische Methoden für den CNT-Transfer von einem nichtleitfähigen auf ein leitfähiges Substrat entwickelt.<sup>[145,146]</sup>

Die Untersuchung der elektrokatalytischen Eigenschaften solcher Elektroden erfolgt üblicherweise anhand bekannter und gut charakterisierter Reaktionen. Besonders weit verbreitet ist die Redoxreaktion des  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Paares, die in einer cyclovoltammetrischen Messung analysiert wird.<sup>[144,147,148]</sup> Besonders oft kommt Kaliumcyanoferrat(II) als Ionenquelle zum Einsatz.

Auf Grund des Katalysatoreinsatzes in der CNT-Herstellung werden oft Metallverunreinigungen im Röhrchen oder an dessen Enden beobachtet (vgl. Abschnitt 2.1.3). Da metallische Partikel eine katalytische Aktivität bei bestimmten elektrochemischen Reaktionen (z.B. Hydrazinoxidation oder Wasserstoffperoxidreduktion) zeigen können,<sup>[149,150]</sup> ergibt sich die Notwendigkeit der genauen Analyse der Elektroden vor und nach den Reinigungsschritten. Die CNTs werden in Fällen hoher katalytischer Aktivität der Metallpartikel lediglich als elektrische Leiter betrachtet.<sup>[151,152]</sup>

Werden metallische Verunreinigungen in der CNT-Elektrode ausgeschlossen, bleibt die Frage zu klären, wie die elektrochemische Aktivität der Kohlenstoffstrukturen zustande kommt. Eine weit verbreitete Meinung ist, dass die Defekte in den Wänden und an den Enden der Röhrchen für die Elektronenübertragung verantwortlich sind.<sup>[153,154]</sup> Der Grund dafür ist die Annahme, dass die CNTs sich analog zum HOPG verhalten.<sup>[155,156]</sup> Die Experimente, die von Pumera *et al.* publiziert wurden, zeigen beispielhaft eine Zunahme des Elektronentransfers nach elektrochemischer Oxidation einer MWCNT-Elektrode.<sup>[157]</sup> Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) konnten die entstandenen Defekte sichtbar gemacht werden. Zusätzlich wurde die Zunahme sauerstoffhaltiger Funktionalitäten mittels hochaufgelöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) demonstriert. Nichtsdestotrotz wurde bislang kein Beweis für absolute Inertheit der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten CNT-Oberfläche erbracht.

### 2.3.3. Kohlenstoffnanoröhren auf dem Gebiet der regenerativen Energie

Die bislang erlangten Kenntnisse über die Herstellungsmethoden und die vielfältigen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren sowie deren Untersuchung in Substitution von herkömmlichen Werkstoffen offenbaren deren Potential als elektronische Bauteile, wobei maßgeschneiderte Lösungen möglich erscheinen. Es können einzelne Röhren (siehe Kapitel 2.3.1) sowie Netzwerke und dreidimensionale Anordnungen (siehe Kapitel 2.3.2) hergestellt und gehandhabt werden. Über die Herstellung zahlreicher Kompositmaterialien mit Polymeren sowie halbleitenden und metallischen Nanostrukturen wurde in zahlreichen Publikationen und Übersichtsartikeln berichtet.<sup>[10,15–17,158]</sup>

Eine wichtige zukunftsorientierte Anwendung finden die Kohlenstoffnanostrukturen im Energiesektor. Die Frage nach Energiegewinnung, Energiespeicherung und Energieeinsparung verliert nicht an Aktualität. Die Energiegewinnung ist eng mit dem Begriff *erneuerbar* verknüpft. Das bedeutet, dass die Entwicklung neuer Materialien sich stark auf die Steigerung der Effizienzen in der Photovoltaik, Solarthermie, Wind- und Wasserenergiegewinnung konzentriert. In polymerbasierten Solarzellen können die CNTs die Rolle des Lichtabsorbers sowie des Percolationspfades für die getrennten Ladungen übernehmen. Die Integration der CNTs in die aktive Schicht bestehend aus PVV (Poly(*p*-phenylenvinyl)) oder P3HT (Poly-3-hexylthiophen) wurde von Ago *et al.* 1999 und Kumakis *et al.* 2002 demonstriert, wobei sie innerhalb der Zelle als Netzwerk verteilt waren.<sup>[159,160]</sup> Von der Kamat-Gruppe erschienen 2007 und 2008 Arbeiten zum Einsatz der Nanoröhren in farbstoffsensibilisierten Solarzellen auf Elektrolytbasis.<sup>[161,162]</sup> Sie wurden mit Titandioxidpaste vermischt, die als Lochsperrschicht sowie als Träger für den Absorber dient. Damit sollte die Leitfähigkeit des TiO<sub>2</sub>-Films und somit die Effizienz verbessert werden. Der positive Beitrag des CNT-Zusatzes konnte anhand der Quantenausbeute quantifiziert werden.

Die Weiterentwicklung der Kohlenstoffnanoröhren für den Einsatz in Solarzellen ist in Analogie zum vorangehenden Abschnitt in Form von dreidimensional angeordneten Strukturen möglich. Hier gelten die gleichen Überlegungen wie für die elektrochemischen Elektroden (Abschnitt 2.3.2). Für die Anwendung in Solarzellen werden zusätzliche Anforderungen an die 3D-Elektroden gestellt, denn im idealen Fall sollen Anode sowie die Kathode transparent für das einfallende Licht sein. Damit ist die Auswahl der Substrate stark eingeschränkt. Indiumzinnoxid (ITO, *indium tin oxide*) sowie fluordotiertes Zinnoxid (FTO, *fluorine-doped tin oxide*) werden großtechnisch hergestellt und vielfach für die organischen sowie farbstoffsensibilisierten Zellen verwendet. Beide Materialien wer-

den mittels *Sputtering*-Technik auf Glas aufgetragen und zeigen eine Transmission von etwa 90 % im sichtbaren Wellenlängenbereich. Die CVD-Synthese auf diesen Substraten ist nicht trivial und die wenigen Publikationen auf diesem Gebiet sind lediglich bedingt optimistisch. Zang *et al.* 2000 und Xu *et al.* 2005 berichteten über das Wachstum spiralförmiger Kohlenstoffstrukturen auf ITO-Substraten.<sup>[163,164]</sup> Dabei stellten sie fest, dass sich das Indium sowie Zinnoxid aus dem ITO bei hohen Temperaturen herauslösen und an der Reaktion als Co-Katalysator teilnehmen, was zur Ausbildung helikaler Strukturen führt. Es wurden bedauerlicherweise keine Aussagen über die Leitfähigkeit von ITO nach der Behandlung getroffen. Es ist anzunehmen, dass strukturelle Veränderungen in der ITO-Oberfläche unweigerlich zur Widerstandzunahme führen. Miller *et al.* gelang es ein Wachstum von etwa 100 nm langen MWCNTs zu erzeugen, die als Kathode in organischen Solarzellen verwendet wurden.<sup>[165]</sup> Es wurde eine Effizienz von 0.93 % berichtet, die etwas niedriger als die Effizienz der vergleichbaren Zelle ohne CNTs ist.

Außerdem sind CNT-Elektroden in Bezug auf die Energiespeicherung für die Lithiumbatterien und Superkondensatoren interessant. Sie können die Widerstandsfähigkeit und reversible Kapazität der Batterien<sup>[166]</sup> sowie die Energiedichte der Kondensatoren<sup>[167]</sup> erhöhen.

Die Entwicklung neuer Reaktorentypen zur großtechnischen und energieeffizienten Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren soll in Zukunft zusätzlich zur Energieeinsparung und Kostensenkung bei der Erzeugung dieser Werkstoffe für die beschriebenen Anwendungen beitragen.<sup>[7]</sup>

## 3. Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Beschichtung der CNTs mit ZnO-Nanopartikeln

#### 3.1.1. Orientierte Anlagerung

Als Ausgangspunkt für die Beschichtung der CNTs mit ZnO-Nanopartikeln (ZnO-NP) wurde die basenkatalysierte ZnO-Synthese gewählt, die 2002 von Pacholski *et al.* beschrieben wurde.<sup>[81]</sup> Es handelt sich um eine Sol-Gel-Reaktion. Dabei entstehen in der ersten Synthesestufe kugelförmige Partikel, die sich auf Grund der hohen Partikelkonzentration und ausreichender Reaktionszeit kontrolliert zusammenlagern und somit im zweiten Schritt Stäbchen von bis zu 100 nm Länge formen. Das Wachstum findet entlang der  $c$ -Achse statt, was auf die erhöhte Reaktivität der zinkreichen  $(00\bar{1})$ -Netzebene der Wurtzit-Struktur zurückgeführt werden kann. Betrachtet man die Zusammensetzung der  $(001)$ - bzw. der  $(00\bar{1})$ -Facette des ZnO-Kristalls, wird deutlich, dass die exponierte Atomlage jeweils nur eine Atomsorte enthält, entweder Zink- oder Sauerstoffatome. Daraus resultiert ein permanenter Dipol im Partikel, der die Koaleszenz entlang der  $c$ -Achse unterstützt und zum anisotropen Wachstum führt.

Um die ZnO-CNT-Komposite herzustellen, wurden die MWCNTs zusammen mit Zinkacetat-Dihydrat in Ethanol vorgelegt. Anschließend wurde die Hydrolyse mit Kaliumhydroxid eingeleitet. Dabei wurden die CNTs nicht vorbehandelt, was die intakte graphitische Struktur gewährleisten soll. Die detaillierte Synthesevorschrift kann dem Abschnitt A.1.1 entnommen werden. Der Ansatz der direkten Integration der CNTs in die kolloidale Synthese wurde bereits erfolgreich für halbleitende sowie metallische Nanopartikel von Mitarbeitern des Arbeitskreises gezeigt, wobei die Komposite einen engen Kontakt zwischen den unbehandelten CNTs und den NP aufwiesen.<sup>[168–170]</sup> Die zeitliche Entwicklung mittels TEM-Aufnahmen (Abbildung 3.1) verfolgt zeigt, dass die ZnO-Kristallite, die sich bereits kurz nach der Injektion auf den CNTs befinden, die runde Form im Verlauf der Reaktion beibehalten im Gegensatz zu den Partikeln, die nicht im direkten Kontakt mit den Nanoröhrchen stehen. Die „freien“ Partikel wachsen durch die orientierte Anlagerung zu Stäbchen, wie es von Pacholski *et al.* beschrieben wurde.<sup>[81]</sup> Auf Grund dieser Beob-

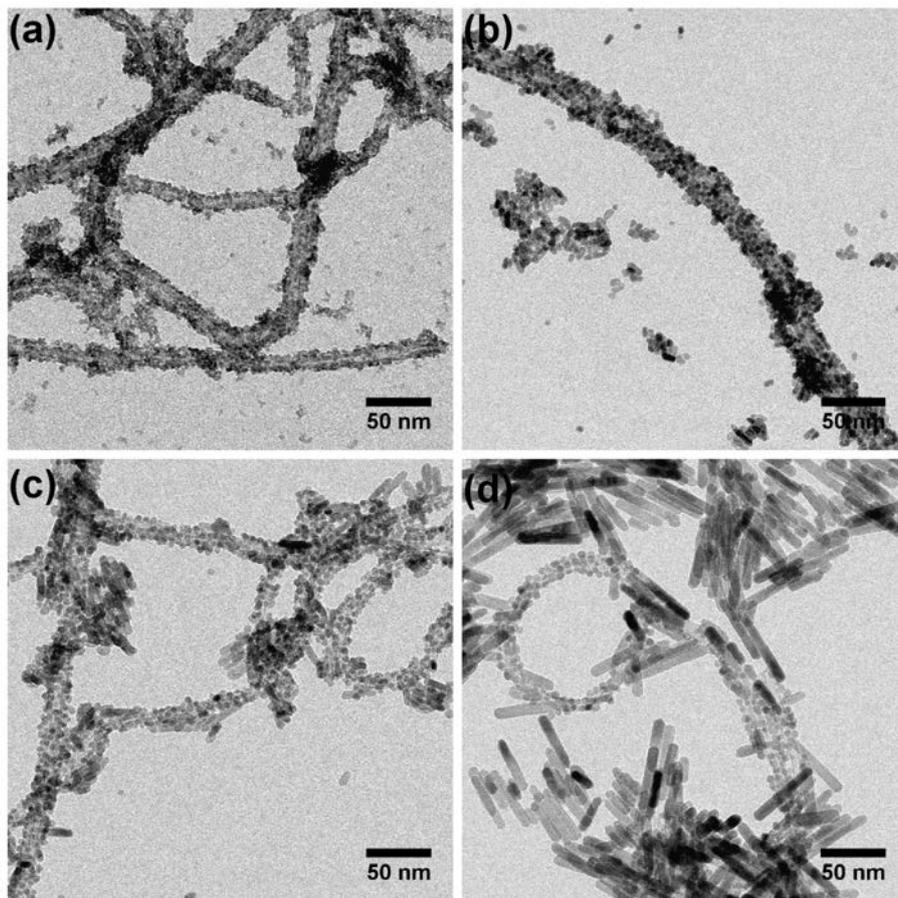


Abbildung 3.1.: TEM-Aufnahmen der ZnO-CNTs nach (a) 0 min, (b) 1 h, (c) 5 h, (d) 24 h Reaktionszeit.

achtungen muss vermutet werden, dass die CNTs in den Mechanismus der orientierten Anlagerung eingreifen und ein Stäbchenwachstum verhindern können. Allerdings ist eine starke Wechselwirkung zwischen der MWCNT- und ZnO-Oberflächen die essentielle Voraussetzung dafür. Die Stabilität der Komposite im Reaktionslösungsmittel Methanol wurde überprüft, indem ZnO-MWCNTs (wie sie in Abbildung 3.1 b gezeigt sind) in Methanol 2 h mit Ultraschall behandelt wurden. Die anschließende Überprüfung mittels TEM ergab keinen erkennbaren Unterschied in der NP-Belegung der Röhren zur eingesetzten Probe. Daraus kann geschlossen werden, dass das Komposit ausreichende Stabilität aufweist und dass die NP sich höchstwahrscheinlich im Reaktionsverlauf nicht von den Kohlenstoffröhren lösen. Um einen Hinweis auf die Art der ZnO-CNT-Bindung zu erhalten, wurden die Komposite mittels RAMAN-Spektroskopie untersucht. Das aufgenommene Spektrum des Komposits ist in Abbildung 3.2 im Vergleich zu unbehandelten MWCNTs gezeigt. Wie im Abschnitt 2.1.2 dargelegt, gibt das Verhältnis der *D*- und *G*-Bandenintensitäten eine

Auskunft über die Qualität der graphitischen Wände von Kohlenstoffnanoröhren. Eine kovalente Bindung von ZnO mit der graphitischen Struktur würde eine Transformation der  $sp^2$ -hybridisierten Orbitale des Kohlenstoffs in  $sp^3$ -hybridisierte bedeuten, was eine Intensitätszunahme des  $D$ -Peaks zur Folge hätte. Im Vergleich zum Spektrum der unbehandelten MWCNTs ist kaum eine Zunahme der  $D$ -Bandenintensität für ZnO-MWCNT-Komposite in Abbildung 3.2 zu erkennen. Damit kann die kovalente Bindung zwischen ZnO und CNT ausgeschlossen werden.

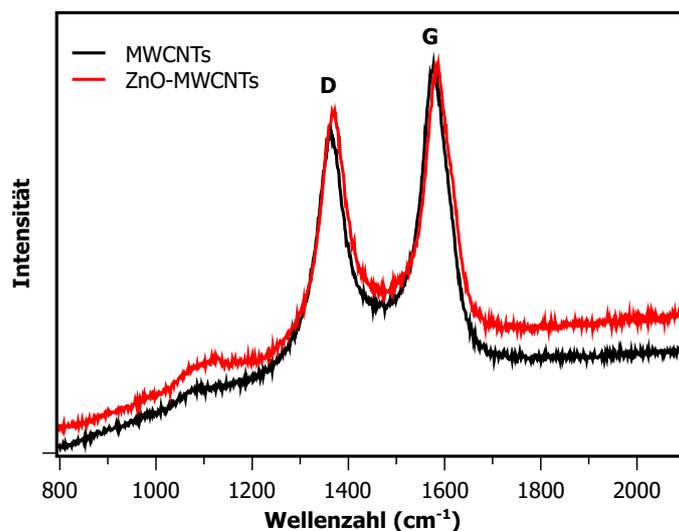


Abbildung 3.2.: RAMAN-Spektren der ZnO-MWCNT-Komposite (rot) und der unbehandelten MWCNTs (schwarz). Die Proben wurden mit einem Laser bei 442 nm Wellenlänge und einer Intensität von 2 mW angeregt.

Um einen weiteren Hinweis auf den Bindungstyp im Komposit zu erhalten wurden DFT-LDA-Rechnungen (DFT, *density functional theory*, LDA, *local density approximation*) unter Zuhilfenahme des 6-31G Orbitalbasissatzes<sup>[171]</sup> von Chrisitan Klinke durchgeführt. Es wurde die Bindung des  $Zn_6O_6$ -Clusters an ein endliches, einwandiges (7,7)-CNT mit verschiedenen Facetten simuliert. Um die Rolle der Facetten zu erläutern, wurden in Abbildung 3.3 die häufigsten Netzebenen in ein ZnO-Wurtzit-Kristall eingezeichnet. Bei der  $\{002\}$ -Netzebenenschar handelt es sich um polare Facetten, die entweder aus einer Lage Zn-Atome oder O-Atome bestehen. Die  $\{101\}$ - und die  $\{100\}$ -Netzebenenscharen bestehen aus gemischten Facetten, die Zn- und O-Atome gleichzeitig beinhalten. Sie sind somit unpolar. Das heisst, es sind drei Konfigurationen im Komposit möglich. Das ZnO-Partikel kann mit dem CNT über die zinkreiche, sauerstoffreiche oder gemischte Facette wechselwirken. Die ersten beiden Fälle wurden an dem beschriebenen System berechnet. Der  $Zn_6O_6$ -Cluster besitzt keine (101)- bzw. (100)-Facette auf Grund der kleinen Größe

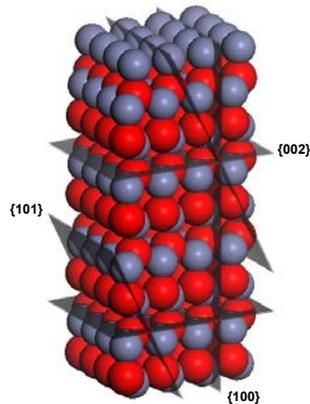


Abbildung 3.3.: Darstellung eines ZnO-Kristalls mit gekennzeichneten Netzebenencharakteren (erzeugt mit *Materials Studio*)

des Clusters. Um eine Simulation zu diesen Facetten durchführen zu können, muss das Modellsystem erweitert werden, was zu aufwändigen Rechnungen mit großem Rechenkapazitätsbedarf führt. Solche Rechnung sind zukünftig denkbar.

Abbildung 3.4 stellt die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen bildlich dar. Gezeigt sind jeweils das aus dem  $\text{Zn}_6\text{O}_6$ -Cluster sowie einem endlichen SWCNT bestehende Gerüst auf der linken Seite und das gleiche Gerüst mit in dunkelblau dargestellter Elektronendichte auf der rechten Seite sowie ein vergrößerter Ausschnitt des Kontaktbereichs. Die Rechnung unter der Annahme der Wechselwirkung zwischen der sauerstoffreichen Facette und dem CNT zeigt, dass die Elektronendichte sich zwischen den Sauerstoffatomen und der graphitischen Schicht befindet (siehe Abbildung 3.4 a). Das deutet auf eine kovalente Bindung hin, die aber auf Grund von durchgeführten RAMAN-Messungen (siehe Abbildung 3.2) als unwahrscheinlich erscheint.

In Abbildung 3.4 b sind die Rechnungsergebnisse für die Wechselwirkungen zwischen der zinkreichen Facette und der CNT-Oberfläche gezeigt. Es wird deutlich, dass sich keine Elektronendichte zwischen den Zn- und C-Atomen befindet. Die Partialladung auf dem CNT wurde zu  $-0.145e$  ( $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ) bestimmt. Dieses Ergebnis kann als elektrostatische Bindung interpretiert werden. Der entstandene Dipol entspricht damit  $\vec{p} = 5.07 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}^1$ . Zum Vergleich beträgt das Dipolmoment von Bromwasserstoff  $2.76 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}^{[68]}$  und von Natriumchlorid  $28.36 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}^{[68]}$  Die Simulationen unter-

<sup>1</sup>Das Dipolmoment wurde nach  $\vec{p} = q \cdot \vec{l}$  berechnet mit  $\vec{l} = 0.231 \text{ nm}$ , die dem simulierten Zn-C-Abstand entsprechen.  $q$  ist die Partialladung in Coulomb.

stützen die Beobachtung einer bindenden Wechselwirkung zwischen den ZnO-NP und CNTs im Experiment, dabei liefert Zink den entscheidenden elektrostatischen Beitrag.

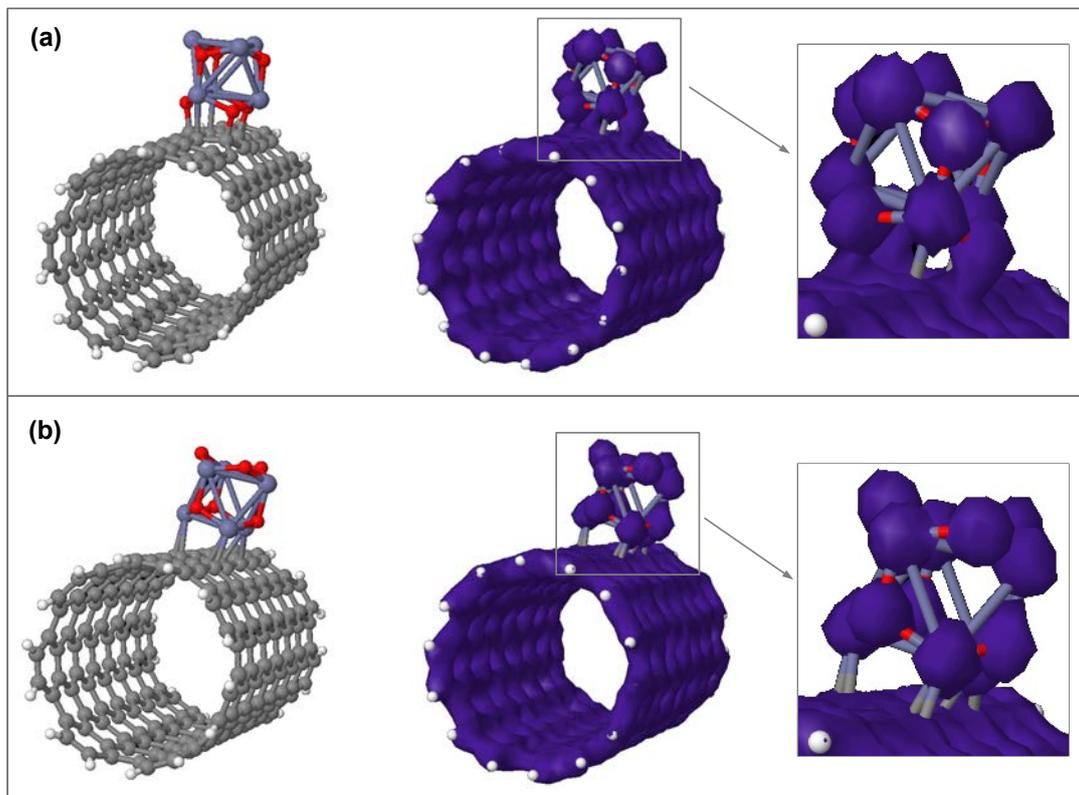


Abbildung 3.4.: Ergebnisse der Computersimulationen für die Bindung zwischen einem ZnO-Cluster und einem endlichen CNT über die (a) sauerstoffreiche Facette und (b) zinkreiche Facette. (In rot sind die Sauerstoffatome und in blau Zinkatome dargestellt. Die Elektronendichte ist in dunkelblau verdeutlicht.)

Für den Kontakt der zinkreichen Facetten mit dem CNT spricht die Partikelnukleation auf der graphitischen Oberfläche, denn ZnO wird sofort nach der Baseninjektion auf den CNTs beobachtet (siehe Abbildung 3.1a). Dadurch, dass die CNTs vor der Base in die Zinksalzlösung eingebracht werden, kann  $\text{Zn}^{2+}$  auf dem CNT adsorbieren<sup>[172,173]</sup> und bei Basenzugabe dort einen ZnO-Keim bilden. Für den Zinknachweis *via* EDX wurden mit Zinksalz behandelte CNTs auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetzchen gebracht, wodurch der detektierte Kohlenstoffanteil im Vergleich zum Zinkanteil erhöht wurde. Da der geschätzte Anteil an adsorbierten Zinkatomen im Vergleich zu Kohlenstoffatomen etwa 4% beträgt, wenn ausschließlich Kohlenstoffatome der CNTs berücksichtigt werden, rückt die angenommene Menge an Zink weiter in den Bereich der Detektionsgrenze. Aus diesem Grund konnte Zink ausschließlich an den Stellen nachgewiesen werden, wo mehrere Koh-

lenstoffnanoröhren übereinander lagen (siehe Abbildung 3.5) und somit eine Anreicherung an Zinkatomen vorlag. Folglich kann dieses Ergebnis nur als ein Hinweis auf die mögliche  $\text{Zn}^{2+}$ -Adsorption gewertet werden.

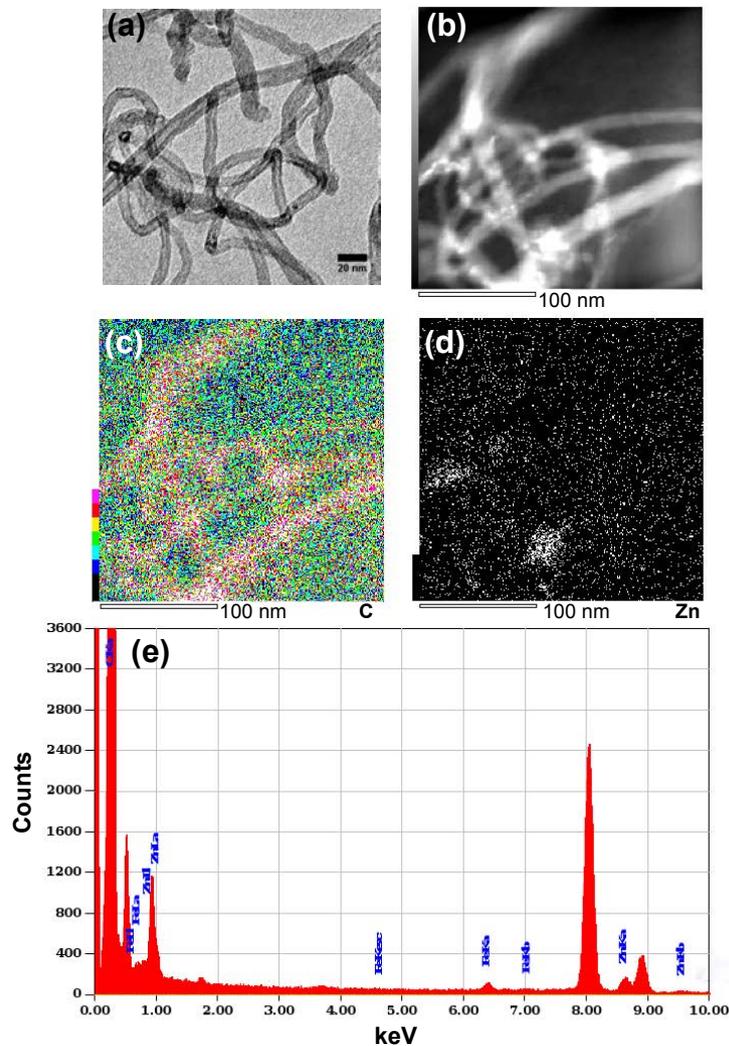


Abbildung 3.5.: Element-Mapping durchgeführt im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop mittels EDX an zinksalzbehandelten CNTs. (a) TEM-Abbildung der Probe. Aufnahmen (b) im Hellfeld, (c) an der Kohlenstoff-K-Kante, (d) an der Zink-L-Kante. (e) EDX-Spektrum der Probe.

Einen weiteren Hinweis auf die  $\text{Zn}^{2+}$ -Adsorption auf dem CNT konnte folgendes Experiment liefern. Nach der Vorschrift A.1.2 wurde die übliche CNT-Menge mit der methanolischen Zinksalzlösung auf die Reaktionstemperatur von  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Base wurde nicht hinzugegeben. Nach 30 min wurden die CNTs mehrfach gereinigt, anschließend sus-

pendiert und nach Vorschrift A.1.1 unter Basenzugabe zur Reaktion gebracht. Wichtig ist zu beachten, dass hier keine zusätzlichen zinkhaltigen Edukte zum Einsatz kamen. Nach einer Reaktionszeit von 1 h konnte ZnO auf den CNTs beobachtet werden. Die TEM-Aufnahmen der Komposite nach 1 h und 24 h Reaktionszeit sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Zusätzlich wurde ein Beugungsbild (siehe Abbildung 3.6 c) aufgenommen, aus dem die Wurtzit-Kristallstruktur von ZnO ermittelt werden konnte.

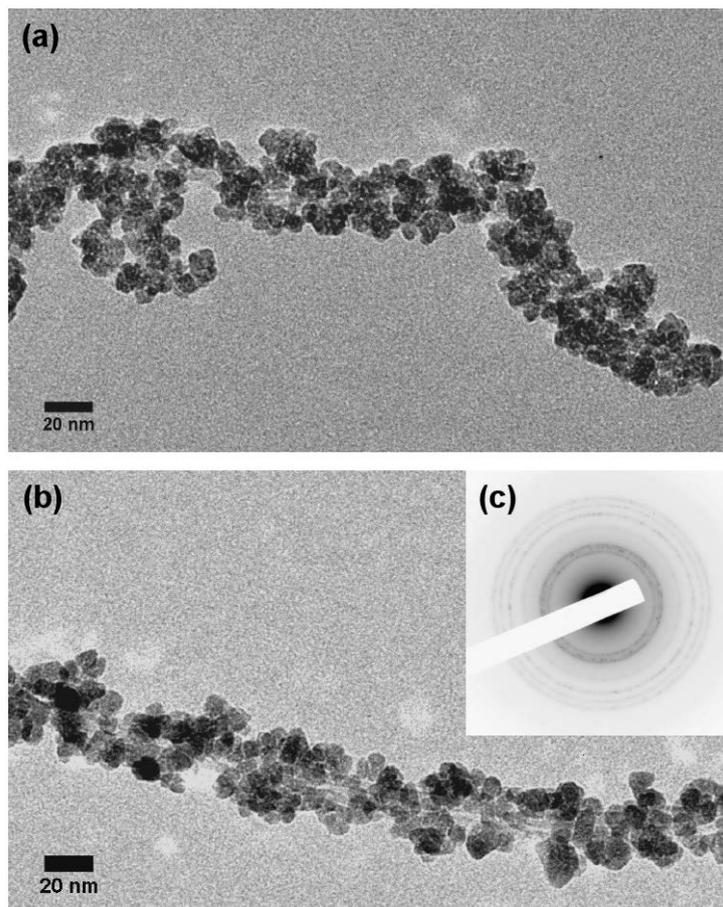


Abbildung 3.6.: TEM-Aufnahmen von ZnO-bedeckten CNTs nach (a) 1 h und (b) 24 h Reaktionszeit. (c) TEM-Beugungsbild der Probe nach 24 h.

Die Ergebnisse der Simulationen in Kombination mit experimentellen Beobachtungen weisen auf eine elektrostatische Bindung zwischen ZnO-NP und CNT mit negativer partieller Ladung auf dem Nanoröhrchen hin. Dabei scheinen bevorzugt Zinkatome an der Bindung teilzunehmen. Das heisst, dass einerseits die ausschließlich zinkhaltige  $(00\bar{1})$ -Facette mit dem CNT wechselwirken kann. Andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, dass die gemischten Netzebenen der  $\{100\}$ -Schar sich an der ZnO-CNT-Kontaktfläche befinden.

Um die Netzebene zu bestimmen, die den Kontakt zwischen Nanoröhren und Nanopartikeln herstellt, wurden hochaufgelöste TEM-Bilder von 40 ZnO-Nanokristallen ausgewertet. Es wurde *Fast-FOURIER-Transformation* (FFT) an TEM-Bildern einzelner Partikel mit Hilfe des Programms „Image J“<sup>[174]</sup> durchgeführt, um die Netzebenenabstände zu bestimmen. Zusätzlich wurden die Bildprofile ausgewertet, um die Ergebnisse aus FFT zu verifizieren. Dazu wurden nur die Partikel verwendet, die sich in der Mitte auf einem Röhren und somit senkrecht zum Elektronenstrahl befanden, um die Verkippung der Netzebenen auf Grund von gekrümmten Graphitfläche von CNT auszuschließen. Etwa gleich oft wurden die  $\{101\}$ - und  $\{100\}$ -Netzebenenabstände gemessen. Die NP, die als senkrecht zum Elektronenstrahl angenommen wurden, lieferten pro Partikel nur einen Netzebenenabstand als Folge der Verkippung. Anhand eines einzelnen Netzebenenabstandes ist es unmöglich den Raumvektor und damit die Kontaktfacette zu bestimmen. Allerdings lieferte die FFT größerer TEM-Ausschnitte den Befund, dass der  $\{002\}$ -Netzebenenabstand deutlich seltener als die  $\{101\}$ - und  $\{100\}$ -Netzebenenabstände vorkommt (siehe Abbildung 3.7). Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die zinkreiche  $(00\bar{1})$ -Facette mit dem CNT in Wechselwirkung tritt, wenn man das Simulationsergebnis berücksichtigt und damit die Wechselwirkung mit der sauerstoffreichen  $(001)$ -Facette ausschließt.

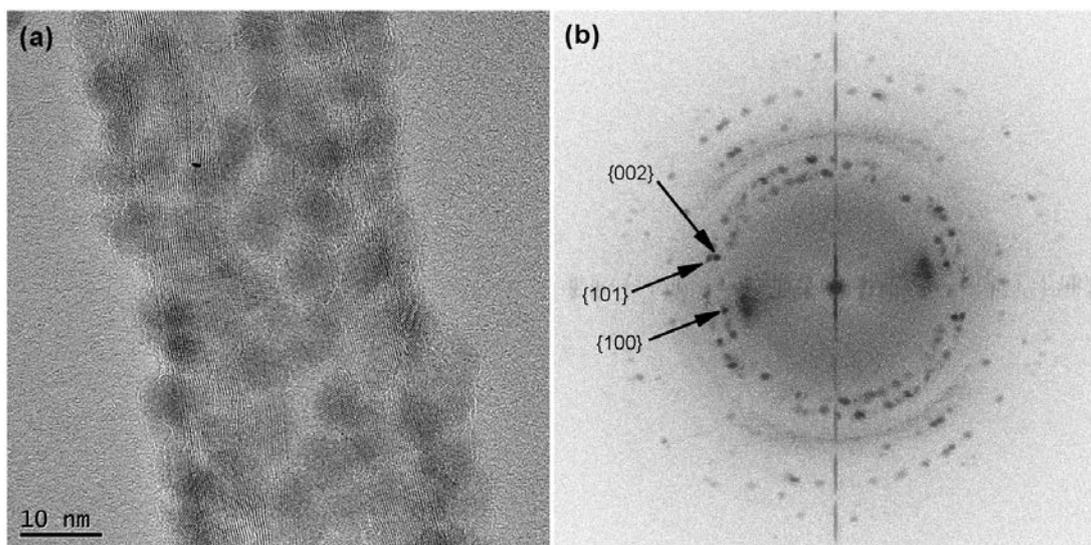


Abbildung 3.7.: (a) Hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines ZnO-CNT-Komposits und (b) das dazugehörige FFT-Bild.

Aus der vorangehenden Betrachtung wird deutlich, dass die Bindung der NP an die CNTs ausreichend stark ist, um sie während der Synthese auf den CNTs zu fixieren. Es bleibt aber unklar, wie genau die CNTs die orientierte Anlagerung verhindern. Damit

zwei ZnO-Partikel zu einem Stäbchen zusammenwachsen können, müssen sich beide Partikel entlang der  $c$ -Achse so ausrichten, dass die (001)-Facette eines Partikels mit der (00 $\bar{1}$ )-Facette eines zweiten in Wechselwirkung treten kann. Dieser Prozeß wird durch das intrinsische Dipolmoment unterstützt.<sup>[81]</sup> Die CNTs könnten die Wechselwirkung der gebundenen mit „freien“ Partikeln effektiv verhindern, indem sie die Partikel über die Facetten der {100}-Netzebenenschar binden würden. In diesem Fall wäre die Ausrichtung der  $c$ -Achse der Partikel parallel zur Graphitfläche des CNT. Folglich würde das bedeuten, dass der {002}-Netzebenenabstand in den FFT-Bildern des Komposits (vgl. Abbildung 3.7) dominieren würde, was nicht der Fall ist. Außerdem ist unter diesen Umständen die Stäbchenbildung auf dem Nanorohr zu erwarten, da das CNT als Templat wirken würde.

Im zweiten Szenario wird die Bindung der Partikel über die zinkreiche Facette senkrecht zur CNT-Längsachse angenommen, weil sie auf Grund der durchgeführten Messungen und Simulationen als wahrscheinlich erscheint. Die gebundenen Partikel haben zwar weniger Bewegungsfreiheitsgrade als die „freien“ Teilchen, das Ereignis des Zusammentreffens eines gebundenen mit einem „freien“ Partikel kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Allerdings, wenn die Bewegung der  $N$  Partikel mit einem Durchmesser  $d$  in Lösung mit dem Modell der BROWN'schen Molekularbewegung beschrieben und die MAXWELL-BOLZMANN-Statistik für die Häufigkeit der NP-Kollisionen  $z$  angenommen wird,<sup>[104]</sup> dann ist die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{v}$  des Komposits auf Grund der hohen Masse  $m$  niedrig (siehe Gleichung 3.1<sup>2</sup>).

$$z = \frac{\sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} N}{V} \quad \text{mit} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{3k_b T}{m}} \quad (3.1)$$

Die Erniedrigung der mittleren Geschwindigkeit führt zur Abnahme der Kollisionsereignisse und könnte damit das Zusammentreffen eines gebundenen mit einem „freien“ Partikel unterdrücken. Zusätzlich ist es möglich, dass die Verknäuelung des ZnO-CNT-Komposits in Lösung zu sterischen Hinderung beiträgt. Als eine weitere Erklärung für die Konservierung der sphärischen Form gebundener Kristallite könnte die Änderung des lokalen pH-Wertes an der CNT-Oberfläche in Betracht gezogen werden. Der pH-Wert spielt bei Sol-Gel-Prozessen eine entscheidende Rolle,<sup>[175]</sup> da er die Hydrolyse der Vorstufen steuert. Außerdem beeinflusst der pH-Wert die Oberflächenladung der Partikel und damit den Wachstumsverlauf.<sup>[81,176]</sup> Es ist durchaus möglich, dass die gebundenen ZnO-NP einem abweichenden lokalen pH-Wert im Vergleich zu „freien“ Partikeln ausgesetzt sind, der auf Grund der direkten Nähe vieler ZnO-Partikel angenommen werden könnte. Die Änderung

<sup>2</sup>Die Viskosität des Lösungsmittels wurde vernachlässigt.<sup>[104]</sup>

der Umgebung kann wiederum zur Veränderung der Oberflächenladung und damit der Oberflächenenergie führen, die in der thermodynamischen Betrachtung des Wachstums eine wichtige Rolle spielt (siehe Theoriekapitel 2.2.2).

Unter Berücksichtigung der durchgeführten Messungen und Simulationen sowie anschließender Diskussion, wird eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen den ZnO-NP und CNTs angenommen. Die zinkreiche Facette ist dabei ein wahrscheinlicher Bindungspartner für die graphitische Oberfläche. Die Unterdrückung der ZnO-Stäbchenbildung mittels orientierter Anlagerung auf den Kohlenstoffnanoröhren könnte einerseits durch die Herabsetzung der Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens eines gebundenen mit einem „freien“ ZnO-Partikel. Das kann durch die hohe Masse des Komposits und durch mögliche Verknäulung verursacht werden. Andererseits steuert die Oberflächenenergie das Partikelwachstum sowie die Partikeltransformation, so dass ihre mögliche Änderung auf Grund der Partikelanlagerung an die graphitische Oberfläche die orientierte Anlagerung verhindern könnte. Die Resultate lassen jedoch keine abschließende eindeutige Aussage über die Ursache zu.

### 3.1.2. Ostwald-Reifung

Die bisher beschriebenen Experimente zeigen deutlich, dass die CNTs in den Mechanismus der orientierten Anlagerung aktiv eingreifen können. Ein weiterer Mechanismus, der meist gleichzeitig mit der orientierten Anlagerung wirksam wird, ist die OSTWALD-Reifung (siehe Theorieabschnitt 2.2.2). Die OSTWALD-Reifung beschreibt das Wachstum der großen Partikel auf Kosten kleinerer. Auf Grund unterschiedlicher lokaler Konzentrationen in der Umgebung der Partikel mit unterschiedlichen Radien, entsteht ein Konzentrationsgradient, der den Massentransport von kleinen zu größeren Partikeln bewirkt. Dem Transport schließt sich die Monomeranlagerung an die Oberfläche des Partikels an. Je nachdem, ob die Diffusion oder die Anlagerung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, spricht man vom diffusions- oder reaktionskontrollierten OSTWALD-Wachstum.<sup>[177,178]</sup> Die orientierte Anlagerung läßt sich in der ZnO-Synthese unterdrücken, indem die Zinksalz- und die Basenkonzentration erniedrigt wird. Wie von Pacholski *et al.* gezeigt wurde, ist eine sehr hohe Partikelkonzentration notwendig, um die Stäbchenbildung zu initiieren.<sup>[81]</sup>

Um den CNT-Einfluss auf das ZnO-Partikelwachstum bei niedrigen Partikelkonzentrationen zu untersuchen, wurde die Menge an CNTs so gewählt, dass die ZnO-Partikelkonzentration in Lösung durch die Wechselwirkung mit den CNTs um maximal 6 % verringert wurde und somit vernachlässigbar ist. Die Schätzung der Anzahl an gebundenen NP wurde anhand der theoretischen MWCNT-Oberfläche durchgeführt, die durch Untersuchung von 78 CNTs mittels TEM errechnet wurde. Der Platzbedarf eines 4 nm großen Partikels wurde mit 16 nm<sup>2</sup> angenommen. Mit der Wahl der Bedingungen wurde eine parallele Untersuchung des Wachstums der NP in Lösung sowie auf den CNTs bezweckt. Zusätzlich wurde unter gleichen Bedingungen eine ZnO-Synthese ohne CNT-Zugabe als Blindexperiment nach der Vorschrift A.1.3 durchgeführt. Die kinetische Studie zur Untersuchung des CNT-Einflusses auf die NP-Bildung wurde wie folgt durchgeführt. Während der Reaktion (Vorschrift A.1.4) wurde zu verschiedenen Zeitpunkten eine Probe entnommen, anschließend wurden die ZnO-CNT-Komposite von freien Partikeln durch Fällung getrennt und jeweils im Absorptionsspektrometer vermessen. In Abbildung 3.8 sind Absorptionsspektren der Komposite, der „freien“ Nanopartikel sowie der Partikel des Blindexperiments (ohne CNTs) gezeigt. Die Größe der Nanopartikel wurde aus den Absorptionsspektren nach der Methode von Viswanatha *et al.* berechnet.<sup>[95]</sup> Die Abhängigkeit der Bandlückenänderung von der Partikelgröße (Gleichung 3.2) basiert auf dem von ihnen vorgestellten *Tight-Binding*-Modell und spiegelt den Einfluss der Größenquantisierung wider. Aus den theoretischen Berechnungen und dessen Analyse anhand bereits veröffentlichter Ergeb-

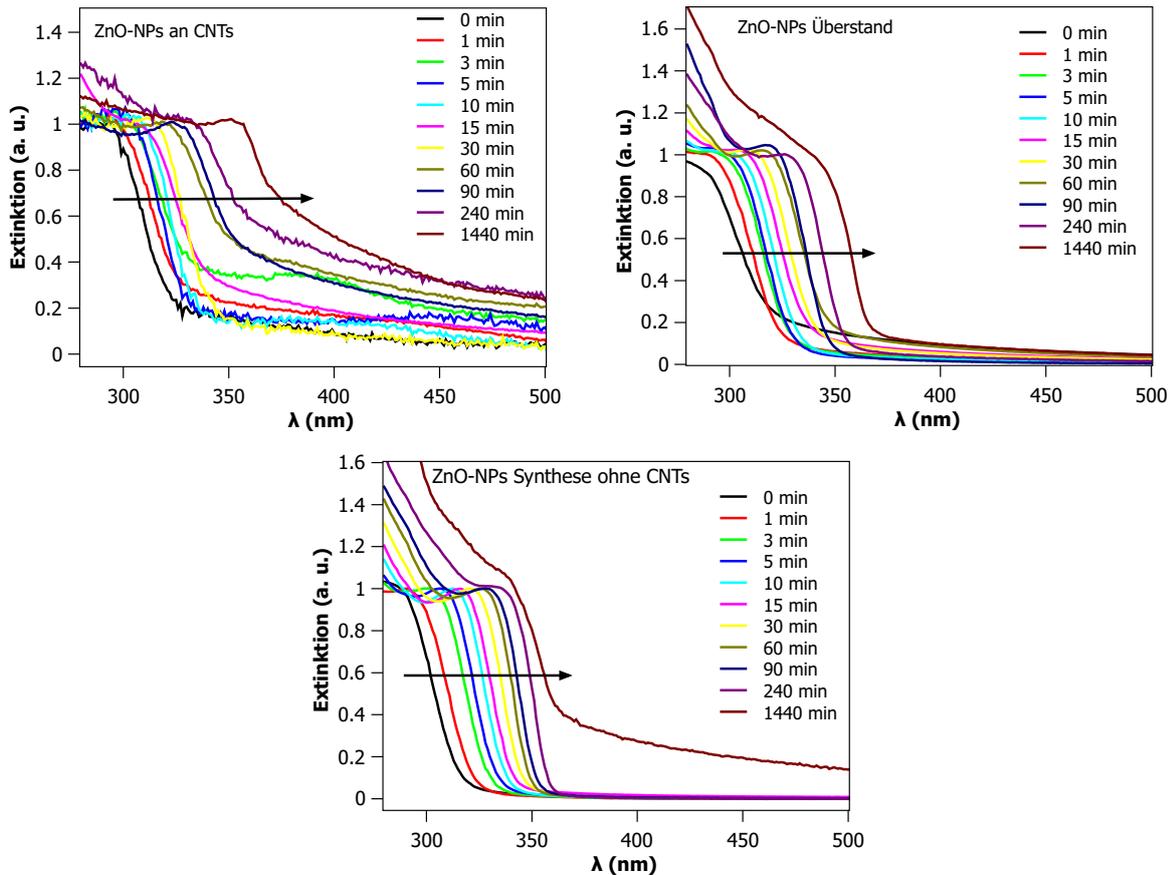


Abbildung 3.8.: Absorptionsspektren von ZnO-MWCNTs (oben links), von ZnO-Partikeln aus dem Überstand (oben rechts) sowie von ZnO-Partikeln des Blindexperiments ohne MWCNTs (unten Mitte) aufgenommen zu unterschiedlichen Reaktionszeitpunkten. Alle Spektren wurden auf das Absorptionsmaximum normiert.

nisse, ergab sich der folgende Zusammenhang der Bandlückenänderung  $\Delta E_g$  mit dem Partikeldurchmesser  $d$ .

$$\Delta E_g = \frac{100}{18.1d^2 + 41.4d - 0.8} \quad (3.2)$$

In Tabelle 3.1 sind die nach Gleichung 3.2 berechneten Partikeldurchmesser zusammengefasst. Daraus wird deutlich, dass das Wachstum der „freien“ ZnO-NP, die neben den ZnO-CNT-Kompositen im Reaktionsgemisch vorliegen, nicht durch die Anwesenheit der CNTs beeinflusst wird, da die NP-Durchmesser mit denen des Blindexperiments vergleichbar sind. Zusätzlich ist anzumerken, dass die Größe der CNT-gebundenen NP in ähnlicher Größenordnung liegt. Allerdings muss bei der Berechnung der Größe aus Absorptionsspektren die Streuung, die durch die CNTs hervorgerufen wird, berücksichtigt werden. Zusätzlich sind die Komposite auf Grund der hohen Masse nur kurzzeitig in Methanol

Tabelle 3.1.: Durchmesser der ZnO-Nanopartikel zu verschiedenen Reaktionszeiten ermittelt aus Absorptionsspektren nach Gleichung 3.2.

t (min)	Synthese ohne CNTs	Synthese mit CNTs	
	ZnO-NPs d (nm)	ZnO-NPs auf CNTs d (nm)	ZnO-NPs Überstand d (nm)
0	1.7	1.9	1.8
1	1.9	2.0	1.9
3	2.2	2.1	2.1
5	2.3	2.1	2.1
10	2.5	2.3	2.3
15	2.7	2.4	2.4
30	2.9	2.5	2.5
60	3.2	2.9	2.8
90	3.4	3.2	2.9
240	3.9	3.4	3.3
1440	4.4	6.3	4.9

stabil, so dass die Konzentration an Komposit von Messung zu Messung stark variieren kann. Diese Faktoren können das Ergebnis erheblich verfälschen, so dass die berechneten NP-Größen im Falle der Komposite als Trend und nicht als tatsächliche Werte betrachtet werden müssen.

Die OSTWALD-Reifung ist die dritte und letzte Phase des Partikelwachstums nach der theoretischen Betrachtung von van Emden *et al.*<sup>[178]</sup> In der ersten Phase findet ein schnelles Partikelwachstum statt, wobei die Monomerkonzentration stark abnimmt. Am Anfang der Reaktion ist der kritische Radius (siehe Kapitel 2.2.2) viel kleiner als der mittlere Partikelradius. Dieser Umstand ändert sich in der zweiten quasistationären Phase und der kritische Radius gleicht sich dem mittleren Partikelradius an. Die Partikel- sowie Monomerkonzentration ändern sich nicht. Während dieser Phase findet eine Verbreiterung der Größenverteilung statt. Anschließend nimmt die Monomerkonzentration weiter ab, bis sie einen nahezu konstanten Wert erreicht, so dass das Wachstum ausschließlich auf Grund von Auflösung kleinerer Partikel stattfindet. Bei dieser Phase handelt es sich um den OSTWALD-Reifungsprozeß, bei dem die Partikelkonzentration ab- und der Partikeldurchmesser zunimmt.

Die von van Emden *et al.* durchgeführte Simulationen zeigen, dass sich die beschriebenen Phasen im Falle der diffusionskontrollierten Wachstumskinetik über extrem kurze Zeiträume erstrecken und somit bereits nach etwa 10s Reaktionszeit ausschließlich die letzte Phase – das OSTWALD-Wachstum – beobachtet wird.<sup>[178]</sup> Für dieses Verhalten konnten Lifshitz, Slyozov und Wagner ein Geschwindigkeitsgesetz aufstellen.<sup>[179,180]</sup> Unter der An-

nahme der diffusionskontrollierten Reaktion wurde das Geschwindigkeitsgesetz aus der GIBBS-THOMPSON-Gleichung (siehe Gleichung 2.7) und dem ersten FICK'schen Gesetz für sphärische Geometrie der festen Phase abgeleitet. Für den Fall, dass die Diffusionslänge um ein Vielfaches den Partikelradius übersteigt, gilt folgender Zusammenhang.

$$J = -D(4\pi r^2)\left(\frac{c - c_s}{r}\right) = -D4\pi r\left(c - c_s - \frac{2\gamma V c}{rRT}\right) \quad (3.3)$$

Für die Teilchenstromdichte  $J$  der Monomere in Richtung wachsender Partikel muss das Gesetz der Massenerhaltung gelten.

$$J = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{4\pi r^2}{V} \frac{dr}{dt} \quad (3.4)$$

Somit ergibt sich für das diffusionskontrollierte Wachstum aus der Kombination von Gleichung 3.3 und Gleichung 3.4 nach Intergration folgendes Geschwindigkeitsgesetz.

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = K t \quad (3.5)$$

Dabei ist  $\bar{r}$  der mittlere Partikelradius zur Zeit  $t$ ,  $\bar{r}_0$  der Anfangsradius und  $K$  die Geschwindigkeitskonstante gegeben durch  $K = \frac{8\gamma DV^2 c}{9RT}$ . Somit beschreibt die Auftragung von  $\bar{r}^3$  gegen die Zeit  $t$  eine Gerade.

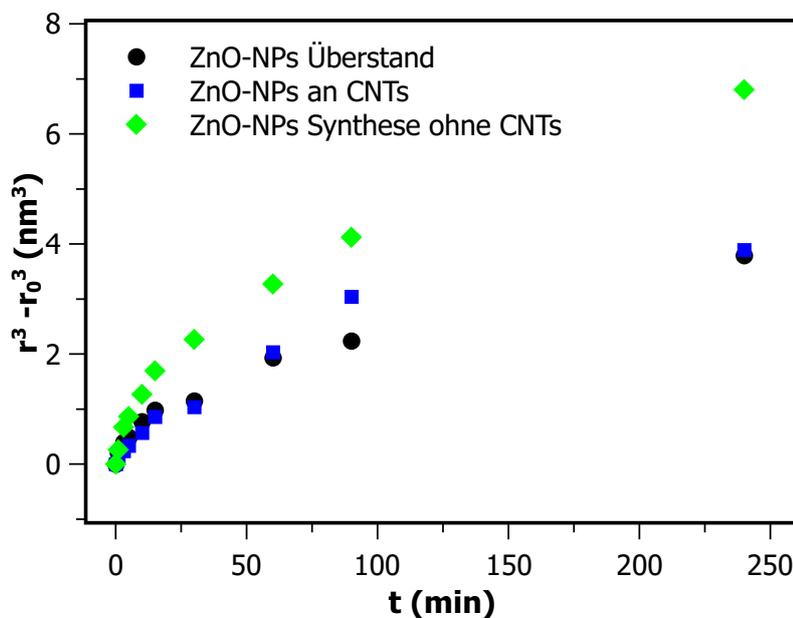


Abbildung 3.9.: Der Radius  $\bar{r}^3$  als Funktion der Zeit  $t$ .

Die Partikeldurchmesser aus Tabelle 3.1 wurden in  $\bar{r}^3$  umgerechnet und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Abbildung 3.9 zeigt, dass die sich daraus ergebende Kurve keiner Geraden entspricht. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass es sich nicht um ein diffusionskontrolliertes, sondern um ein reaktionskontrolliertes Wachstum oder um eine Mischung aus beiden handeln muss. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits für ZnO-Nanopartikelsynthesen veröffentlicht.<sup>[181,182]</sup> Die theoretische Studie, die basierend auf experimentellen Ergebnissen für verschiedene Nanopartikel<sup>[183–185]</sup> von van Embden *et al.* durchgeführt wurde, liefert Simulationen des reaktionskontrollierten Wachstums, wobei die drei Wachstumsphasen viel größere Zeiträume im Vergleich zur Diffusionskontrolle einnehmen.<sup>[178]</sup> Damit ergibt die Auftragung des Radius als Funktion der Zeit eine Kurve, die ihre Steigung mit dem Reaktionsverlauf verändert und damit die verschiedenen Wachstumsphasen andeutet. Die theoretischen Ergebnisse von van Embden *et al.*<sup>[178]</sup> sowie von Kwon und Hyeon<sup>[186]</sup> unterstützen die Annahme, dass es sich im Falle der ZnO-Synthese um Reaktionskontrolle handelt.

Längere Reaktionszeiten können auch bei niedrigen Eduktkonzentrationen zur Koaleszenz der NP zu größeren Kristalliten z. B. durch orientierte Anlagerung führen.<sup>[187]</sup> Dieses Verhalten wurde für die 24 h Probe überprüft, indem die hochaufgelösten TEM-Bilder sowie XRD-Diffraktogramme der 24 h-Proben ausgewertet wurden. Abbildung 3.10 zeigt TEM-Bilder, die zur Bestimmung der Größenverteilung der ZnO-Kristallite verwendet wurden. Die Auftragung der relativen Häufigkeiten der NP-Durchmesser in Abbildung 3.10 wurde mit Hilfe der GAUSS-Funktion gefittet. Anhand der Halbwertsbreite der Maxima kann die Durchmesserstreuung beurteilt werden. Die in Abbildung 3.10 angegebenen Werte (FWHM, *full width at half maximum*) deuten darauf hin, dass die Größenverteilung der gebundenen NP (Abbildung 3.10 a) etwas enger als die der „freien“ Partikel ist (Abbildung 3.10 b,c). Die repräsentativen TEM-Aufnahmen bestätigen dieses Ergebnis. Im Falle der „freien“ Partikel zeigen die TEM-Bilder nicht nur kugelförmige, sondern auch stäbchenförmige Partikel. Es muss allerdings beachtet werden, dass die Größenverteilungen nur bedingt aussagekräftig sind, da auf Grund des schlechten ZnO-Kontrastes in den TEM-Bildern und der Tendenz der NP zur Agglomeration maximal 100–200 Partikel pro Probe gemessen werden konnten. Die Partikelgrößen wurden deshalb mit Hilfe der XRD-Diffraktogramme in Abbildung 3.11 überprüft.

Die {002}- sowie {103}-Reflexe ergeben im Falle der „freien“ Partikel (Synthese mit und ohne CNTs) nach DEBYE-SCHERRER größere Durchmesser im Vergleich zu den übrigen Reflexen (Abbildung 3.11 b). Dies deutet auf elongierte Strukturen entlang der *c*-Achse hin. Die Entstehung der elongierten Strukturen im Fall von „freien“ Partikeln kann die Verbreiterung der GAUSS-Funktion erklären. Die gebundenen Teilchen weisen für alle

Reflexe in etwa den gleichen Durchmesser auf. Somit entspricht der Erhalt der sphärischen Form der Partikel, die sich in Wechselwirkung mit der graphitischen Oberfläche der CNTs befinden, dem Ergebnis des Abschnitts 3.1.1.

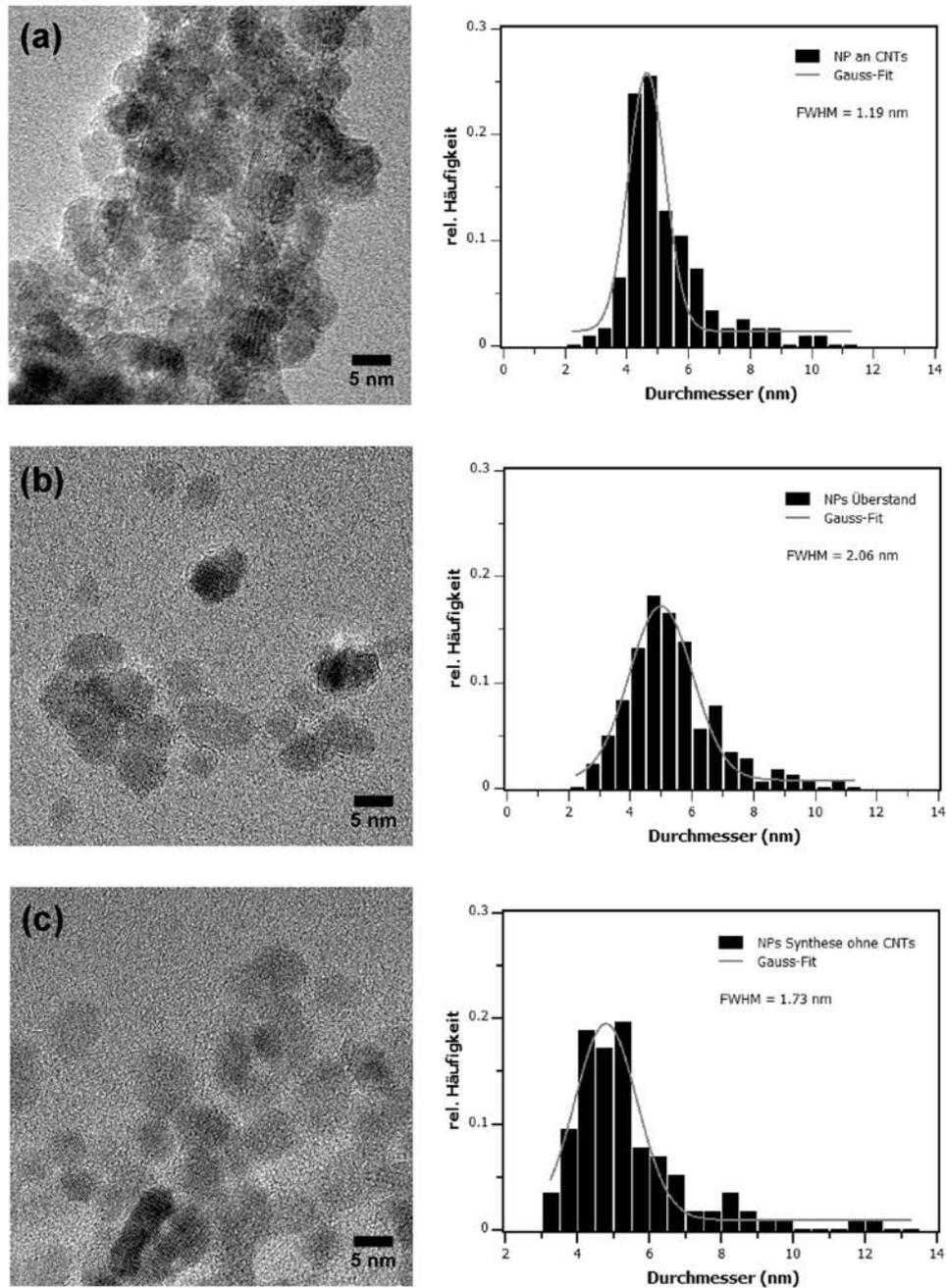


Abbildung 3.10.: TEM-Aufnahmen und dazugehörige Auftragungen der Durchmesserverteilung (ermittelt aus HRTEM-Aufnahmen) für (a) ZnO-MWCNT-Komposite, (b) ZnO-NP aus dem Überstand und (c) ZnO-NP aus der CNT-freien Synthese.

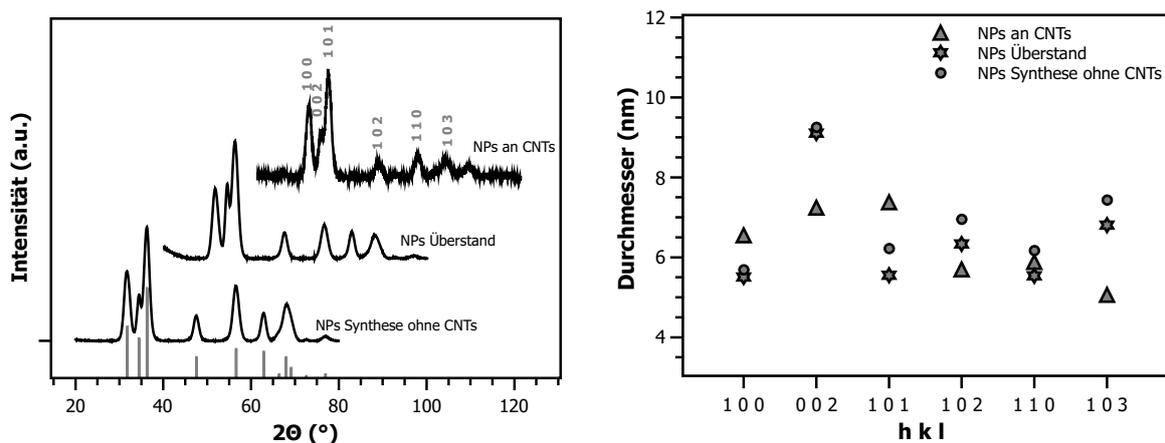


Abbildung 3.11.: Röntgendiffraktogramme von ZnO-Nanopartikeln hergestellt unter verschiedenen Bedingungen (links) und die nach DEBYE-SCHERRER ermittelten Durchmesser unter der Zuhilfenahme jeweiliger Reflexe (rechts).

Die Unterdrückung der orientierten Anlagerung durch die Erniedrigung der Eduktkonzentration ermöglichte die Untersuchung der OSTWALD-Reifung für die ZnO-CNT-Komposite. Es wurde festgestellt, dass die Wachstumsgeschwindigkeiten für die gebundenen sowie die „freien“ Partikel im Überstand der Kompositreaktion und im Blindexperiment (ohne CNTs) vergleichbar sind. Somit nehmen die CNTs keinen Einfluss auf die OSTWALD-Reifung und spielen für den Massentransport keine Rolle.

### 3.1.3. Stabilität der ZnO-CNT-Komposite

Der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Stabilität der ZnO-MWCNT-Komposite wurde untersucht, indem das Kompositmaterial mit dem jeweiligen Lösungsmittel für einige Minuten in Kontakt gebracht, mit Methanol gewaschen und anschließend mittels TEM untersucht wurde. Es konnten drei verschiedene Fälle beobachtet werden. Die Bedeckung der CNTs mit ZnO blieb vollständig erhalten, die Nanopartikel wurden zum Teil abgelöst und die Nanopartikel wurden vollständig von den CNTs entfernt. Zusätzlich wurden die „freien“ ZnO-Partikel mit dem gleichen Lösungsmittel in Kontakt gebracht, um deren Löslichkeit zu überprüfen. In Tabelle 3.2 sind die verwendeten Lösungsmittel, deren Dielektrizitätskonstanten sowie das Verhalten des Komposits und der NPs zusammengefasst. Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0$  ist proportional zur elektrischen Polarisierbarkeit  $\alpha$  und zum Quadrat des permanenten Dipolmoment  $\mu$  des gegebenen Moleküls. Dieser Zusammenhang kann der DEBYE-Gleichung entnommen werden<sup>3</sup>. Generell gilt die Aussage, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, desto größer ist seine Polarität.

Tabelle 3.2.: Lösungsmittelvergleich.

Beobachtung	Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante $\epsilon$
ZnO unlöslich, ZnO-CNT stabil	Methanol	35.6
	Ethylenglycol	37.7
	DMF	36.3
ZnO löslich, ZnO-CNT instabil	Toluol	2.4
	Chloroform	4.8
	Wasser	80.2
ZnO unlöslich, ZnO-CNT instabil	Acetonitril	37.5
	Ethylacetat	6.0
	2-Butanon	18.5

Die Löslichkeit der ZnO-Nanopartikel im Fall von Wasser beruht auf der Wechselwirkung der  $\text{Zn}^{2+}$ -Spezies, die sich auf der Oberfläche des Partikels befinden und nicht durch das Acetat gesättigt sind. Rhodes *et al.* führten gravimetrische und FTIR-Untersuchungen der ZnO-NP durch, die nach der Synthese von Pacholski *et al.* hergestellt wurden. Die Messungen ergaben eine Bedeckung der Nanopartikeloberfläche mit Acetat von 30 %, welches durch den Einsatz des Zinkacetat-Dihydrats als Edukt in der Reaktionslösung vorliegt.<sup>[188]</sup> Die niedrige Bedeckung mit Ligand kann durch den Einsatz des Basenüberschusses erklärt werden. Das Verhältnis des Zinkacetats zur Base bestimmt zum Einen die Oberflächenzu-

<sup>3</sup> $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0}(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT})$  ( $P_m$  ist die molare Permittivität.)

sammensetzung und zum Anderen die Menge des vorhandenen Liganden.<sup>[176,189]</sup> Folglich ist die Stabilisierung der NP sowohl mit Wasser als auch mit unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und Chloroform auf Grund der Wechselwirkung mit dem Acetat-Liganden möglich. Organische Lösungsmittel wie Methanol, Dimethylformamid, Ethylenglycol, Acetonitril, Ethylacetat und 2-Butanon sind zu polar, um zur Partikelstabilisierung über die Wechselwirkung mit der unpolaren Methylgruppe des Acetats beizutragen, da die polare Carboxylgruppe mit einem oder zwei  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen koordiniert.<sup>[176]</sup>

ZnO-MWCNT-Komposite lassen sich auf Grund der hohen Masse einzelner zinkoxidbedeckter Nanoröhren nur kurzzeitig in organischen Lösungsmitteln suspendieren. Allerdings bleiben sie nicht in allen Lösungsmitteln intakt. Lösungsmittel, die die ZnO-NP stabilisieren können (Toluol, Chloroform, Wasser), bewirken deren Ablösung von den CNTs. Zusätzlich haben auch die nicht zinkoxidstabilisierenden Lösungsmittel wie Acetonitril, Ethylacetat und 2-Butanon eine fast vollständige Entfernung der NP von CNTs verursacht. Wenn die Ablösung der NP nicht auf deren Wechselwirkung mit dem jeweiligen Lösungsmittel zurückzuführen ist, dann liegt die Annahme nahe, dass die CNTs mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung treten. Dabei werden die Nanopartikel von der graphitischen Oberfläche verdrängt. Es wurden bereits Untersuchungen zur Adsorption verschiedener organischer Moleküle an den CNTs durchgeführt,<sup>[190-193]</sup> dabei wurde das Zusammenspiel zweier Adsorptionsmechanismen – hydrophobe und  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen – diskutiert. Da Acetonitril, Ethylacetat und 2-Butanon sowohl hydrophob sind als auch über  $\pi$ -Systeme verfügen, kann eine starke Adsorption an das Kohlenstoffgitter angenommen werden. Somit bleiben die ZnO-CNT-Komposite in polaren organischen Lösungsmitteln, die über keine Mehrfachbindungen verfügen, intakt.

### 3.1.4. Übertragbarkeit der Synthese auf einwandige und zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren

Die Anwendbarkeit der nasschemischen Synthese der ZnO-CNT-Komposite auf die Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlicher Anzahl von Wänden wurde überprüft. Hierfür wurden SWCNTs sowie DWCNTs verwendet, die jeweils einen Durchmesser von etwa 2 und 4 nm besitzen. Im Allgemeinen gilt, je kleiner der Durchmesser, desto höher ist die Krümmung der graphitischen Oberfläche, was zu erhöhter Wechselwirkung der einzelnen Röhren auf Grund von VAN-DER-WAAL's-Kräften und somit zu einer Bündelung führt.<sup>[26,194]</sup> Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.12 a gezeigt. Die ZnO-Synthese wurde nach der Vorschrift A.1.1 unter Zugabe von SWCNTs durchgeführt. Es handelt sich um eine hohe Zinksalzkonzentration (0.67 mmol/L), wie sie für die Untersuchung der orientier-

ten Anlagerung in Abschnitt 3.1.1 verwendet wurde. Die Erniedrigung der Zinksalzkonzentration auf 0.13 mmol/L führte zur Entstehung der ZnO-SWCNT-Komposite mit einer verbesserten Kristallitbelegung der CNT-Oberfläche, wie sie in Abbildung 3.12 b gezeigt ist. Der Ersatz des Reaktionslösungsmittels Methanol durch 2-Phenylethanol konnte zur weiteren Verbesserung der Belegung (Abbildung 3.12 c) beitragen. 2-Phenylethanol kann über die konjugierten  $\pi$ -Systeme effektiv mit der graphitischen Oberfläche wechselwirken und die CNTs somit stabilisieren. Die Entbündelung der SWCNTs führt wahrscheinlich zur Erleichterung der Wechselwirkung zwischen der graphitischen Oberfläche und Zinkoxid.

Tabelle 3.3.: Zusammenfassung der Durchmesser der ZnO-Nanokristalle auf DWCNTs bestimmt mittels Absorption, Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie.

Methode	Absorption	XRD	TEM
Durchmesser (nm)	6.6	7.2	5.3

Die Substitution des Reaktionslösungsmittels hatte eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Da das Zinksalz eine geringere Löslichkeit in 2-Phenylethanol als in Methanol zeigt,<sup>[195]</sup> wurde der Durchmesser der NP auf den SWCNTs bzw. DWCNTs von 5 nm bereits nach 2 Stunden erreicht. Die Größe der Partikel wurde aus TEM-Bildern, XRD-Diffraktogrammen und Absorptionsmessungen exemplarisch für ZnO-DWCNT-Komposite bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

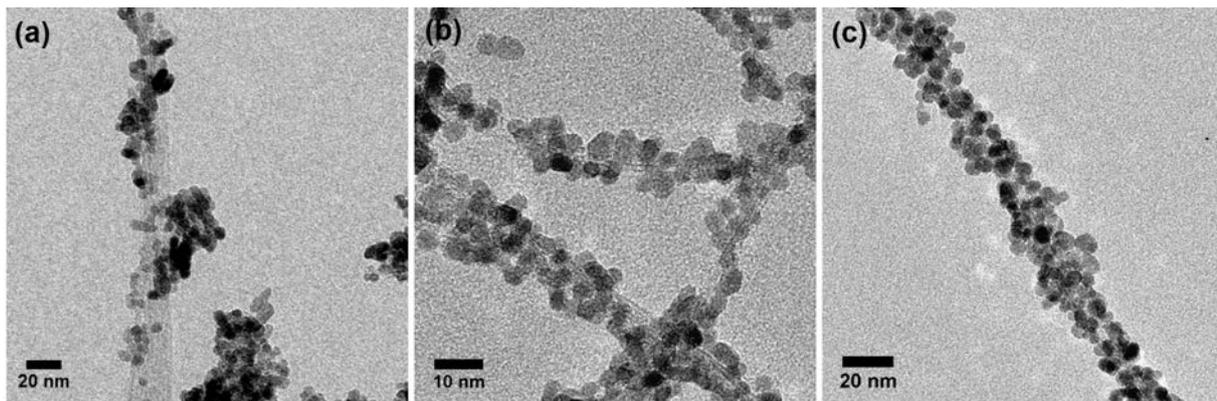


Abbildung 3.12.: TEM-Aufnahmen von ZnO-SWCNTs (a) hergestellt in Methanol mit einer Zinksalzkonzentration von 0.67 mmol/L, (b) hergestellt mit einer Zinksalzkonzentration von 0.13 mmol/L und (c) von ZnO-DWCNTs hergestellt in 2-Phenylethanol mit einer Konzentration von 0.13 mmol/L.

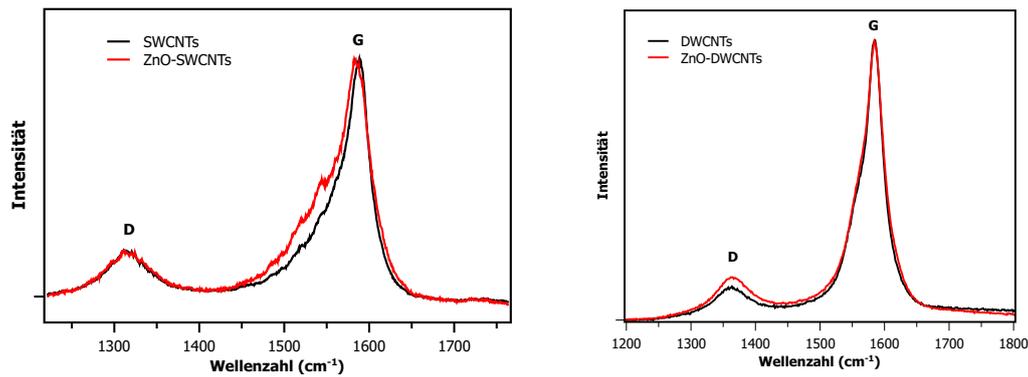


Abbildung 3.13.: RAMAN-Spektren von ZnO-SWCNTs (links) und ZnO-DWCNTs (rechts). Die Proben wurden mit einem Laser bei 442 nm Wellenlänge und einer Intensität von 2 mW angeregt.

Unter den gleichen Bedingungen durchgeführte Synthesen in Methanol lieferten ähnliche Größen erst nach 24 h (vgl. Abbildung 3.10 und Abbildung 3.11). Zusätzlich wurden ZnO-SWCNTs und ZnO-DWCNTs *via* RAMAN-Spektroskopie untersucht. Die in Abbildung 3.13 dargestellten Spektren zeigen in keinem Fall eine Änderung des Verhältnisses der *D*- zu *G*-Bandenintensität. Diese Ergebnisse weisen auf einen elektrostatischen Bindungstyp zwischen den ZnO-NP und der SWCNT- bzw. der DWCNT-Oberfläche hin, der im Abschnitt 3.1.1 für ZnO-MWCNT-Komposite diskutiert wurde.

## 3.2. Beschichtung der CNTs mit $\text{TiO}_2$

### 3.2.1. Synthese und Kristallisation

In Kapitel 3.1 wurde die Beschichtung der Kohlenstoffnanoröhren mit einer Lage aus Nanokristalliten durchgeführt und eingehend untersucht. Die Besetzung der CNTs mit ZnO-Nanoteilchen bedeutet, dass die CNT-Oberfläche auf Grund der Partikelgeometrie nicht zu 100 % bedeckt sein kann. Um eine durchgehende Schicht auf den CNTs herzustellen, eignet sich Titandioxid besonders gut. Das Material besitzt ähnliche physikalische Eigenschaften wie das Zinkoxid (vgl. Kapitel 2.2.1), hat aber den Vorteil, dass es sich als wenige Nanometer dicke Schicht aus der Vorstufenlösung abscheiden lässt.<sup>[88,196]</sup> Die Synthese, die analog zu Hanprasopwattana *et al.* durchgeführt wurde (Vorschrift A.1.6), beruht auf der Hydrolyse von Titan-(IV)-tetrabutylat in Ethanol.<sup>[88]</sup> Es wurde die Beschichtung von Siliziumdioxid-sphären untersucht, wobei das amorphe  $\text{TiO}_2$  die Sphären gleichmäßig und vollständig ummantelte. Das Ergebnis der Übertragung der Vorschrift auf die Beschichtung von CNT ist in Abbildung 3.14 a zu sehen. In der TEM-Aufnahme sind die  $\text{TiO}_2$ -MWCNT-Komposite gezeigt. Im stark vergrößerten Ausschnitt kann die kristalline CNT-Struktur deutlich von dem amorphen etwa 3 nm dicken  $\text{TiO}_2$ -Film unterschieden werden.

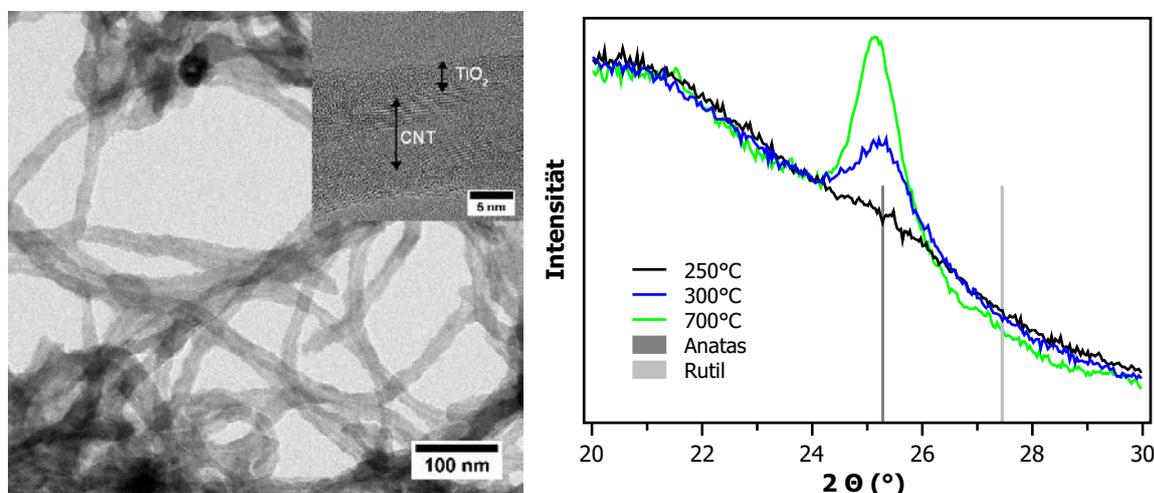


Abbildung 3.14.: TEM-Aufnahmen von  $\text{TiO}_2$ -CNT-Kompositen (links) und ein signifikanter Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms einer temperaturlösenden Messung des Komposits unter Verwendung einer Quarzkapillare (rechts).

Möchte man solche Komposite in elektronischen Bauteilen einsetzen, ist es wichtig, dass das halbleitende Material kristallin ist. Die Kristallinität gewährleistet eine gewisse Festigkeit sowie definierte elektronische Struktur des Materials. Um die Kristallisationstempe-

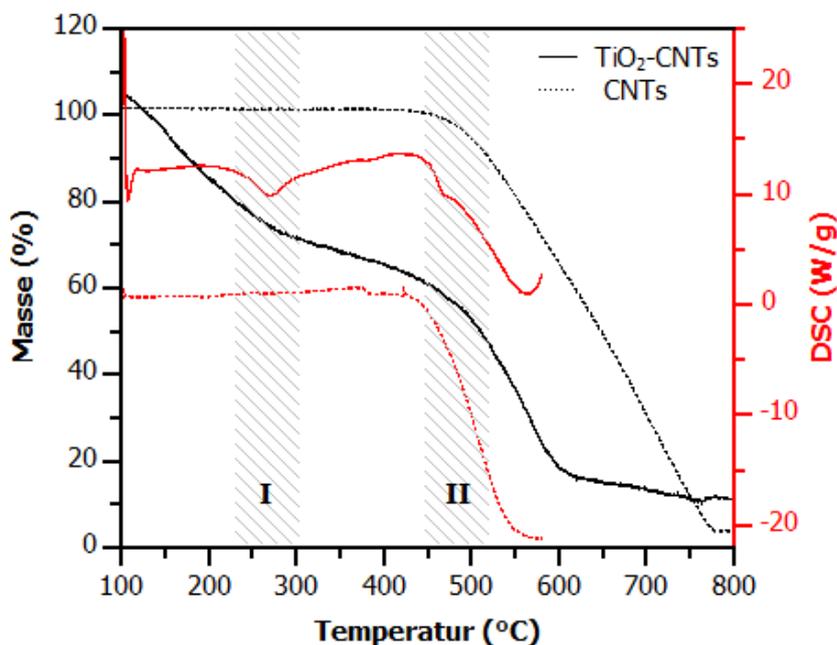


Abbildung 3.15.: Diagramm erhalten aus den TGA- (schwarz) und DSC-Untersuchungen (rot) der TiO<sub>2</sub>-CNT-Komposite (durchgezogene Linie) im Vergleich zu unbehandelten CNTs (gestrichelte Linie).

ratur der TiO<sub>2</sub>-Schicht auf den CNTs zu bestimmen, wurde postsynthetisch eine temperaturlöste XRD-Messung in einer Quarzkapillare (Vorschrift A.1.10) durchgeführt. Die Auftragung der Reflexintensität im 2 $\theta$ -Bereich von 20° bis 30° ist in Abbildung 3.14 b dargestellt und zeigt das Auftreten des {101}-Reflexes von Anatas ab einer Temperatur von 300 °C. Bis zu einer Temperatur von 700 °C wird keine Transformation des Kristalls zu Rutil beobachtet. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Temperaturbeständigkeit der Kohlenstoffstrukturen von der umgebenden Atmosphäre abhängt. In Anwesenheit von Sauerstoff verbrennen die CNTs bereits bei Temperaturen unter 500 °C.<sup>[197]</sup> Die unter Inertgasatmosphäre durchgeführten thermogravimetrischen und dynamischen differenzkalorimetrischen Analysen (TGA und DSC), deren Ergebnisse in Abbildung 3.15 aufgetragen sind, weisen darauf hin, dass die CNT-Verbrennung ab einer Temperatur von etwa 450 °C (gestrichelter Bereich II) einsetzt. In diesem Bereich wird eine starke Massenabnahme (TGA) sowie eine deutliche exotherme Reaktion (DSC) sowohl für Komposite als auch für unbehandelte CNTs registriert. Der grau unterlegte Temperaturbereich I beinhaltet für die Komposite eine etwa 30%ige Massenabnahme sowie eine exotherme Reaktion. Diese Charakteristika werden für die unbehandelten CNTs nicht beobachtet. Unter Zuhilfenahme der Abbildung 3.14 b lässt sich diese Beobachtung auf den Wasserverlust zurückführen,

der mit der Kristallisation einhergeht, da das amorphe Titandioxid anteilig Titanhydroxid enthält.<sup>[198]</sup>

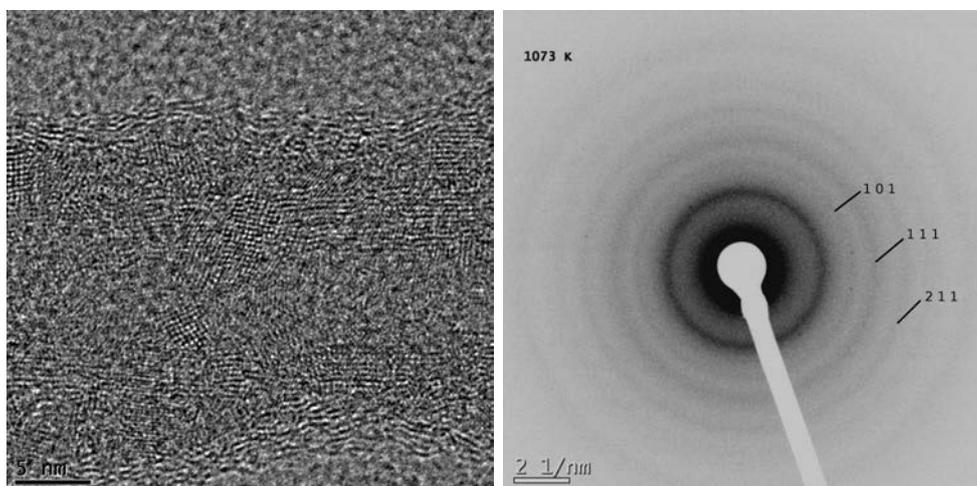


Abbildung 3.16.: HRTEM-Aufnahme eines  $\text{TiO}_2$ -beschichteten CNT erhitzt auf  $800^\circ\text{C}$  im Mikroskop-Halter (links) und TEM-Beugungsaufnahme der Probe (rechts), die zur Verdeutlichung invertiert wurde.

Aus den bislang vorgestellten Ergebnissen geht hervor, dass für die  $\text{TiO}_2$ -Kristallisation unter Inertgasatmosphäre nur ein sehr schmaler Temperaturbereich (etwa  $300$  bis  $400^\circ\text{C}$ ) erlaubt ist, in dem die CNT-Struktur erhalten bleibt. Um den erlaubten Temperaturbereich erweitern zu können wurden Heizexperimente im Transmissionselektronenmikroskop im Vakuum ( $10^{-7}$  mbar) durchgeführt. So konnte die Kristallisation und der Zustand der CNT-Struktur gleichzeitig beobachtet werden. Das Erhitzen auf  $800^\circ\text{C}$  im Vakuum hat die Kohlenstoffstruktur nicht beschädigt, wie das hochaufgelöste TEM-Bild in Abbildung 3.16 a bestätigt. Das in Abbildung 3.16 b gezeigte TEM-Beugungsbild, das von  $\text{TiO}_2$ -CNT-Kompositen nach der Behandlung bei  $800^\circ\text{C}$  aufgenommen wurde, weist die  $\{101\}$ -,  $\{111\}$ - und  $\{211\}$ -Ringe auf. Die Ausbildung der Anatas-Ringe bei tieferen Temperaturen konnte auf Grund des Beugungsringes des amorphen Kohlenstofffilms, der als Trägersubstanz fungiert, nicht festgestellt werden. Der Beugungsring von Kohlenstoff überlagert den intensivsten  $\{101\}$ -Anatasreflex. Um diese Lücke zu füllen, wurde eine weitere temperaturlöste XRD-Messung durchgeführt. Um höhere Temperaturen zu erreichen, wurde ein Korund-Probenhalter verwendet. Die aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.17 zu sehen. Die beiden grauen Kurven bei  $200$  und  $300^\circ\text{C}$  zeigen reine Korund-Reflexe. Ab einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  können bereits die  $\{101\}$ - sowie der  $\{200\}$ -Anatas-Reflexe beobachtet werden, die mit steigender Temperatur immer intensiver werden, bis es bei  $800^\circ\text{C}$  zur Ausbildung der Rutil-Reflexe kommt. Bei  $900^\circ\text{C}$  werden ausschließlich Rutil-Reflexe gemessen.

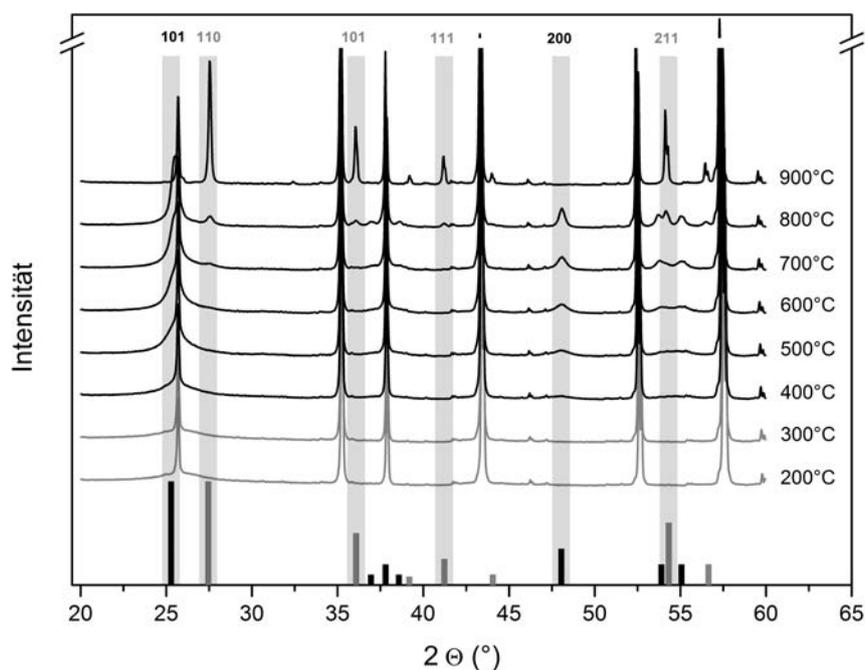


Abbildung 3.17.: Röntgendiffraktogramme von TiO<sub>2</sub>-CNTs auf einem Korund-Probenhalter aufgenommen im Temperaturbereich von 200 bis 900 °C. Die schwarzen Balken stellen die Referenzreflexe der Anatasphase und die grauen Balken die der Korundphase dar.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich zur Kristallisation von amorphem Titandioxid im Komposit Temperaturen von 400 bis 700 °C im Vakuum gut eignen, wenn Anatas die gewünschte Kristallstruktur ist.

### 3.2.2. Elektrische Messungen

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der TiO<sub>2</sub>-MWCNT-Komposite, mit deren Herstellung sich der Abschnitt 3.2 befasst, wurde in Kooperation mit Thomas Dufaux und Marco Burghard vom Max-Planck-Institut in Stuttgart durchgeführt. Um die Leitfähigkeit der Komposite zu überprüfen, wurden TiO<sub>2</sub>-MWCNTs (siehe Abbildung 3.14 links) auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat verteilt und mittels thermischer Bedampfung mit Gold als Elektroden kontaktiert. Diese Anordnung konnte mit dem Rasterelektronenmikroskop (AFM, *atomic force microscope*) sichtbar gemacht werden und ist in Abbildung 3.18 a gezeigt. Anschließend wurde die Stromspannungscharakteristik aufgezeichnet, die in Abbildung 3.18 c in blau aufgetragen ist. Die registrierte Stromstärke zeigt Werte in der Größenordnung von 10<sup>-4</sup> nA und ist damit vernachlässigbar. Damit wirkt die TiO<sub>2</sub>-Schicht isolierend. Da CNTs über eine hohe Leitfähigkeit (siehe 2.3.1) verfügen und TiO<sub>2</sub> auf Grund der großen Bandlücke ein isolierendes Material ist, kann ein direkter Gold-CNT-Kontakt ausgeschlossen werden. Dies spricht für eine durchgehend intakte TiO<sub>2</sub>-Beschichtung.

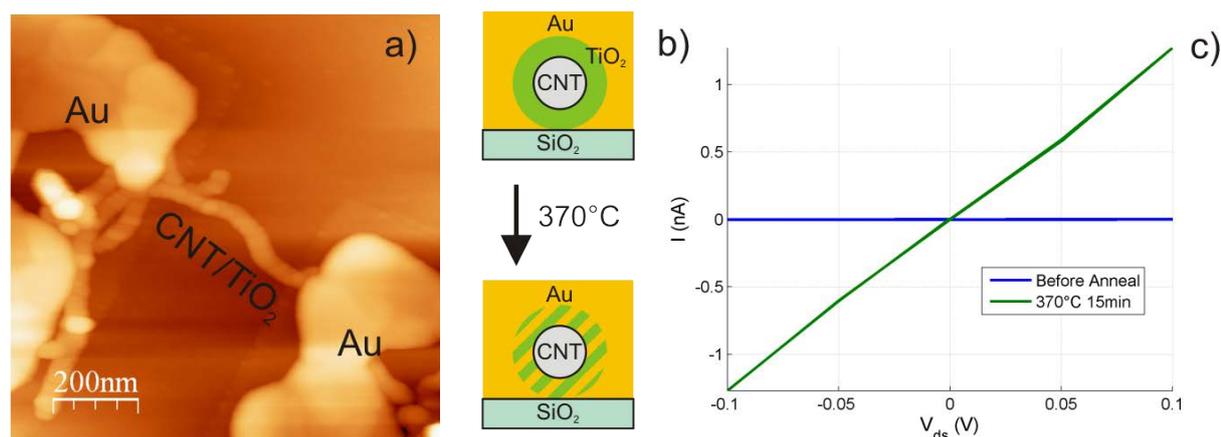


Abbildung 3.18.: (a) Ein AFM-Bild des TiO<sub>2</sub>-CNT-Komposits, das an zwei Seiten mit Goldelektroden kontaktiert ist. Die Elektroden sind auf Grund des Legierungsprozesses bei 370 °C verformt. (b) Schematische Darstellung des Legierungsprozesses innerhalb des Goldkontaktes. (c) Stromspannungscharakteristik der kontaktierten Komposite vor (blau) und nach (grün) der Behandlung bei 370 °C.

Das Komposit kann leitfähig gemacht werden, indem die goldkontaktierte Struktur unter Inertgasatmosphäre auf 370 °C erhitzt wird (Details zur Durchführung siehe Abschnitt A.2.3). Bei dieser Temperatur wird die Mobilität der Goldatome soweit erhöht, dass sie in das TiO<sub>2</sub> diffundieren können. In Abbildung 3.18 a sind die deformierten Kontakte als Folge der Temperaturbehandlung zu sehen. Bei diesem Verfahren wird die Fähigkeit des Goldes, Titan zu lösen,<sup>[199]</sup> und damit eine leitfähige Legierung zu erzeugen,<sup>[200]</sup> ausgenutzt. Der beschriebene Vorgang ist in Abbildung 3.18 c schematisch dargestellt.

Die anschließende elektrische Messung ergab Ströme im Nanoamperebereich (siehe Abbildung 3.18 c, grüne Kurve).

### 3.2.3. Kombinierte Beschichtung

Wie in vorangehenden Abschnitten gezeigt wurde, bietet die Titandioxid-Synthese die Möglichkeit eine gleichmäßige und dichte CNT-Beschichtung durchzuführen. Deshalb wurde diese Methode verwendet, um das Auffüllen der Zwischenräume der ZnO-CNT-Komposite sicher zu stellen. Die nach Vorschrift A.1.4 hergestellten ZnO-MWCNTs (Abbildung 3.19 a) wurde nach den Reinigungsschritten anstelle von unbehandelten CNTs in der TiO<sub>2</sub>-Synthese eingesetzt. Die detaillierte Durchführung kann in Abschnitt A.1.7 nachgelesen werden. Das Ergebnis der Synthese ist ein TiO<sub>2</sub>-ZnO-MWCNT-Komposit, das

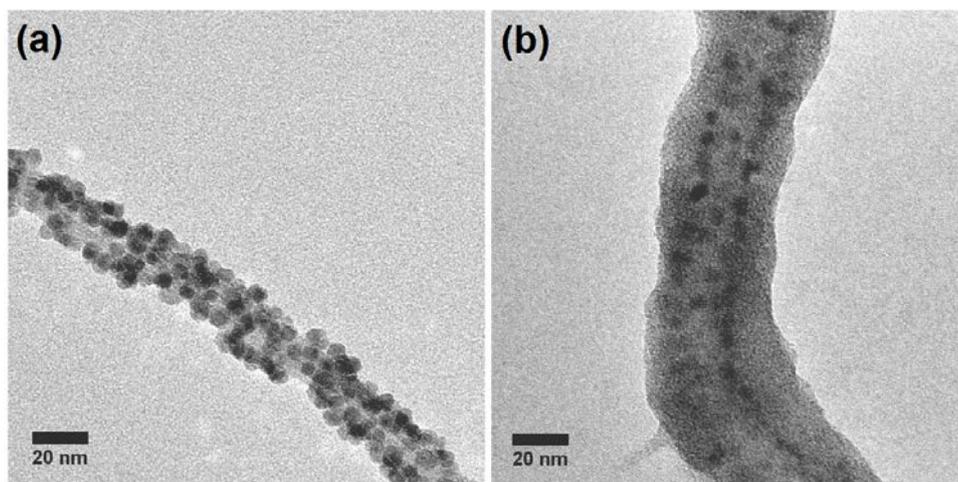


Abbildung 3.19.: TEM-Aufnahme eines ZnO-MWCNT-Komposits (a) vor und (b) nach der Beschichtung mit TiO<sub>2</sub>.

in Abbildung 3.19 b dargestellt ist. Die Dicke der Titandioxidbeschichtung beträgt etwa 10 nm, was der dreifachen Dicke der Beschichtung von unbehandelten CNTs entspricht. Es könnte sein, dass die ZnO-Partikel besser mit Titandioxid wechselwirken können als die graphitische Oberfläche der CNTs. Es wurden keine weiteren Experimente zur kombinierten Beschichtung durchgeführt, um diese Vermutung zu belegen.

Abbildung 3.20 zeigt eine zusätzliche transmissionselektronenmikroskopische Charakterisierung der TiO<sub>2</sub>-ZnO-MWCNT-Komposite. Hierbei handelt es sich um die energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM), welche jeweils die detektierten Elektronen des Energieübergangs in der Titan-L-Schale, Zink-L-Schale und Kohlenstoff-K-Schale zur Bildgebung verwendet. Die Methode erlaubt eine elementspezifische Visualisierung

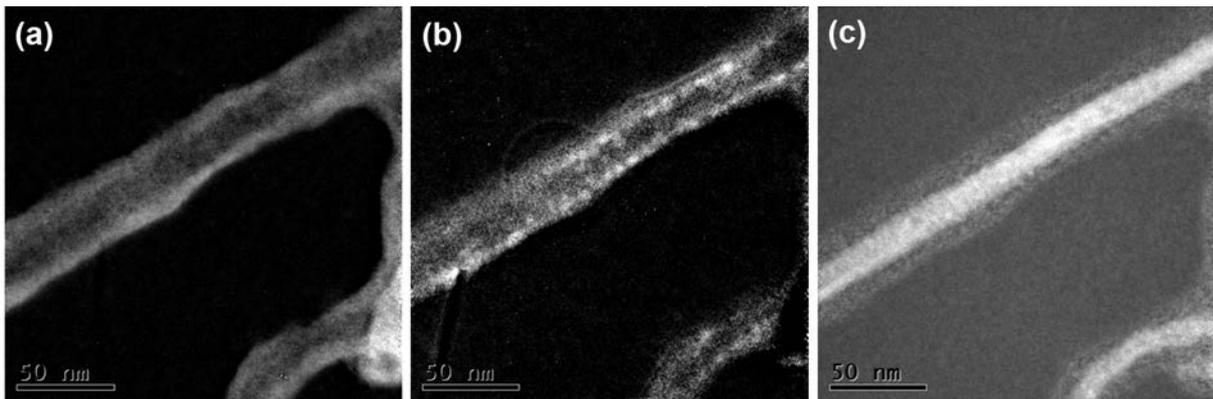


Abbildung 3.20.: Energiegefilterte TEM-Bilder eines  $\text{TiO}_2$ -ZnO-CNT-Komposits aufgenommen an der (a) Titan-L-Kante, (b) Zink-L-Kante und (c) Kohlenstoff-K-Kante.

der Struktur. In Abbildung 3.20 kann die  $\text{TiO}_2$ -Schicht (a) von den ZnO-Kristalliten (b) und dem Kohlenstoffröhrchen (c) unterschieden werden.

### 3.3. Funktionsweise eines ZnO-DWCNT-FETs

In diesem Kapitel wird der Einsatz der im Kapitel 3.1 vorgestellten ZnO-CNT-Komposite in FETs beschrieben und diskutiert. Der Einfluss von ZnO-NP auf die Funktionsweise des FETs ist dabei von besonderem Interesse, da es angenommen wird, dass unmittelbare räumliche Nähe von ZnO-NP und CNT im Komposit zur gegenseitigen Beeinflussung der Eigenschaften führen kann. Für die FET-Herstellung wurden mit ZnO-NP dekorierte DWCNTs (zweiwändige Kohlenstoffnanoröhren, *double-wall carbon nanotubes*) verwendet. Die Verwendung von DWCNTs ist deshalb notwendig, weil die hohe Oberflächenenergie der SWCNTs auf Grund des kleinen Röhrenradius zu deren Bündelung in organischen Lösungsmitteln führt.<sup>[26]</sup> Dies hat zur Folge, dass ein ZnO-SWCNT-Komposit immer aus einem mit ZnO-NP bedeckten SWCNT-Bündel besteht. Da immer ein Viertel aller SWCNTs metallischen Charakter aufweist, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass die Komposite für FETs unbrauchbar sind. DWCNTs besitzen im Vergleich zu SWCNTs einen größeren Radius, was die Bündelung der CNTs in organischen Lösungsmitteln deutlich mindert. Somit sind ZnO-DWCNTs gut definierte Komposite, die zum Teil dennoch halbleitenden Charakter besitzen.

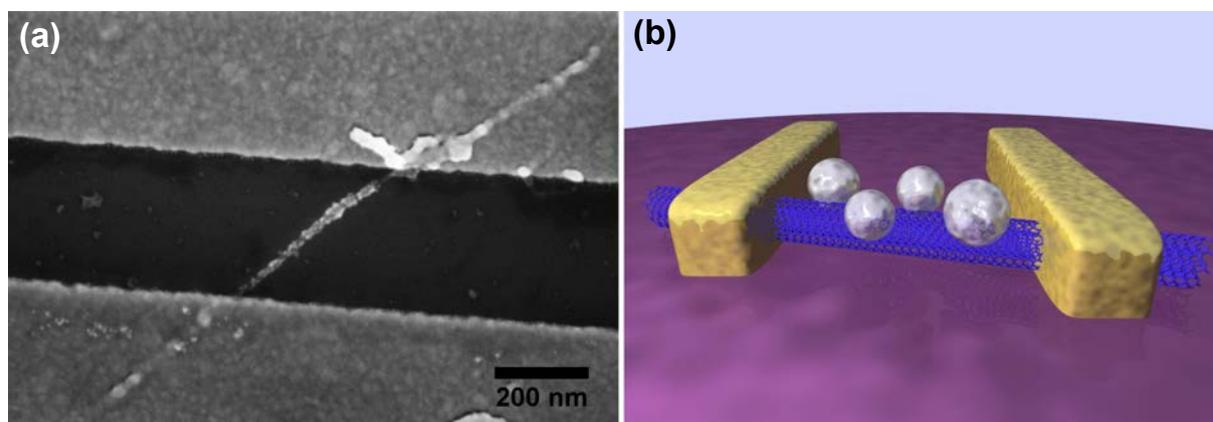


Abbildung 3.21.: (a) Eine Rasterelektronenaufnahme eines einzelnen ZnO-DWCNT-Komposits, der mit Goldelektroden kontaktiert wurde. Es handelt sich um eine FET-Anordnung, in der die Goldkontakte als Quelle und Senke eingesetzt werden, Gatter befindet sich unterhalb des Substrats und ist nicht zu sehen. (b) Zur Verdeutlichung ist zusätzlich eine schematische Darstellung der Anordnung gezeigt.

Ein einzelnes ZnO-DWCNT wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlolithographie an beiden Enden mit Goldelektroden kontaktiert. Um einen guten Elektrodenkontakt zu den DWCNTs zu gewährleisten, wurden die Flächen, die anschließend mit Gold bedampft wurden, selektiv mit Wasser behandelt, um den größten Teil der ZnO-NP zu entfernen.

Die Abbildung 3.21 zeigt exemplarisch eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme eines einzelnen beidseitig kontaktierten Komposits sowie dessen schematische Darstellung.

Als Kontrolle wurden FETs aus unbeschichteten DWCNTs hergestellt. Die Kontroll- sowie die Komposittransistoren wurden unter Umgebungsdruck und im Vakuum untersucht. Zusätzlich wurden die Bauelemente einer Weißlichtquelle ausgesetzt, um die Lichtempfindlichkeit zu testen.

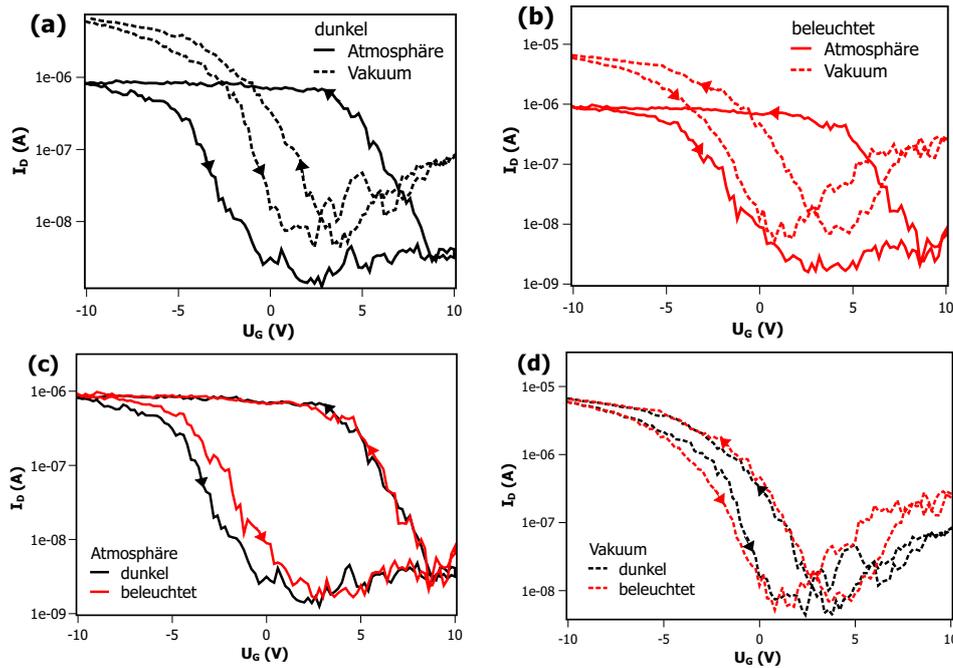


Abbildung 3.22.: Der Vergleich zwischen den DWCNT-FET-Transfercharakteristika unter Atmosphärenbedingungen (durchgezogene Linie) und unter Vakuum (gestrichelte Linie) (a) im Dunklen und (b) unter Weißlichtbeleutung (Xenongasentladungslampe, 400 W) zeigt keine nennenswerte Verschiebung der Schwellenspannung. Der Vergleich zwischen den DWCNT-FET-Transfercharakteristika unter Beleuchtung (rote Kurve) und im Dunklen (schwarze Kurve) (c) bei Normalbedingungen und (d) im Vakuum schließt den Einfluss der Beleuchtung auf die  $I_U$ -Kurven aus. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Spannung von  $U_{DS} = +1$  V, die zwischen Quelle und Senke angelegt wurde, durchgeführt.

Die Austrittsarbeit der DWCNTs liegt bei etwa  $4.9$  V<sup>[201]</sup> und somit niedriger als die des Goldes, die  $5.3$  V beträgt. Durch das Angleichen der Fermi-Niveaus entsteht deshalb eine SCHOTTKY-Barriere und zusammen mit dem *Pinning* in Anwesenheit von Sauerstoff, wird der Löchertransport begünstigt, somit ist der Transistor vom p-Typ.<sup>[202]</sup> Dieses Verhalten wird für Kontroll- sowie Komposittransistoren unter Atmosphärenbedingungen beobachtet (Abbildung 3.22 und Abbildung 3.23) und manifestiert sich in der Zunahme der Stromstärke bei negativen Gatter-Spannungen (vgl. Kapitel 2.3.1). Mit der Ausbil-

derung einer Hysterese unter Atmosphärenbedingungen zeigen beide Typen ein weiteres gemeinsames Verhalten, was auf die Feuchtigkeit sowie Verunreinigungen durch den Lithographieprozess zurückzuführen ist.<sup>[203–206]</sup> Im Vakuum ( $10^{-5}$  mbar) nimmt die Hystereseamplitude unter Wasserdesorption ab. Besonders deutlich kann das Zusammenfallen der Hysterese unter Vakuum für DWCNT-FET in Abbildung 3.22 a und b beobachtet werden, dabei ist die Wasserdesorption der einzige Einfluss, der in der Transfercharakteristik der Kontrolltransistoren sichtbar wird. Die Beleuchtung der Transistoren führt zu keiner Veränderung der  $I_U$ -Kurven sowohl unter Atmosphärenbedingungen als auch im Vakuum (Abbildung 3.22 b und c). Die Komposittransistoren zeigen in Abbildung 3.23

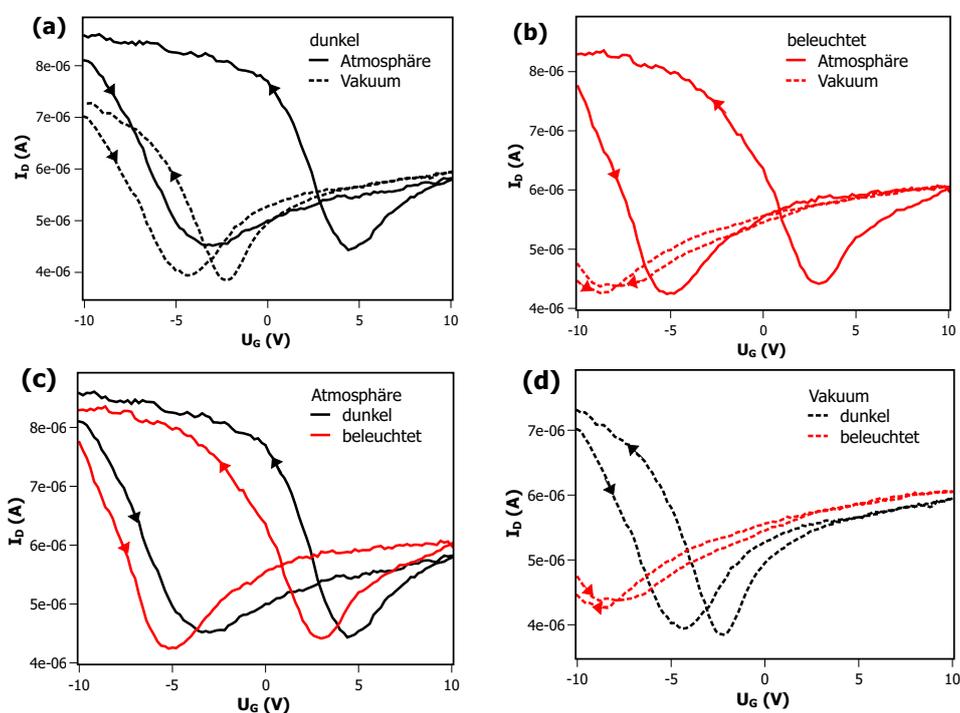


Abbildung 3.23.: Vergleich zwischen den ZnO-DWCNT-FET-Transfercharakteristika unter Atmosphärenbedingungen (durchgezogene Linie) und den unter Vakuum (gestrichelte Linie) (a) im Dunklen und (b) unter Weißlichtbeleuchtung (Xenongasentladungslampe, 400 W). Die Verschiebung der Schwellenspannung unter Vakuumeinfluss ist unter Beleuchtung (b) stärker ausgeprägt als im Dunklen (a). Der Vergleich zwischen den ZnO-DWCNT-FET-Transfercharakteristika unter Beleuchtung (rote Kurve) und im Dunklen (schwarze Kurve) (c) bei Normalbedingungen und (d) im Vakuum zeigt, dass die Schwellenspannungsverschiebung unter Beleuchtung im Vakuum (d) stärker auf Grund von Sauerstoffabwesenheit ist. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Spannung von  $U_{DS} = +1$  V, die zwischen Quelle und Senke angelegt wurde, durchgeführt.

eine deutliche Änderung der Schwellenspannung bei Änderung der Umgebungsbedingungen bzw. unter Beleuchtung. Wird der Transistor ins Vakuum gebracht bzw. mit einer

Weißlichtquelle bestrahlt, verschiebt sich das Kurvenminimum in Richtung negativer Gatterspannungen. Die Erklärung für dieses Verhalten soll die folgende Diskussion liefern.

Auf Grund der starken Sauerstoffaffinität des Zinnoxids adsorbiert  $O_2$  in Form von  $O_2^-$  auf der Oberfläche der ZnO-NP unter Atmosphärenbedingungen. Das bedeutet, dass der n-Halbleiter Zinkoxid durch Ladungsübertragung Sauerstoff binden kann. Ein zusätzlicher Ladungstransfer wird durch die Nanopartikelanbindung an die DWCNTs möglich. Die Elektronen können von ZnO-NP auf die DWCNTs übertragen werden, denn die Leitungsbandkante von ZnO liegt bei etwa  $-4.5\text{ eV}$  (in Bezug auf das Vakuumniveau) und somit oberhalb des Fermi-Niveaus von Nanoröhren. Wird Sauerstoff durch das Anlegen von Vakuum ausgeschlossen, wird erwartet, dass der Elektronentransfer von ZnO auf DWCNTs bevorzugt wird und sich in der Transfercharakteristik des Transistors niederschlägt. Tatsächlich wird eine Verschiebung der Schwellenspannung von mehr als einem Volt zu niedrigeren Werten beobachtet (siehe Abbildung 3.23a), was den Elektronenfluss von ZnO zu CNTs bestätigt und somit eine n-Dotierung des Transistorkanals anzeigt. Heinze *et al.* konnten auf Grund ähnlicher Verschiebung die n-Dotierung von SWCNTs durch Kalium nachweisen.<sup>[134]</sup> Das bedeutet, dass durch Sauerstoffausschluss ein Ladungsübertrag von ZnO zu DWCNTs in der Transfercharakteristik sichtbar wird, was zu der Feststellung führt, dass die Komposittransistoren sauerstoffempfindlich sind. Ein vergleichbares Verhalten konnte bei Kontrolltransistoren ohne ZnO nicht beobachtet werden.

Wird der ZnO-DWCNT-Transistor unter Atmosphärenbedingungen und unter Vakuum beleuchtet und die dabei aufgenommenen Transfercharakteristika verglichen, wird die Verstärkung des Dotierungseffektes beim Wechsel von Sauerstoff zu Vakuum sichtbar (Abbildung 3.23b). Die Verschiebung der Schwellenspannung nimmt im Vergleich zu den Transistoren im Dunklen zu (vgl. Abbildung 3.23a). Um diese Beobachtung zu erklären, müssen die Elektronenwege bei Sauerstoffanwesenheit und im Vakuum verglichen werden. Bei Beleuchtung und Sauerstoffatmosphäre stehen den photogenerateden Elektronen im ZnO drei kompetitive Wege zur Verfügung.<sup>[207]</sup> Die Elektronen können entweder mit gleichzeitig photogenerateden Löchern wieder rekombinieren oder an Gitterfehlplätzen eingefangen werden oder sie wandern zu den Oberflächenzuständen und können dort mit Sauerstoff in Wechselwirkung treten. Wie bereits beschrieben entsteht durch das Andocken an die DWCNTs der zusätzliche Weg der Elektronenübertragung auf das Kohlenstoffnanoröhrchen auf Grund der günstigen Ausrichtung der Bänder innerhalb des Komposits. Die Möglichkeit des Elektronentransfers zum CNT wurde bereits für verschiedene NP-CNT-Systeme nachgewiesen.<sup>[161,168,208–212]</sup> Beim Anlegen eines Unterdrucks werden Wechselwirkungen mit Sauerstoff eliminiert, so dass mehr photogeneratede Elektronen zur n-Dotierung des Transistorkanals beitragen können.

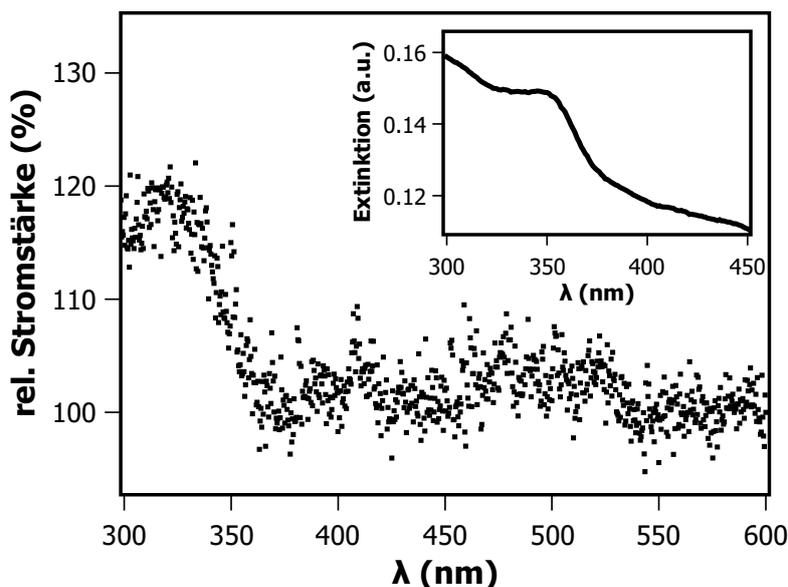


Abbildung 3.24.: Aktionsspektrum des ZnO-DWCNT-CNT-FET. Die Änderung der Stromstärke kann unterhalb der Wellenlänge von 380 nm, die dem Bandkantenübergang der 5.8 nm großen ZnO-NP entspricht (siehe Ausschnitt rechts oben im Bild), beobachtet werden. Der dargestellte Wellenlängenbereich wurde mit einer Rate von 3 s/nm gescannt. Die angelegte Spannung zwischen Quelle und Senke betrug  $U_{DS} = +1$  V und die Gatterspannung wurde auf  $U_G = 0$  V festgelegt. Die Messung wurde im Vakuum durchgeführt.

In Abbildung 3.23c werden die Transfercharakteristika in Anwesenheit von Sauerstoff im Dunklen und bei Beleuchtung verglichen. Es wird eine Schwellenspannungsverschiebung von etwa 1 V und eine Stromzunahme bei  $U_G = 0$  V beobachtet, was auf eine schwache Photo-n-dotierung hinweist. Wird der gleiche Transistor im Vakuum abwechselnd bei Dunkelheit und unter Beleuchtung vermessen, ist die Schwellenspannungsverschiebung drei Mal so groß im Vergleich zu Atmosphärenbedingungen (Abbildung 3.23 d). Diese Beobachtung unterstützt die Annahme, dass die Wechselwirkungen der Elektronen mit dem auf NP-Oberfläche adsorbierten Sauerstoff die n-Dotierung (d. h. Elektronenübertragung von ZnO-NPs zu DWCNTs) vermindern bzw. unterdrücken. Wird das Sauerstoff dagegen entfernt wird eine schwache n-Dotierung sichtbar (Abbildung 3.23 a), die durch zusätzliche photogenerierte Ladungsträger deutlich verstärkt wird (Abbildung 3.23 d).

Einen Beweis für die Entstehung zusätzlicher Ladungsträger im Zinkoxid durch die Beleuchtung liefert die spektralaufgelöste Photostrommessung. Die Messung erfolgte im Vakuum bei konstanten  $U_D = 1$  V und  $U_G = 0$  V, wobei die Wellenlänge der Strahlungsquelle kontinuierlich verändert und der Strom ( $I_D$ ) aufgezeichnet wurde. In (Abbildung 3.24) ist

ein deutlicher Stromanstieg bei einer Wellenlänge von 350 nm, die der Wellenlänge der Bandkantenabsorption von hier verwendeten ZnO-NPs entspricht, zu sehen.

Der Photodotierungsmechanismus lässt sich wie folgt zusammenfassen. Die Änderung der Transistorenumgebung von Normalatmosphäre zu Vakuum unter Beleuchtung führt zur Verstärkung der n-Dotierung der CNTs, was als Folge der Sauerstoffdesorption am ZnO erklärt werden kann. In Abbildung 3.25 ist der angenommene Dotierungsmechanismus schematisch dargestellt. Wie bereits diskutiert, kann Sauerstoff an ZnO leicht chemisorbiert werden. Im Dunklen kann  $O_2$  ein Elektron von ZnO aufnehmen, wobei die  $O_2^-$  Spezies entsteht, die an der ZnO-Oberfläche gebunden ist. Wird das ZnO beleuchtet, entstehen Elektron-Loch-Paare. Dabei migrieren die Löcher an die Oberfläche, wo sie die  $O_2^-$  Spezies entladen (Abbildung 3.25 a). Währenddessen können die Elektronen entweder mit Löchern rekombinieren oder gleichermaßen zur Oberfläche wandern, wo sie die Readsorption des Sauerstoffs bewirken. Zusätzlich, da das ZnO als ZnO-DWCNT-Komposit vorliegt, können die Elektronen auf die DWCNTs übertragen werden. Folglich bei Sauerstoffabwesenheit – also im Vakuum – können die Elektronen entweder mit Löchern rekombinieren oder durch die Kohlenstoffnanoröhren akzeptiert werden (Abbildung 3.25 b). Im Falle des Elektronentransfers auf DWCNTs, bleiben die Löcher als positive Ladung auf den ZnO-NPs und können somit eine zusätzliche Feldstärke auf die CNTs ausüben, welche wegen der räumlichen Nähe sehr effektiv wirkt.

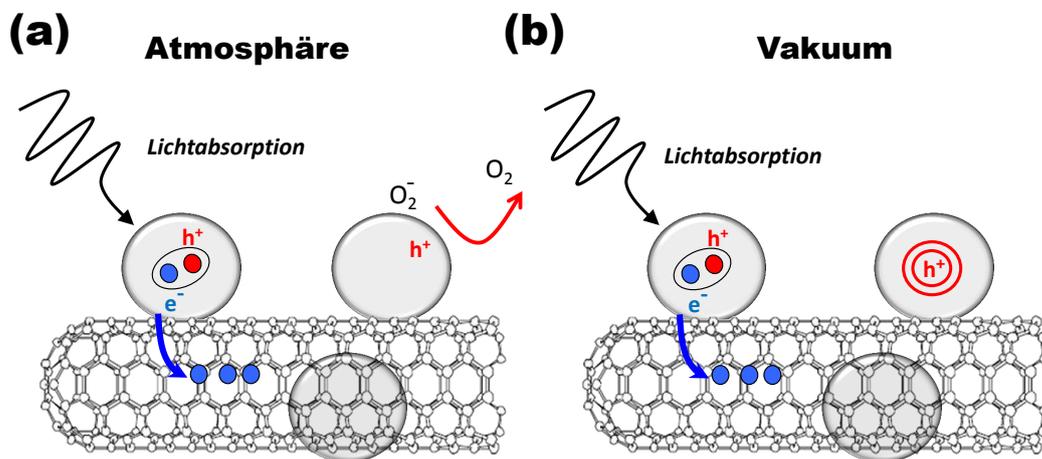


Abbildung 3.25.: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen Mechanismus für die Photodotierung in ZnO-DWCNTs (a) unter Sauerstoffeinfluss und (b) im Vakuum. Der Einfachheit halber ist ein einwandiges anstatt eines zweiwandigen CNT abgebildet.

In Verlauf der beschriebenen Untersuchung konnten die Änderungen in den Transfercharakteristika von ZnO-DWCNT-FET den Änderung der Umgebungsbedingung sowie der Bestrahlung durch eine Weißlichtquelle zugeordnet werden. Die gezeigte Sauerstoff- bzw.

Lichtempfindlichkeit wurde durch die Anbindung der ZnO-NP an das DWCNT ermöglicht. Da diese Eigenschaften ohne ZnO nicht beobachtet wurden, sind die vorgestellten ZnO-DWCNT-FETs ein Beispiel für anwendungsbezogenes Materialdesign auf der Nanometerskala.

## 3.4. Herstellung von ITO-CNT-Elektroden

Die Einsatzmöglichkeiten für Kohlenstoffnanoröhren als elektrochemische Elektroden oder in photovoltaischen Elementen wurden in Kapiteln 2.3.2 und 2.3.3 vorgestellt. Vorteilhaft für solchen Anwendungen ist eine große Oberfläche der Elektroden sowie eine gute Kontaktierung der einzelnen CNTs, um den effizienten Ladungsträgertransport zu gewährleisten. Eine vertikale Anordnung der Kohlenstoffnanoröhrchen wird beiden Kriterien gerecht. Dabei kann der Rückkontakt durch das direkte Wachstum der CNTs auf einem leitfähigen Substrat gesichert werden. Damit Lichtdurchlässigkeit für photoaktive Elemente gegeben ist, wird die Verwendung von leitfähigen transparenten Oxiden auf Glasplatten angestrebt. In diesem Teil der Arbeit wurden Synthesen von MWCNTs auf ITO-Substraten vorgestellt und der Einsatz der MWCNT-ITO-Komposite als elektrochemische Elektroden und als Elektroden für Polymersolarzellen getestet.

Die CNT-Synthesen wurden in zwei verschiedenen Reaktoren durchgeführt. Dabei handelt es sich nicht wie üblich um Durchflussreaktoren, sondern um stationäre Reaktoren. Das Synthesegas wird in die Reaktorkammer am Anfang der Synthese einmal eingelassen und erst bei Beendigung der Synthese durch Abpumpen entfernt. Der Vorteil eines solchen Reaktors besteht darin, dass die Größe des Substrates nur durch die Größe der Heizplatte limitiert ist. Die Heizplatte beeinflusst dabei den Verlauf der Synthese nicht. In einem Durchflussreaktor dagegen spielen die Abmessungen insofern eine Rolle, als dass der Gasstromfluss an die jeweilige Substratgröße angepasst werden muss. Die beiden stationären Reaktoren wurden in Zusammenarbeit mit Frank Bürli, Hauke Heller und Beate Ritz sowie der fachbereichsinternen Werkstatt entwickelt. Sie sind analog im Aufbau, unterscheiden sich lediglich in der Kammergröße und der Größe der Heizplatten. In der Abbildung 3.26 sind die wichtigsten Daten vergleichend gegenübergestellt.

### 3.4.1. CNT-Wachstum im Reaktor I

Für das CNT-Wachstum wurden Glassubstrate mit einer etwa 100 nm dicken Beschichtung aus Indiumzinnoxid (ITO, *indium tin oxide*) verwendet. Ein 5 nm dicker Eisenfilm, der thermisch auf das ITO aufgebracht wurde, diente als Katalysator. Als obere Tem-

Tabelle 3.4.: Reaktoren I und II im Vergleich.

Reaktor	Volumen	Beheizte Fläche des Bornitrid-Elements
I	~ 4 L	5.1 cm <sup>2</sup>
II	~ 13 L	42.4 cm <sup>2</sup>

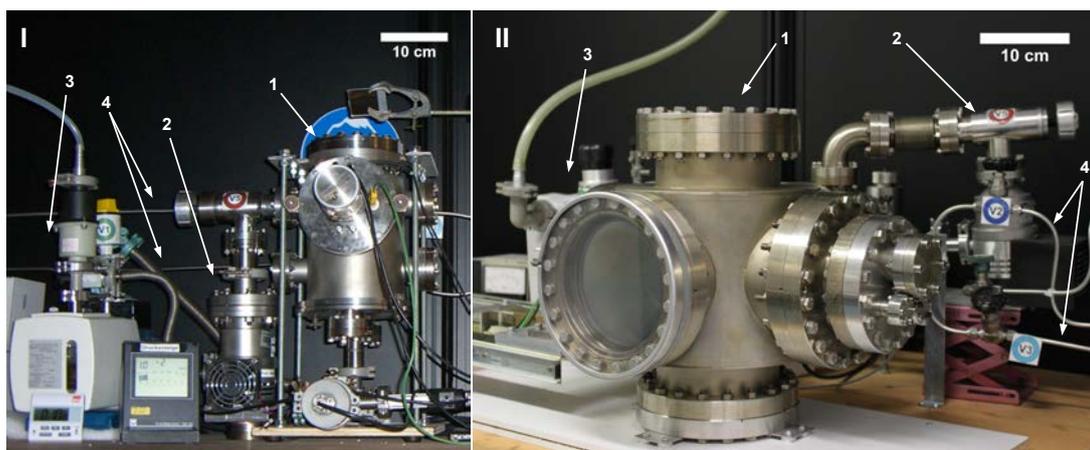


Abbildung 3.26.: Darstellung der Reaktoren I und II. Die beiden Reaktoren sind analog aufgebaut, sie bestehen jeweils aus einer Reaktionskammer (1), einer Turbo- (2) und einer Drehschieberpumpe (3). Das Stickstoffgas zum Spülen und das Reaktionsgas Acetylen werden über getrennte Leitungen (4) eingespeist.

peraturgrenze für die Versuche wurden  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgelegt, so dass der untere Kühlpunkt des verwendeten Aluminiumsilicatglases<sup>4</sup> nicht überschritten wurde. Die Untersuchung des Temperatureinflusses auf das CNT-Wachstum wurde im Bereich von  $450$  bis  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, hierfür wurde ein Acetylendruck von  $100\text{ mbar}$  eingestellt. Die Reaktionszeit betrug  $10$  Minuten.

Abbildung 3.27 zeigt die REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie) der CNT-Strukturen bei verschiedenen Temperaturen. Bei den Reaktionstemperaturen von  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  können neben CNTs auch spiralförmige Strukturen (Abbildung 3.27 a und b) sowie große sphärische Gebilde (Abbildung 3.28) beobachtet werden. Im Bereich von  $575\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  wachsen ausschließlich CNTs (Abbildung 3.27c–f). Bei  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$  als Reaktionstemperatur wird bereits kein flächendeckendes Wachstum von CNTs beobachtet. Wird die Temperatur weiter erniedrigt, kommt die Synthese ab einer Temperatur von  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  zum Erliegen und es werden keine CNTs gebildet. Trägt man den mittleren CNT-Durchmesser sowie dessen Standardabweichung gegen die Reaktionstemperatur auf, wird deutlich, dass die Temperaturerniedrigung nicht nur zu größeren Durchmessern führt, sondern auch eine breitere Größenverteilung zur Folge hat.

Der Einfluss des Acetylendruckes wurde für Temperaturen im Bereich von  $625$ - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht. Hierfür wurden die Synthesen unter einem Druck  $10$ ,  $30$ ,  $60$  und  $100\text{ mbar}$  Acetylen durchgeführt. Abbildung 3.30 a zeigt ITO mit Eisenkeimen, woraus gefolgert werden kann, dass  $10\text{ mbar}$  Acetylen nicht ausreichen, um ein Wachstum von CNTs zu bewirken.

<sup>4</sup>Nach Angaben des Herstellers beträgt die untere Kühlttemperatur des  $1737\text{ F}$  Aluminiumsilicatglases  $666\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

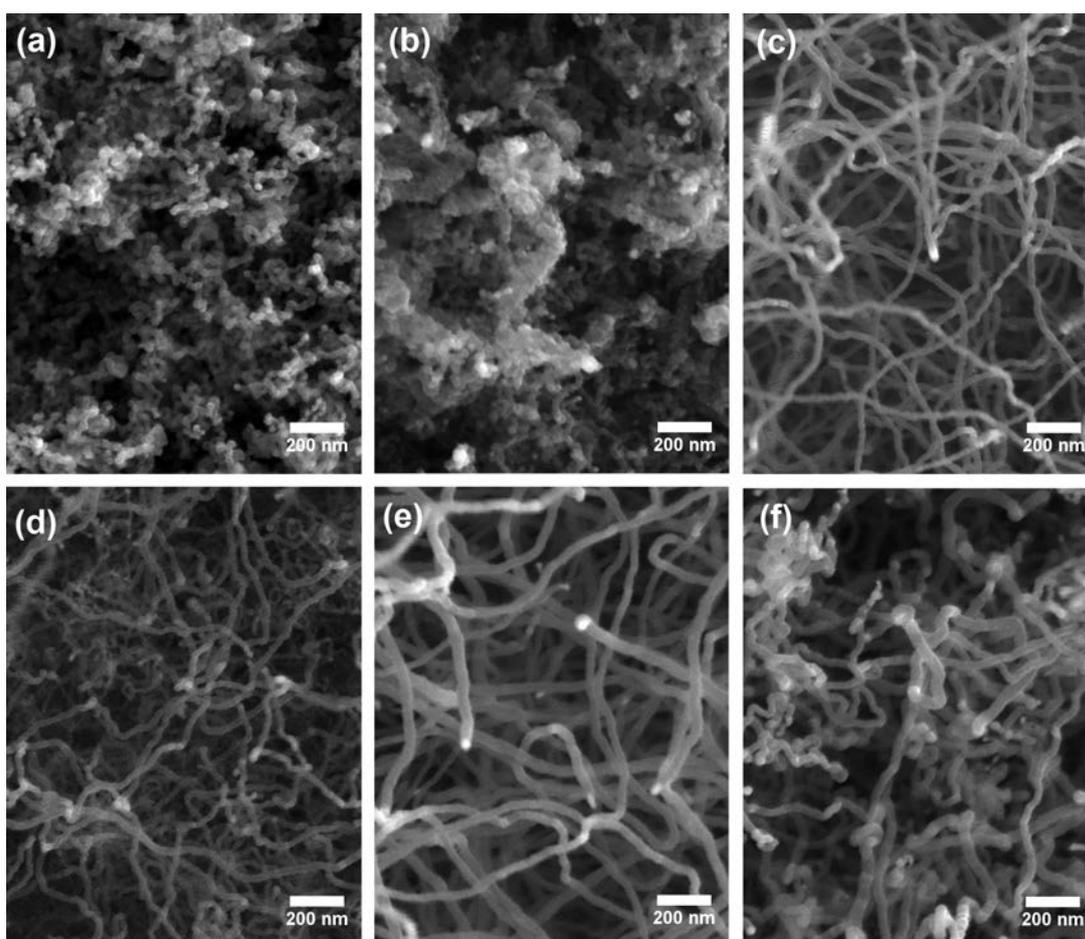


Abbildung 3.27.: REM-Aufnahmen der CNTs, die bei (a) 625 °C, (b) 600 °C, (c) 575 °C, (d) 550 °C, (e) 525 °C und (f) 500 °C hergestellt wurden.

Mit 30 und 60 mbar (Abbildung 3.30 b und c) lassen sich nanoröhrenähnliche Strukturen erzeugen, die allerdings spiralförmig und teilweise in Bündeln vorliegen. Erst der Druck von 100 mbar führt zu einem Wachstum von etwa 3 bis 6  $\mu\text{m}$  langen Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 3.30 d). Im Zuge dieser Untersuchung wurde das Verhalten der Substratbereiche, die nicht mit Eisen bedeckt waren, beobachtet, wobei eine deutliche morphologische Veränderung des ITO festgestellt wurde. Abbildung 3.31 zeigt deutliche Unterschiede in der Oberflächenstruktur mit abnehmendem Acetylendruck, außerdem nimmt der Widerstand der Substrats von (a) nach (d) um eine Größenordnung zu. Die Vermutung, dass die Änderung der Oberflächenmorphologie mit der Änderung der ITO-Zusammensetzung einhergeht, konnte durch EDX-Messungen bestätigt werden. Das Indium-Zinn-Verhältnis in einem unbehandelten Substrat entspricht 12 zu 1 (Tabelle 3.5) und ist vergleichbar mit den Verhältnissen in Abbildung 3.31 a und b unter Einwirkung von 100 und 60 mbar Acetylen. Mit weiter abnehmendem Druck sinkt das Verhältnis auf 9 zu 1 für 30 mbar

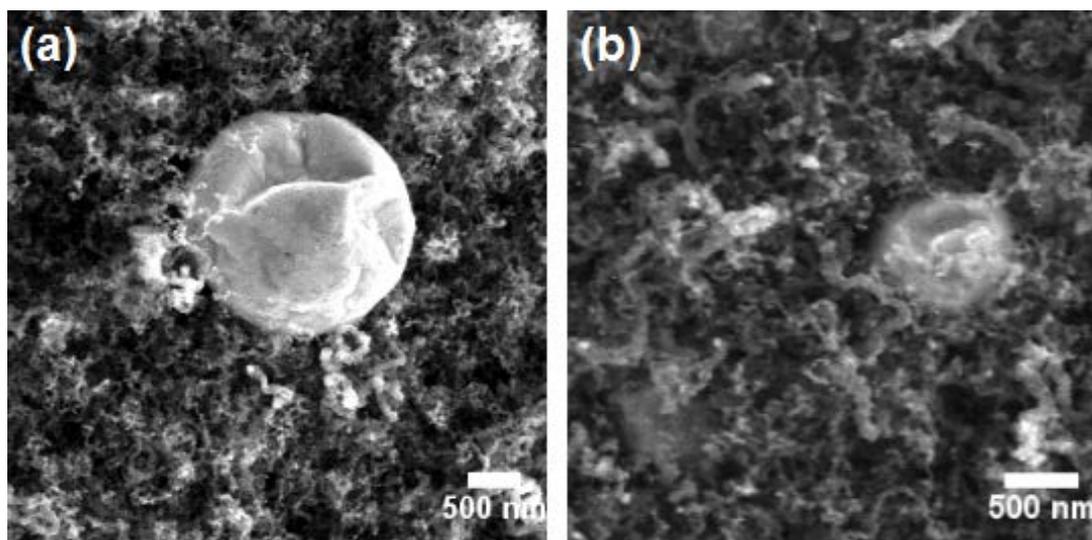


Abbildung 3.28.: Zusätzliche REM-Aufnahmen der CNTs, die bei (a) 625 °C, (b) 600 °C hergestellt wurden. Hier sind kugelförmige Kohlenstoffstrukturen zu sehen, die mehrere Hundert Nanometer groß sind.

(Abbildung 3.31 c) und sogar auf 6 zu 1 für 10 mbar (Abbildung 3.31 d). Da sich weder die Morphologie noch der Widerstand eines ITO-Substrates nach dem Erhitzen bis auf 650 °C im Vakuum ändert, können reine Temperatureffekte ausgeschlossen werden. Es wird vermutet, dass das Indium mit Acetylen flüchtige Verbindungen bildet, wodurch sich der Indiumanteil verringert. Diese Erklärung wird durch das gemessene Zinn-Kohlenstoff-Verhältnis<sup>5</sup> unterstützt (Tabelle 3.5), denn bei Acetyldrücken, die nach der Synthese Kohlenstoffüberschuss aufweisen, wurde eine Indiumabnahme festgestellt. Vergleicht man Abbildung 3.31 mit Abbildung 3.30, kann vermutet werden, dass der Kohlenstoffüberschuss durch das Nichtwachstum (a) bzw. durch das Wachstum kurzer Strukturen (b) zustande kommt. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei den verwendeten Synthesetemperaturen Indium ausreichend mobil ist, um mit Acetylen zu reagieren und sich auch an der CNT-Synthese zu beteiligen. Unter diesem Aspekt wird im Folgenden der Wachstumsmechanismus von CNTs diskutiert.

Als Katalysator für das CNT-Wachstum wurde eine 5 nm dicke Eisenschicht verwendet. In Abbildung 3.32 c ist ein REM-Bild eines mit Eisen bedampften ITO-Substrats zu sehen (vgl. mit Abbildung 3.32 a). Durch Vergrößerung wird deutlich, dass es sich nicht um eine geschlossene Eisenschicht, sondern um etwa 5 nm große Eisenpartikel handelt, die homogen über das Substrat verteilt sind. Bei der Beschichtung der Substrate mit dünnen Schichten spielt die Rauheit des Substrats sowie die Adhäsion des Adsorbats eine wichti-

<sup>5</sup>Der Zinnanteil war für alle gemessenen Substrate nahezu konstant, darum wurde er als Bezugspunkt gewählt.

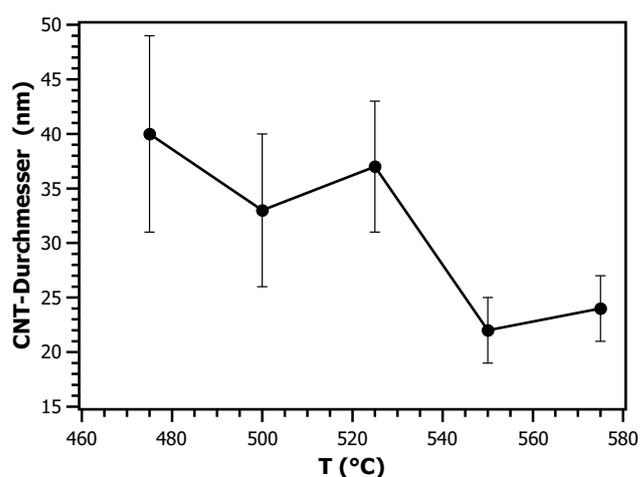


Abbildung 3.29.: Auftragung des CNT-Durchmessers als Funktion der Reaktionstemperatur.

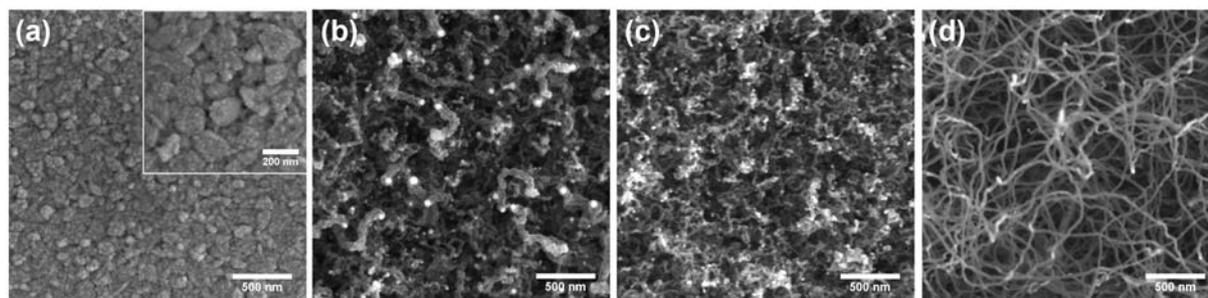


Abbildung 3.30.: REM-Aufnahmen der eisenbeschichteten ITO-Substrate nach der Synthese bei 575 °C unter der Einstellung folgender Acetylendrucke: (a) 10 mbar, (b) 30 mbar, (c) 60 mbar, (d) 100 mbar.

ge Rolle. Im Falle von ITO handelt es sich um eine extrem raue Oberfläche, was dem *Sputtering*-Herstellungsprozess geschuldet ist. Die mittels AFM vermessene  $25 \mu^2$  große Oberfläche (siehe Abbildung 3.32 b) wies eine Rauheit von 5 nm auf<sup>6</sup>. Dieser Umstand wird als Ursache für das Volmer-Weber-Wachstum<sup>[213]</sup> angenommen, welches das Inselwachstum bei thermischer Bedampfung beschreibt.

Bevor das Acetylen in den Reaktor eingelassen wurde, wurde das Substat auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Exemplarisch ist in Abbildung 3.32 d ein REM-Bild der eisenbeschichteten ITO-Oberfläche, die kurzzeitig auf 575 °C erhitzt wurde, dargestellt. Auffällig ist, dass kaum 5 nm große Partikel zu sehen sind, sondern nur noch Aggregate in der Größe von 20 bis 40 nm beobachtet werden. Das deutet auf die Erhöhung der Mobilität

<sup>6</sup>Es handelt sich um quadratische Rauheit  $R_q$ , die nach folgender Formel berechnet wurde:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum x_i^2}$$

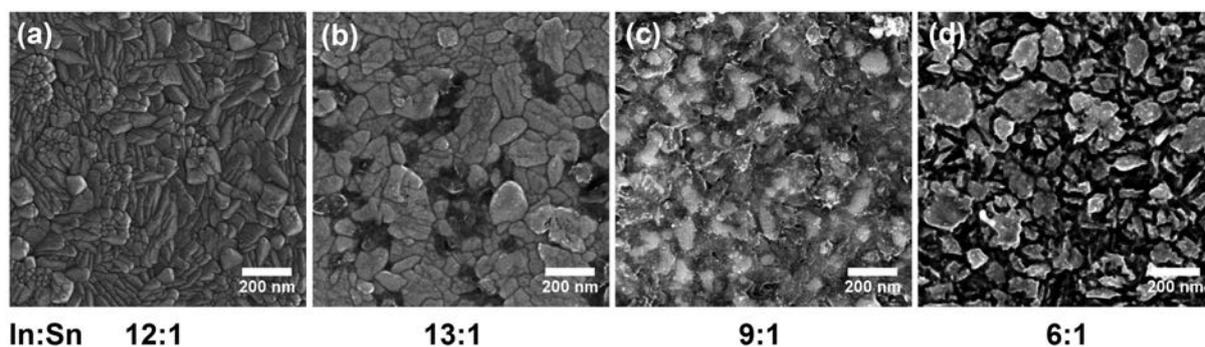


Abbildung 3.31.: ITO-Substrate ohne Eisen nach einer Behandlung bei 625 °C bei folgenden Acetylendrücken: (a) 100 mbar, (b) 60 mbar, (c) 30 mbar, (d) 10 mbar.

Tabelle 3.5.: Das Verhältnis von Indium zu Zinn zu Kohlenstoff im ITO, ermittelt aus EDX-Messungen nach Behandlung bei unterschiedlichen Acetylendrücken bei 625 °C.

$C_2H_2$ -Druck in mbar	In:Sn	C:Sn
unbehandelt	12:1	0
100	12:1	0
60	13:1	5:1
30	9:1	34:1
10	6:1	22:1

von Eisenatomen durch die gewählte Temperatur hin, so dass der Katalysator sich zu größeren Partikeln zusammenlagern kann, wobei die Oberflächenenergieniedrigung als treibende Kraft angenommen wird.

Nachdem das katalysatorbeschichtete Substrat auf die Reaktionstemperatur gebracht wurde, wurde das Acetylgas in ausreichender Menge hinzugegeben und somit das Wachstum initiiert. Nach 10 Minuten wurde die maximale Länge der CNTs erreicht, so dass längere Wachstumszeiten keine weitere Veränderungen brachten. Die Untersuchung der CNTs mittels TEM legt die Vermutung nahe, dass es sich um einen *Tip-Growth*-Mechanismus handelt, da die Katalysatorkeime an den CNT-Spitzen sowie innerhalb der Röhren beobachtet werden (Abbildung 3.33 a). Allerdings kann nicht mit Gewissheit ausgeschlossen werden, dass das Eisen sich nach der Synthese auch noch auf dem Substrat befindet. In Abbildung 3.33 b ist die hochaufgelöste TEM-Aufnahme eines *via* CVD hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchens gezeigt. Es sind deutlich mehrere Graphitflächen und der Hohlraum im Inneren der Röhre sichtbar. Allerdings erscheinen die Graphitschichten ungleichmäßig, was auf eine defektreiche Struktur hindeutet. DiLeo *et al.* stellten einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von D- zu G-Peakintensität im RAMAN-Spektrum und dem Anteil an MWCNTs in einer Probe her.<sup>[214]</sup> Aus einem typischen Spektrum der

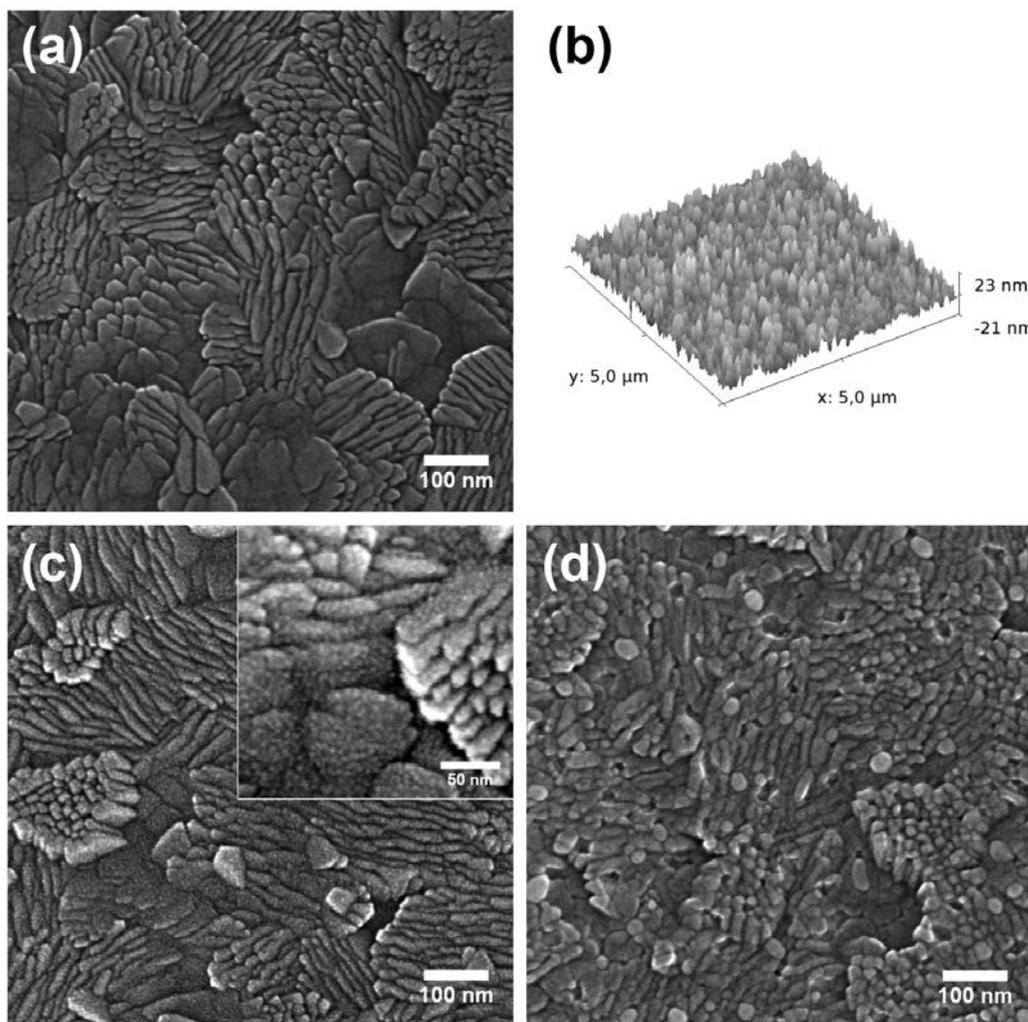


Abbildung 3.32.: (a) REM-Bild eines unbeschichteten ITO-Substrates sowie (b) dessen 3D-Darstellung erzeugt aus einer AFM-Messung. REM-Bilder eines eisenbeschichteten ITO-Substrates (c) bei Raumtemperatur und (d) nach dem Erhitzen auf 575 °C.

hier hergestellten CNTs lässt sich das Verhältnis von 0.6 bestimmen. Das entspricht einem MWCNT-Anteil von etwa 50% und stützt somit die Vermutung, dass die CNTs nicht über eine durchgehend  $sp^2$ -hybridisierte Graphitstruktur verfügen. Die zusätzlichen Graphitschichten, die sich senkrecht zur Röhrenachse gebildet haben (siehe Abbildung 3.33b), verleihen dem CNT ein bambusartiges Aussehen. Der Mechanismus, der zur Bildung solcher Kohlenstoffstrukturen führt, wird unter unterschiedlichen Aspekten in der Literatur diskutiert. Li *et al.* berichteten 2001 über die Bildung bambusartiger CNTs unter Anwendung hoher Acetylendrucke.<sup>[59]</sup> Sie erklärten, dass die höheren Drücke zunehmend die Konzentration von gelöstem Kohlenstoff im Katalysatorkern erhöhen, was zur Aktivierung einer weiteren weniger günstigen Katalysatorfläche führt. Dort werden zusätzliche

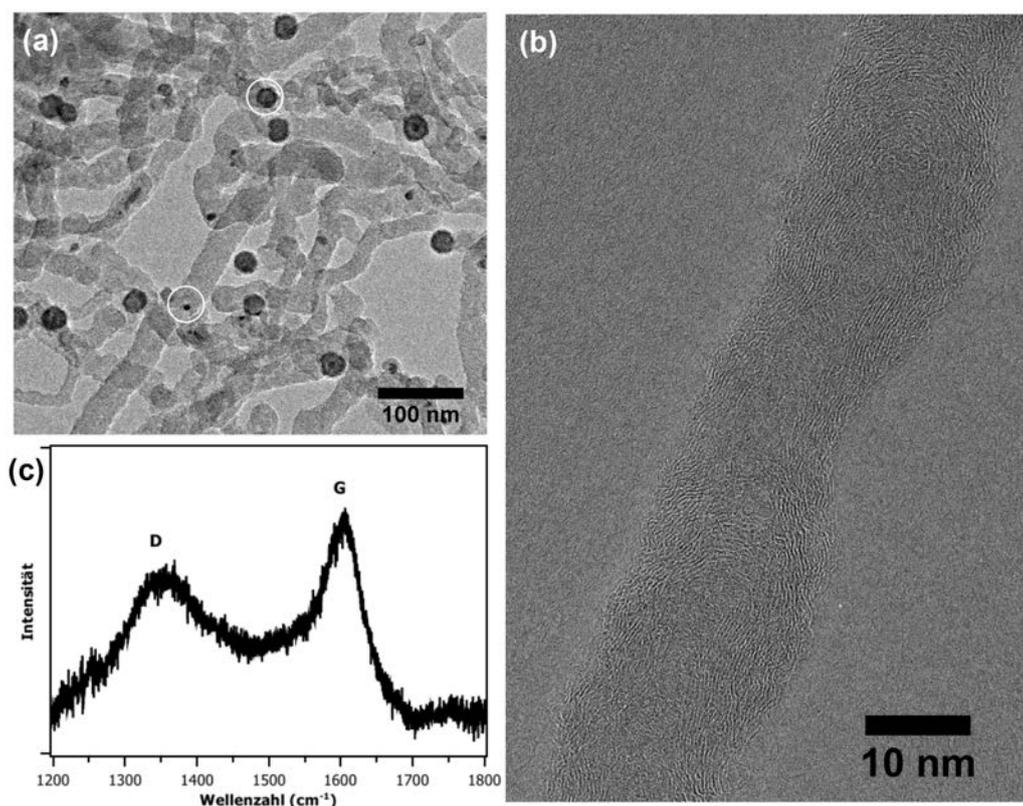


Abbildung 3.33.: (a) Die Katalysatorkeime werden in der TEM-Aufnahme an den Enden der CNTs beobachtet, zusätzlich wurden einzelne kleinere Keime im Inneren der Kohlenstoffnanoröhren eingeschlossen vorgefunden (jeweils mit weißem Kreis markiert). (b) Das hochauflöste TEM-Bild zeigt die einzelnen Graphitlagen der Nanoröhre. Im Inneren der Röhre sind Graphitflächen senkrecht zur Längsachse sichtbar, die eine bambusartige Struktur von CNT ergeben. (c) Ein typisches Ramanspektrum der in (a) gezeigten Probe vor dem Entfernen vom ITO-Substrat.

Graphitschichten gebildet, die anschließend als Flächen senkrecht zur Röhrenachse erscheinen. 2007 präsentierten Lin *et al.* eine Untersuchung des Wachstums ähnlicher CNTs, die direkt im Transmissionselektronenmikroskop synthetisiert wurden. Die *in-situ*-Messungen offenbarten die Fähigkeit der Katalysatorkeime, die Form zu ändern, ohne dabei ihre kristalline Struktur zu verlieren. Diese Formänderung führt letztendlich zur Bildung des „Bambusknotens“, da die zusätzlichen Graphitschichten sich ausschließlich an den entstehenden stufenartigen Kanten des Katalysatorkeimes bilden. Die hohen Acetylendrucke sowie die Formbarkeit des Katalysators können durch die Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration im und auf dem Metallkeim und durch Ausbildung günstig geformter Katalysatorflächen zur Bambusstruktur in CNTs führen.

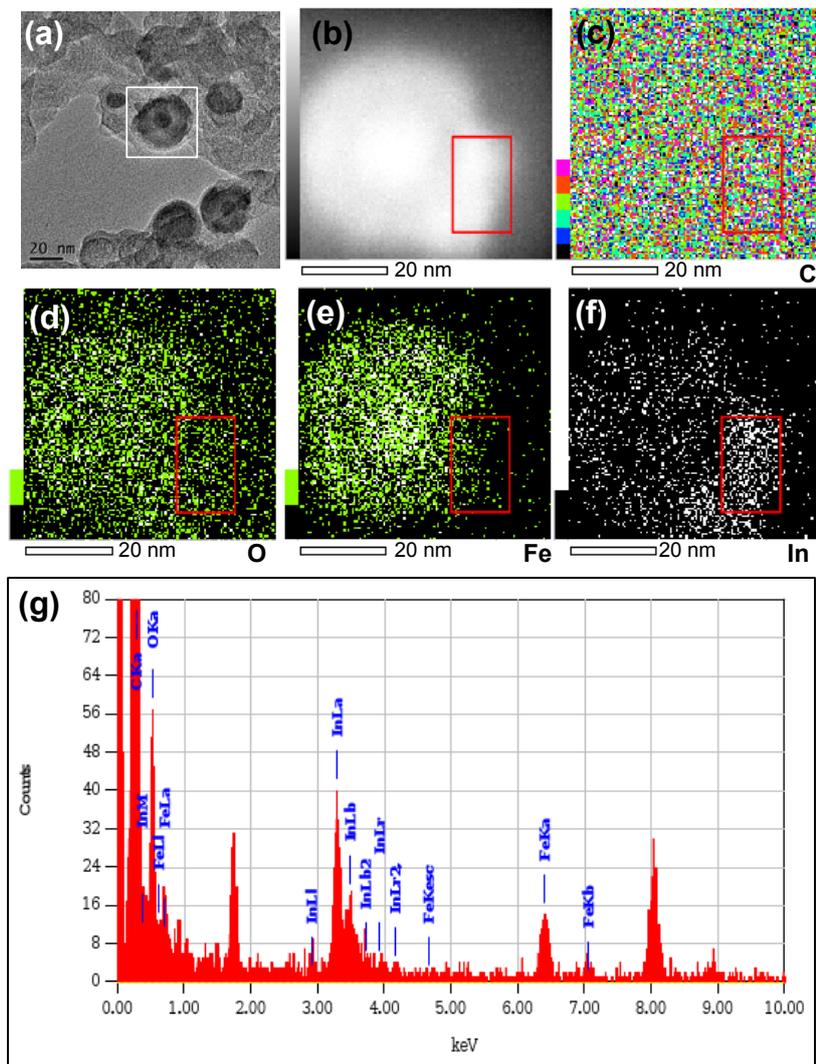


Abbildung 3.34.: Element-Mapping durchgeführt im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop mittels EDX am Katalysatorkeim im CNT, (a) der im TEM-Bild weiß umrandet ist. Aufnahmen dieses Keims (b) im Hellfeld, (c) an der Kohlenstoff-K-Kante, (d) Sauerstoff-K-Kante, (e) Eisen-K-Kante und (e) Indium-L-Kante (untersuchte Bereiche sind rot umrandet). (e) EDX-Spektrum des rot markierten Bereichs des Keims.

Die Keime, die sich in den CNTs und an ihren Enden befanden, wurden auf ihre Zusammensetzung mittels EDX untersucht. Dabei wurde einerseits, wie erwartet, hauptsächlich Eisen, andererseits Sauerstoff detektiert. Es ist bekannt, dass dünne Eisenschichten durch Luftsauerstoff besonders schnell oxidiert werden, außerdem werden Verunreinigungen während der Synthese für die Bildung von Eisenoxid verantwortlich gemacht, das als eigentlicher Katalysator für das Wachstum fungiert.<sup>[215]</sup> Außer Eisen und Sauerstoff konnte dort,

wo sich Eisen befand, auch immer Indium vorgefunden werden, was vermuten lässt, dass es sich um ein Eisen-Indium-Sauerstoff-Gemisch handelt. Allerdings konnte Indium auch an Stellen detektiert werden, wo sich kaum Eisen befand, sondern nur Kohlenstoffstruktur (siehe Abbildung 3.34). Mehrere Gruppen berichteten über das Wachstum von spiralförmigen Kohlenstoffnanoröhren und -nanofasern unter Einfluss von ITO.<sup>[216–218]</sup> Indium wird dabei einerseits als Co-Katalysator betrachtet, andererseits nehmen Bandaru *et al.* an, dass das nicht benetzende Indium mit den wachsenden CNTs von außen wechselwirkt und sie damit in die Spiralform zwingt (siehe Abbildung 3.35).<sup>[219]</sup> Die unterschiedlich engen Windungen der Kohlenstoffstrukturen werden durch die Menge von Indium erklärt, die von der Synthesetemperatur abhängt. Je höher das ITO-Substrat erhitzt wird, desto mehr Indium wird mobilisiert. Tatsächlich wurden bei den hier beschriebenen Experimenten bei Temperaturen von 600 und 625 °C stark ausgeprägte Spiralen sowie andere Kohlenstoffüberstrukturen vorgefunden im Vergleich zu reinen CNTs, die bei niedrigeren Temperaturen synthetisiert wurden (siehe Abbildung 3.27 und Abbildung 3.28).

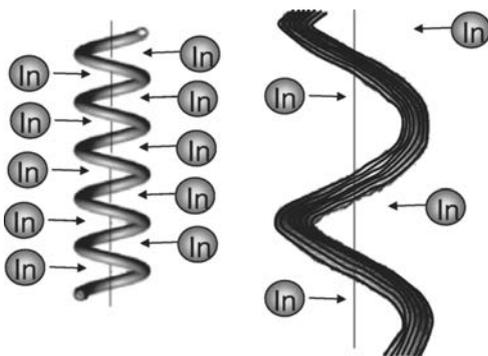


Abbildung 3.35.: Von Bandaru *et al.* vorgeschlagener Mechanismus zur Bildung von spiralförmigen Kohlenstoffnanoröhren und -nanofasern unter Einfluss von nicht benetzendem Indium. Abgedruckt mit Genehmigung von Bandaru *et al.*<sup>[219]</sup> Copyright (2007) American Institute of Physics.

Unter der Berücksichtigung der gewonnenen Erkenntnisse können die optimalen Bedingungen für die Synthese von CNTs im Reaktor I wie folgt definiert werden. Die Reaktionstemperaturen von 550 oder 575 °C verhindern einerseits eine übermäßige Indiummobilität, die sich negativ auf das Wachstum auswirkt. Andererseits sind diese Temperaturen ausreichend hoch, um eine enge Durchmesser- und Verteilung zu gewährleisten. Die notwendige Menge Kohlenstoff bietet ein Druck von 100 mbar Acetylen.

### 3.4.2. CNT-Wachstum im Reaktor II

Bei der Übertragung der Syntheseparameter des CNT-Wachstums von Reaktor I auf Reaktor II musste das größere Volumen des Reaktors II und somit größere Acetylenstoffmenge bei gleichem Partialdruck berücksichtigt werden. Alle durchgeführten Experimente, die unter Einsatz von mehr als 10 mbar Acetylen Druck statt fanden, führten zur Bildung der CNTs sowie kugelförmiger Kohlenstoffstrukturen, die in Abbildung 3.36 dargestellt sind. Die EDX-Spektren, die an zwei verschiedenen Bereichen gemessen wurden, zeigen, dass die runden Strukturen genauso wie die CNTs Indium, Eisen und Sauerstoff als Katalysatorgemisch, sowie Kohlenstoff enthalten. Unter der Berücksichtigung des Wachstumsmechanismus, der für CNTs und Kohlenstofffilamente angenommen wird, könnte ein Kohlenstoffüberangebot einerseits zur Katalysatorpassivierung und somit zum Reaktionsabbruch führen. Andererseits könnte es einen unkontrollierten und ungeordneten Aufbau von Kohlenstoffstrukturen bewirken, welche in diesem Fall beobachtet werden. Durch die höhere Kohlenstoffkonzentration wird die Diffusionsrate und damit die Wachstumsgeschwindigkeit erhöht.<sup>[220]</sup> Hohe Wachstumsgeschwindigkeiten bedeuten grundsätzlich wenig Reaktionskontrolle.

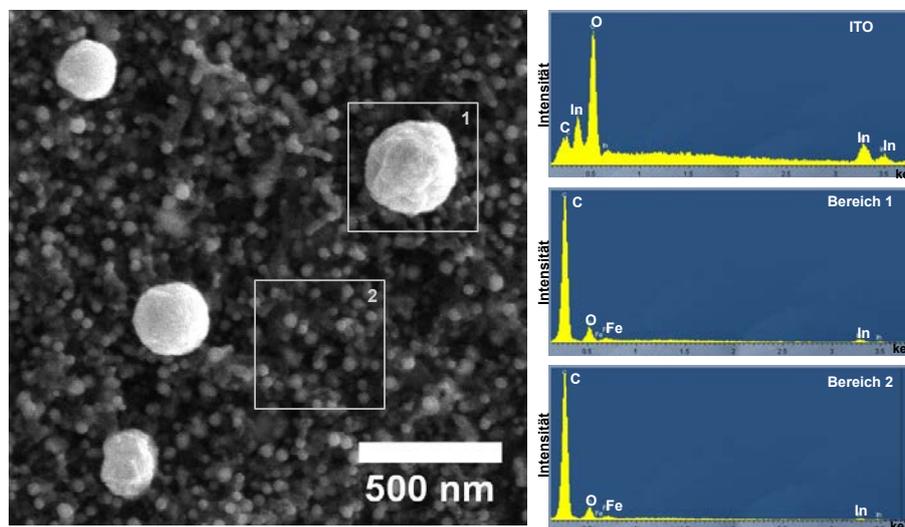


Abbildung 3.36.: REM-Aufnahmen der im Reaktor II bei 575 °C und 30 mbar erzeugten Kohlenstoffstrukturen (links) und EDX-Spektren der Probe (rechts) gemessen in zwei verschiedenen Bereichen, die im REM-Bild markiert sind. Bereich 1 beinhaltet eine sphärische Kohlenstoffstruktur, Bereich 2 enthält ausschließlich CNTs. Zum Vergleich ist ein EDX-Spektrum von reinem ITO dargestellt.

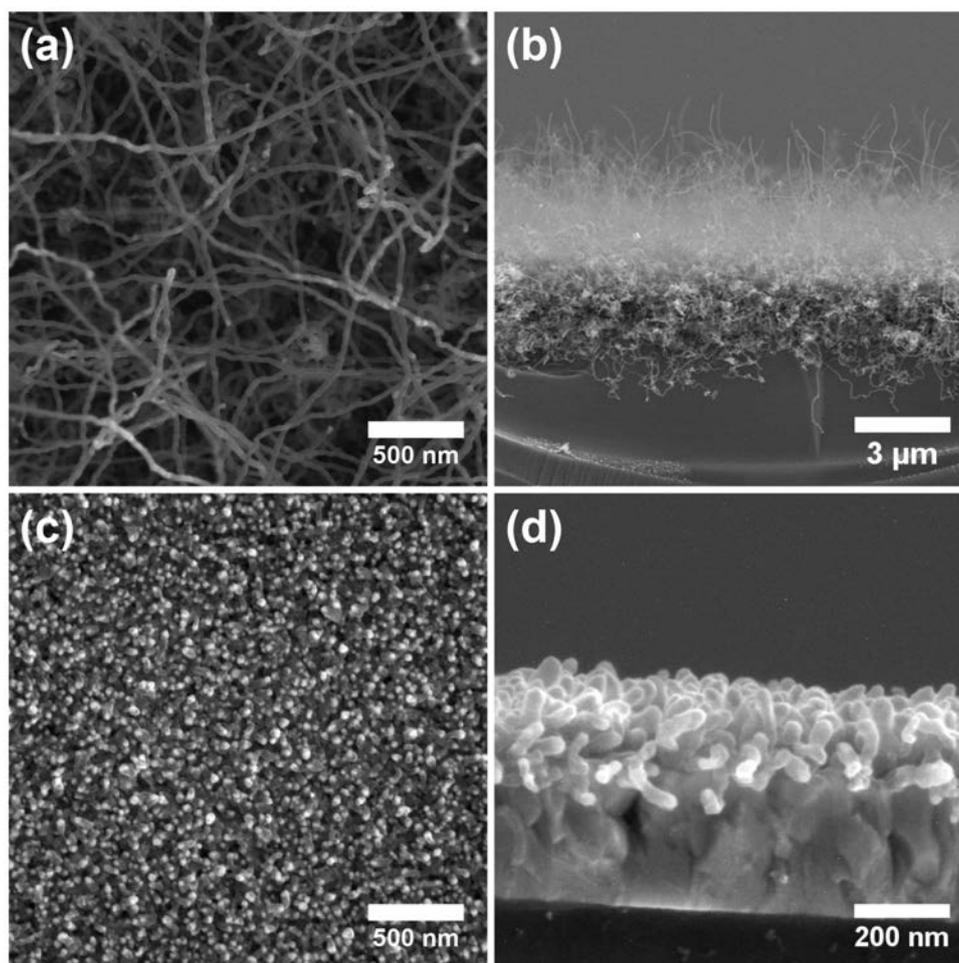


Abbildung 3.37.: REM-Aufnahmen der CNT-ITO-Substrate (a) mit langen CNTs (b) im Querschnitt und (c) mit kurzen CNTs (d) im Querschnitt hergestellt im Reaktor II.

Unter Verwendung von 10 mbar Acetylendruck konnten die CNTs nur bedingt reproduzierbar hergestellt werden. Die Ursache dafür wurde in der Einlassgeschwindigkeit des Acetylgases vermutet. Hier kann eine Parallele zu den Durchflussreaktoren gesehen werden, denn dort spielt die Durchflussgeschwindigkeit eine entscheidende Rolle.<sup>[7]</sup> Bei dem vorhandenen Aufbau ist das Einlassventil nicht ausreichend empfindlich, um eine definierte Einlassgeschwindigkeit einzustellen. Um dieses Problem zu umgehen wurde der Reaktor vor dem Erhitzen des Substrats mit Acetylen befüllt, damit wurde eine gleichmäßige Gasverteilung während der Synthese gewährleistet. Mit dieser Methode konnten reproduzierbar ITO-CNT-Komposite hergestellt werden, die vergleichbar mit den Proben des Reaktors I sind. Die REM-Aufnahmen der Draufsicht sowie des Querschnitts einer ITO-CNT-Probe sind in Abbildung 3.37 a und b gezeigt. Die Acetylenzugabe vor dem Erhitzen ermöglichte zusätzlich die Synthese etwa 200 nm langer Kohlenstoffstrukturen, die

in Abbildung 3.37 c und d dargestellt sind. Die Synthese wurde sofort nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur durch den gleichzeitigen Wärme- und Acetylenentzug unterbrochen. Damit gelang es den Syntheseabbruch in einem sehr frühen Stadium herbeizuführen. Diese Beobachtungen zeigen, dass das CNT-Wachstum rasch nach der Katalysatoraktivierung einsetzt und mit hoher Geschwindigkeit voranschreitet. Eine weitere Kontrolle der CNT-Länge war unter den vorliegenden Bedingungen nicht möglich. Die Synthese kann entweder direkt nach dem Erreichen der vorgegebenen Temperatur abgebrochen werden, was in 200 nm langen CNTs resultiert, oder der Zeitraum von 10 Minuten wird eingehalten, um die maximale CNT-Länge von 3 bis 6  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Der Abbruch der Reaktion zu den dazwischen liegenden Zeitpunkten führte nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Die Erniedrigung der Reaktionstemperatur führte nicht zur verbesserten Reaktionskontrolle. Allerdings durch das Anwenden der Synthesevorschrift für 200 nm lange CNTs konnte festgestellt werden, dass die Temperaturniedrigung dazu führt, dass der Katalysator nur punktuell aktiviert wird.

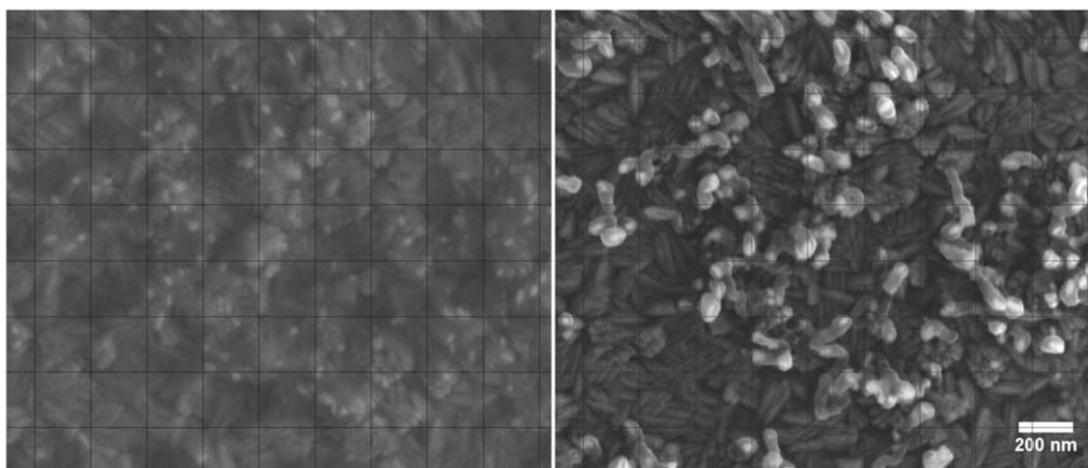


Abbildung 3.38.: Rückstreuelektronenbild (links) und Sekundärelektronenbild der kurzen CNTs auf ITO (rechts).

Anhand der kurzen CNTs konnten die Katalysatorkeime sehr deutlich im Rasterelektronenmikroskop sichtbar gemacht werden. Der Vergleich der REM-Bilder (Abbildung 3.38), die durch Detektion der Sekundärelektronen bzw. der Rückstreuelektronen entstanden, zeigt deutlich, dass die hellen Partikel auf den CNT-Spitzen im Sekundärelektronenbild auch im Rückstreuelektronenbild sichtbar sind. Da die Energie der Rückstreuelektronen proportional zur Ordnungszahl der Atome ist, erscheinen die Atome mit höherer Ordnungszahl heller im Bild. Somit wird die Materialunterscheidung in der Elektronenbildgebung ermöglicht. Im Rückstreuelektronenbild ist die ITO-Struktur sowie die Katalysatorkeime

sichtbar (Abbildung 3.38 links), die Kohlenstoffstrukturen dagegen bleiben unsichtbar auf Grund der niedrigen Energie ihrer Rückstreuelektronen. Auf diese Weise können das Vorliegen mehrerer Materialien von topographischen Effekten in der Rasterelektronenmikroskopie unterschieden werden. Die Messung unterstützt den bereits angenommenen *Tip-Growth*-Mechanismus für die CNTs.

### 3.4.3. Elektrochemische Charakterisierung

Der Einsatz von Kohlenstoffstrukturen als elektrochemische Elektroden ist bereits Gegenstand aktueller Forschung. Ein Überblick über die Literatur zu diesem Thema ist in Abschnitt 2.3.2 gegeben. Eine einfache Methode zur Charakterisierung potentieller Elektroden stellt die Cyclovoltammetrie dar. Die in dieser Arbeit hergestellten CNT-ITO-Elektroden (siehe Abschnitte 3.4.1 und 3.4.2) wurden in einer cyclovoltammetrischen Messung als Arbeitselektroden verwendet. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE, *saturated calomel electrode*) und als Gegenelektrode ein Platinblech mit einer Fläche von  $16\text{ cm}^2$  eingesetzt. Der Elektrolyt bestand aus einer  $5\text{ mM}$  Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung im demineralisierten Wasser. Um eine definierte Arbeitselektrodenoberfläche zu erhalten und im Falle der CNT-ITO-Substrate zu gewährleisten, dass ausschließlich die CNTs mit dem Elektrolyten in Kontakt sind, wurde eine bestimmte Fläche mit einem Zweikomponentenkleber umrandet und damit die CNT-freien ITO-Bereiche abgedeckt (Durchführung siehe Abschnitt A.4).

Es wurden drei Elektrodentypen vermessen: die CNT-ITO-Elektrode mit  $3\text{-}6\ \mu\text{m}$  langen Nanoröhrchen, die CNT-ITO-Elektrode mit  $200\text{ nm}$  langen Kohlenstoffstrukturen und als Referenz eine unbehandelte ITO-Elektrode. Die Elektroden mit unterschiedlich langen CNTs werden in der anschließenden Diskussion als *l*-CNT-ITO für lange und *k*-CNT-ITO für kurze CNTs gekennzeichnet. Abbildung 3.39 zeigt typische Cyclovoltammogramme

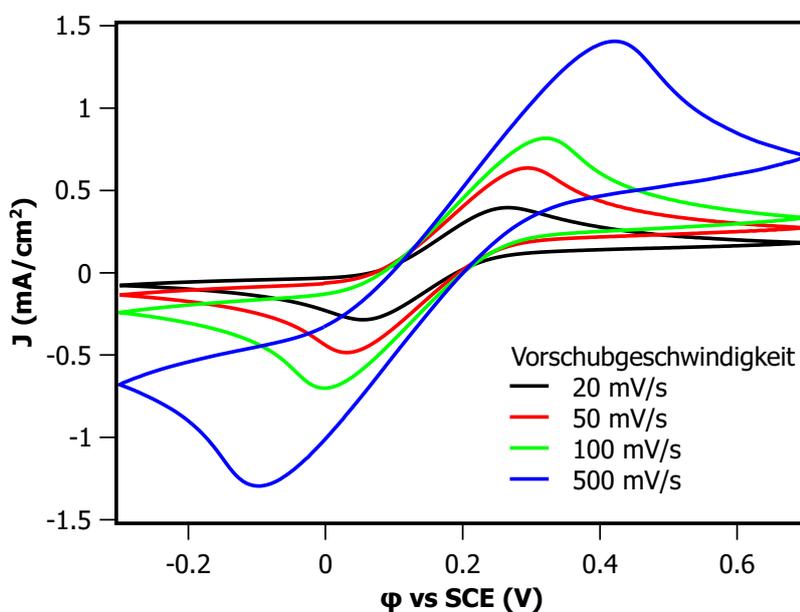


Abbildung 3.39.: Typisches Cyclovoltammogramm bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten, die für die ITO-Elektroden aufgenommen werden konnten. Die gemessenen Positionen der anodischen  $E_{pa}$  und der kathodischen Peaks  $E_{pc}$  sowie deren Höhen  $J_{pa}$ ,  $J_{pc}$  sind für alle drei Elektrodentypen in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Während einer cyclovoltammetrischen Messung findet die Diffusion der Reaktionspartner zur Elektrodenoberfläche und der Ladungsdurchtritt statt, der mit einer Redoxreaktion einher geht. Die typische Kurvenform eines Cyclovoltammogramms kommt durch das Anlegen einer Dreiecksspannung zustande. Im anodischen (etwa 0.2 bis 0.7 V in Abbildung 3.39) sowie kathodischen Bereich (etwa -0.3 bis 0.2 V in Abbildung 3.39) wird ein Maximum durchlaufen, das dadurch erklärt wird, dass nach dem Erreichen des Reaktionspotentials die Konzentration der reagierenden Spezies schlagartig erniedrigt wird, was zur gleichzeitigen Verbreiterung der Diffusionsschicht und somit zur Abnahme der Stromdichte führt. Bei einem schnellen Ladungsdurchtritt bestimmt allein die Reaktantendiffusion die Reaktionsgeschwindigkeit und somit den Verlauf des Voltammogramms. Man spricht von einem *ungehemmten Ladungsdurchtritt*. Dabei ist für die Konzentration an der Elektrodenoberfläche die Gültigkeit der NERNST'schen Gleichung gegeben. Daraus geht hervor, dass der Abstand zwischen dem anodischen und kathodischen Peakpotential  $\Delta E_p$  im Idealfall  $\frac{57\text{mV}}{n}$  beträgt. Dabei ist  $n$  die Anzahl der übertragenen Elektronen. Für die Peakstromdichte  $J_p$ , die durch die Redoxreaktion der Spezies mit Anfangskonzentration  $c_0$  und einem Diffusionskoeffizienten  $D$  zustande kommt, gilt die RANDLES-ŠEVČIK-Gleichung

$$J_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}} c_0 v^{\frac{1}{2}}. \quad (3.6)$$

Sie zeigt, dass die Peakstromdichte  $J_p$  proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  ist. Dabei ist der Abstand der beiden Peakpotentiale  $\Delta E_p$  von der Vorschubgeschwindigkeit unabhängig und bleibt bei allen Geschwindigkeiten gleich.

Abbildung 3.39 sowie Tabelle 3.7 zeigen eine deutliche Zunahme von  $\Delta E_p$  mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit  $v$ . In einem solchen Fall handelt es sich um einen *gehemmten Ladungsdurchtritt*. Das heißt, dass die Ladungsdurchtrittsreaktion so langsam ist, dass ihr Einfluss neben der Diffusion der Reaktanten sich im Kurvenverlauf des Cyclovoltammogramms manifestiert. Die Konzentration der reagierenden Spezies an der Elektrode stellt sich langsamer ein, als durch das NERNST'sche Verhalten vorausgesagt wird, so dass  $\Delta E_p > \frac{57\text{mV}}{n}$  ist.

Da es sich um *gehemmten Ladungsdurchtritt* handelt, muss in der Gleichung für die Spitzenstromdichte  $J_p$  der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  berücksichtigt werden, der die Symmetrie der Energiebarriere zwischen dem oxidierten und reduzierten Zustand der betrachteten

Tabelle 3.6.: Zusammenfassung der aus den jeweiligen Cyclovoltammogrammen ermittelten Werte für die ITO-, *l*-CNTs-ITO- und *k*-CNTs-ITO-Elektroden.

Elektrode	$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$E_{pa}$ (V)	$J_{pa}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$E_{pc}$ (V)	$J_{pc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )
ITO unbehandelt	20	0.28	0.40	0.05	-0.40
	50	0.32	0.53	0.01	-0.55
	100	0.35	0.70	-0.02	-0.72
	500	0.47	1.14	-0.12	-1.10
<i>l</i> -CNTs-ITO	20	0.26	0.39	0.06	-0.39
	50	0.30	0.64	0.03	-0.63
	100	0.32	0.82	0	-0.85
	500	0.42	1.41	-0.10	-1.40
<i>k</i> -CNTs-ITO	20	0.26	0.56	0.06	-0.58
	50	0.31	0.82	0.05	-0.82
	100	0.34	1.05	0.02	-1.08
	500	0.44	1.88	-0.08	-1.87

Spezies beschreibt.<sup>[221]</sup> Somit kann die Gleichung für die Peakstromdichte wie folgt aufgestellt werden.

$$J_p = 3.01 \cdot 10^5 n^{\frac{3}{2}} \alpha^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} c_0 v^{\frac{1}{2}} \quad (3.7)$$

Ist das Voltammogramm punktsymmetrisch und damit das Verhältnis von anodischer  $J_{pa}$  zu kathodische Peakstromdichte  $J_{pc}$  gleich 1, so wie es für die untersuchten ITO- und CNT-ITO-Elektroden ermittelt wurde (Tabelle 3.7), wird der Durchtrittsfaktor  $\alpha=0.5$  angenommen.<sup>[222]</sup>

Aus Gleichung 3.7 folgt, dass die Peakstromdichte mit  $v^{\frac{1}{2}}$  zunehmen muss. Somit bleibt das Verhältnis  $J_{pa}/v^{\frac{1}{2}}$  konstant. Die Werte in Tabelle 3.7 zeigen, dass dies für die untersuchten Elektroden der Fall ist. Werden die Kenngrößen in der Tabelle 3.7 für die einzelnen Elektroden untereinander verglichen, fallen keine signifikanten Unterschiede auf. In erster Näherung verhalten sich die *l*-CNT-ITO-Elektrode, *k*-CNT-ITO-Elektrode und die ITO-Elektrode für die Redoxreaktion des  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$ -Paares ähnlich. Wie leicht die Reaktion an der gegebenen Elektrode stattfindet, kann anhand der heterogenen Standardgeschwindigkeitskonstanten  $k_0$  beurteilt werden, denn hohe  $k_0$ -Werte bedeuten einen schnellen Elektronendurchtritt aus dem Elektrolyten in die Elektrode oder umgekehrt und niedrige einen langsamen. Die Standardgeschwindigkeitskonstante entspricht den Oxidations- und Reduktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{Ox}$  und  $k_{Red}$ , wenn das Elektrodenpotential dem Gleichgewichtspotential gleich ist ( $E = E_{gg}$ ). Für Potentiale  $E \neq E_{gg}$

Tabelle 3.7.: Zusammenfassung der Charakteristika von ITO-, *l*-CNTs-ITO- und *k*-CNTs-ITO-Elektroden.

Elektrode	$v$ (mV s <sup>-1</sup> )	$\Delta E_p$	$J_{pa}/J_{pc}$	$J_{pa}/v^{\frac{1}{2}}$ (mA cm <sup>-2</sup> mV <sup>-<math>\frac{1}{2}</math></sup> )
ITO unbehandelt	20	0.24	1.00	0.09
	50	0.30	0.96	0.07
	100	0.37	0.97	0.07
	500	0.59	1.04	0.05
<i>l</i> -CNTs-ITO	20	0.21	1.01	0.09
	50	0.27	1.01	0.09
	100	0.32	0.96	0.08
	500	0.52	1.01	0.06
<i>k</i> -CNTs-ITO	20	0.21	0.97	0.13
	50	0.26	1.00	0.12
	100	0.32	0.98	0.11
	500	0.51	1.01	0.08

lässt sich die Oxidations- bzw. Reduktionsgeschwindigkeitskonstante mit  $k_0$  wie folgt ausdrücken.

$$k_{Ox} = k^0 \exp\left[-\alpha \frac{F}{RT}(E - E_{gg})\right] \quad (3.8)$$

$$k_{Red} = k^0 \exp\left[(1 - \alpha) \frac{F}{RT}(E - E_{gg})\right] \quad (3.9)$$

Die Gesamtstromdichte  $J$  setzt sich folgendermaßen zusammen.

$$J = J^- + J^+ = nF(k_{Red}c_{Ox} - k_{Ox}c_{Red}) \quad (3.10)$$

$c_{Ox}$  und  $c_{Red}$  sind Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche.

Wird Gleichung 3.8 und Gleichung 3.9 in die Gleichung 3.10 eingesetzt, ergibt sich folgende Formulierung nach BUTLER-VOLMER.

$$J = Fk_0 \left[ c_{Ox} e^{-\alpha \frac{F}{RT}(E - E_{gg})} - c_{Red} e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(E - E_{gg})} \right] \quad (3.11)$$

Als Maß für die elektrokatalytische Aktivität der Arbeitselektrode wird die Austauschstromdichte  $J_0$  verwendet. Sie entspricht der kathodischen  $J^-$  und anodischen Teilstrom-

dichten  $J^+$  im stromlosen Zustand, d.h.  $J_0 = |J^-| = |J^+|$ . Unter dieser Voraussetzung kann Gleichung 3.11 zu

$$Fk_0C_{Ox}e^{-\alpha\frac{F}{RT}(E-E_{gg})} = Fk_0C_{Red}e^{(1-\alpha)\frac{F}{RT}(E-E_{gg})} \quad (3.12)$$

umformuliert werden. Unter der Berücksichtigung der NERNST'schen Gleichung ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Austauschstromdichte  $J_0$  und der Geschwindigkeitskonstante des heterogenen Elektronendurchtritts  $k_0$ .<sup>[223]</sup>

$$J_0 = Fk_0C_{Ox}^\alpha C_{Red}^{1-\alpha} \quad (3.13)$$

Wie aus Gleichung 3.13 deutlich wird, ist die Austauschstromdichte von den einzelnen Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies im Volumen  $C_{Ox}$  und  $C_{Red}$  abhängig. Um die Austauschstromdichten unterschiedlicher Systeme vergleichen zu können, wird die Standardaustauschstromdichte  $J_{00}$  eingeführt, die einen Wert für den Fall  $C_{Ox} = C_{Red} = C = 1 \text{ mol L}^{-1}$  angibt. Somit ergibt sich aus Gleichung 3.13 folgender Ausdruck für die Standardaustauschstromdichte.

$$J_{00} = Fk_0C \quad (3.14)$$

Um die Geschwindigkeitskonstante des Elektronendurchtritts aus einer cyclovoltammetrischen Messung und damit die Standardaustauschstromdichte zu ermitteln, wird häufig die Methode nach Nicholson verwendet.<sup>[222]</sup> Er stellte einen Zusammenhang zwischen dem kinetischen Parameter  $\psi$  und  $k_0$  her, der für eine einfache elektrochemische Reaktion  $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$  gültig ist.

$$\psi = \frac{k_0}{\pi^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} (nF/RT)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.15)$$

$\psi$  ist die Funktion des Abstands der Peakpotentiale  $\Delta E_p$  und kann daraus ermittelt werden. Die empirische Gleichung, die auf den von Nicholson veröffentlichten Werten für  $\psi(\Delta E_p)$  sowie zusätzlich simulierten  $\psi$ -Werten für den  $\Delta E_p$ -Bereich von 140 bis 200 mV basiert,<sup>[224]</sup> kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$\psi = \frac{-0.6288 + 0.0021x}{1 - 0.017x} \quad \text{mit } x = \Delta E_p n \quad (3.16)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$  für die untersuchten Elektroden konnten anhand der Peakabstände, die bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  erhalten wurden,

ermittelt werden, da die vorgestellte Methode nach Nicholson ausschließlich für  $\Delta E_p$  von 57 bis 250 mV gültig ist.<sup>[222,225]</sup> Alle Peakabstände, die bei Vorschubgeschwindigkeiten  $>20$  mV gemessen wurden, weisen deutlich höhere Werte auf und können somit nicht verwendet werden.

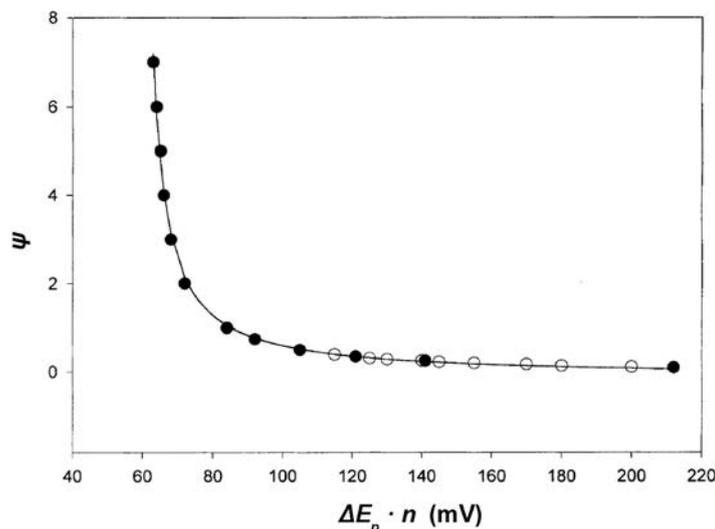


Abbildung 3.40.: Auftragung des kinetischen Parameters  $\psi$  gegen den Abstand zwischen dem kathodischen und anodischen Peakpotential  $\Delta E_p$  unter Berücksichtigung der Anzahl übertragener Elektronen  $n$ . Die gefüllten Kreise stellen die von Nicholson ermittelte Werte<sup>[222]</sup> und die leeren Kreise die von Lavagnini *et al.* simulierten Werte<sup>[224]</sup> dar. Der Fit nach Gleichung 3.16 wird als durchgezogene Linie angezeigt.

Tabelle 3.8.: Zusammenfassung der Peakabstände  $\Delta E_p$  bei Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , der kinetischen Parameter  $\psi$ , der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronentransfers  $k_0$  und der Standardaustauschstromdichten  $J_{00}$  für die ITO-, *l*-CNTs-ITO- und *k*-CNTs-ITO-Elektroden.

Elektrode	$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$\Delta E_p$ (mV)	$\psi$	$k_0$ $\cdot 10^{-4}$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$J_{00}$ $\cdot 10^{-2}$ ( $\text{A cm}^{-2}$ )
ITO unbehandelt	20	235	0.0452	2.11	2.0
<i>l</i> -CNTs-ITO	20	205	0.0798	3.73	3.6
<i>k</i> -CNTs-ITO	20	205	0.0798	3.73	3.6

Mit Hilfe der Gleichung 3.16 wurde erst der kinetische Faktor  $\psi$  aus den Peakabständen bei Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  ermittelt. Der von Nicholson aufgestellte Zusammenhang aus Gleichung 3.15 lieferte die Geschwindigkeitskonstante des Elektronendurchtritts  $k_0$ . Als Diffusionskoeffizient  $D$  wurden  $8.96 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[68]</sup> angenommen. Für  $\frac{nF}{RT}$  wurden  $38.91 \text{ V}^{-1}$  eingesetzt ( $n=1$  und  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$  bzw. die Standardaustauschstromdichten  $J_{00}$  von  $k$ -/ $l$ -CNT-ITO-Elektroden weisen im Vergleich zu reinen ITO-Elektrode etwa doppelt so hohe Werte auf. Somit erhöhen die CNTs die elektrokatalytische Aktivität der Elektrode bezüglich der Redoxreaktion des  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$ -Paares. Da die Verunreinigung der CNT-ITO-Elektroden durch den Eisenkatalysator nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Abbildung 3.38), kann die Zunahme der elektrokatalytischen Aktivität nicht eindeutig der Kohlenstoffnanoröhrenoberfläche bzw. den Defekten in der Oberfläche zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 2.3.2). Für zahlreiche Elektroden, die verschiedene Kohlenstoffmodifikationen wie HOPG, *Glassy Carbon* und CNT-Pasten wurden bereits heterogene Geschwindigkeitskonstanten für die Redoxreaktion des  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$  veröffentlicht. Im Falle von HOPG wurden die niedrigsten  $k_0$ -Werte von  $6.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$  berichtet,<sup>[153]</sup> wobei die elektrokatalytische Aktivität fast vollständig den  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Enden von HOPG zugeordnet wird. Für *Glassy Carbon* publizierten Noel und Anantharaman  $k_0 = 6.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ <sup>[226]</sup> und für CNT-Pasten veröffentlichten Antiochia *et al.*  $k_0 = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ .<sup>[227]</sup> Die in dieser Arbeit erhaltenen  $k_0$ -Werte für die  $k$ -/ $l$ -CNT-ITO-Elektroden liegen etwa eine Größenordnung unterhalb der Werte für *Glassy Carbon* und CNT-Pasten, aber deutlich höher als der Wert für das HOPG. Allerdings muss bei diesem Vergleich berücksichtigt werden, dass die Werte für die heterogene Geschwindigkeitskonstante mit verschiedenen Leitsalzen bis zu einer Größenordnung variieren können.<sup>[228,229]</sup> Da in den vorgestellten Experimenten kein Leitsalz verwendet wurde und die publizierten Experimente unter Einsatz von verschiedenen Leitsalzen und Leitsalzkonzentrationen durchgeführt wurden, ist es schwierig die erhaltenen  $k_0$ -Ergebnisse zu bewerten. Nichtsdestotrotz kann gesagt werden, dass die Ergebnisse in einem Bereich liegen, der anhand des Literaturvergleichs sinnvoll erscheint.

Die Länge der CNTs scheint keinen Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität auszuüben, obwohl die  $l$ -CNT-ITO-Elektrode auf Grund der Länge der Nanoröhren mehr CNT-Oberfläche im Vergleich zu  $k$ -CNT-ITO-Elektrode besitzt. In Kapitel 3.4.1 zeigt die TEM-Untersuchung deutliche Hinweise auf Defekte in der CNT-Struktur. Da die Defekte zur katalytischen Aktivität der Elektrode beitragen sollten (vgl. Kapitel 2.3.2), könnte die Erklärung für Längenunabhängigkeit der katalytischen Aktivität das fehlende Eindringen des Elektrolyten in die Netzwerkporen von langen CNTs sein. Wahrscheinlich wird der Elektrolyt durch die hydrophobe CNT-Oberfläche am Eindringen gehindert,<sup>[148]</sup> so dass nur die äußersten Enden im Kontakt mit der Lösung sind. Um das Eindringen des wässrigen Elektrolyten zu erleichtern, kann die Hydrophilie der CNTs durch Oxidation der Fehlstellen in der graphitischen Oberfläche erhöht werden.<sup>[148]</sup>

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die mittels CVD auf ITO-Substraten synthetisierten CNTs im Vergleich zur reinen ITO-Elektrode zur Erhöhung der elektrokatalytischen Aktivität beitragen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Länge der CNTs keinen Einfluss auf die heterogene Geschwindigkeitskonstante sowie die Standardaustauschstromdichte ausüben, wobei dies auf die hydrophobe Oberfläche der CNTs zurückgeführt werden kann. Die durchgeführten Untersuchungen lassen allerdings keinen eindeutigen Schluss über die Ursache der katalytischen Aktivität zu, da möglicherweise die vorhandenen Katalysatorkeime diese beeinflussen können.

### 3.4.4. Herstellung der Elektroden für photovoltaische Bauteile

Der Einsatz der CNT-„Wälder“ als dreidimensionale Elektrode in Solarzellen würde den Vorteil einer großen Elektrodenoberfläche bieten und somit die Ladungsträgerweglängen verkürzen. Der Ladungsträgertransport ist in Polymersolarzellen besonders problematisch, da die Leitfähigkeit der Polymere wie zum Beispiel P3HT (Poly-3-hexylthiophen) mit dessen Dicke drastisch abnimmt.<sup>[230]</sup> Außerdem werden in typischen P3HT:PCBM (1-(3-Methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-[6,6]-methanofulleren) Solarzellen durch Lichteinstrahlung stark gebundene Exzitonen erzeugt, die erst an einem p/n-Kontakt getrennt werden können. Die mittlere Diffusionslänge eines solchen Exzitons beträgt nur 10 nm, somit muss die Wahrscheinlichkeit sehr hoch sein, einen solchen Kontakt innerhalb von 10 nm anzutreffen, damit eine effiziente Ladungstrennung gewährleistet wird.

Die Kohlenstoffnanoröhren, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, besitzen metallischen Charakter, da es sich um mehrwandige Röhren handelt. Würde ein Exziton direkt auf ein CNT treffen, würde es zur Rekombination der Ladungsträger kommen, da es unspezifisch Löcher sowie Elektronen akzeptieren kann. Deshalb sind die in Kapiteln 3.1 und 3.2 entwickelten CNT-Beschichtungen notwendig, um selektiv die Elektronen abzuführen und gleichzeitig einen p/n-Kontakt zu erzeugen, denn die meisten verwendeten Polymere sind Lochleiter. Um die Beschichtungsmethode auf die CNT-ITO-Elektroden übertragen zu können, wurde eine 500 mL SCHOTT<sup>®</sup>-Flasche mit einem Rückflusskühleranschluss und einem speziell angefertigten Teflonhalter kombiniert (siehe Abbildung 3.41). In einem solchen Reaktor können 12 Substrate mit einer Größe von  $2.5 \times 2.5$  cm gleichzeitig beschichtet werden.



Abbildung 3.41.: Beschichtungsreaktor für ITO-CNT-Elektroden.

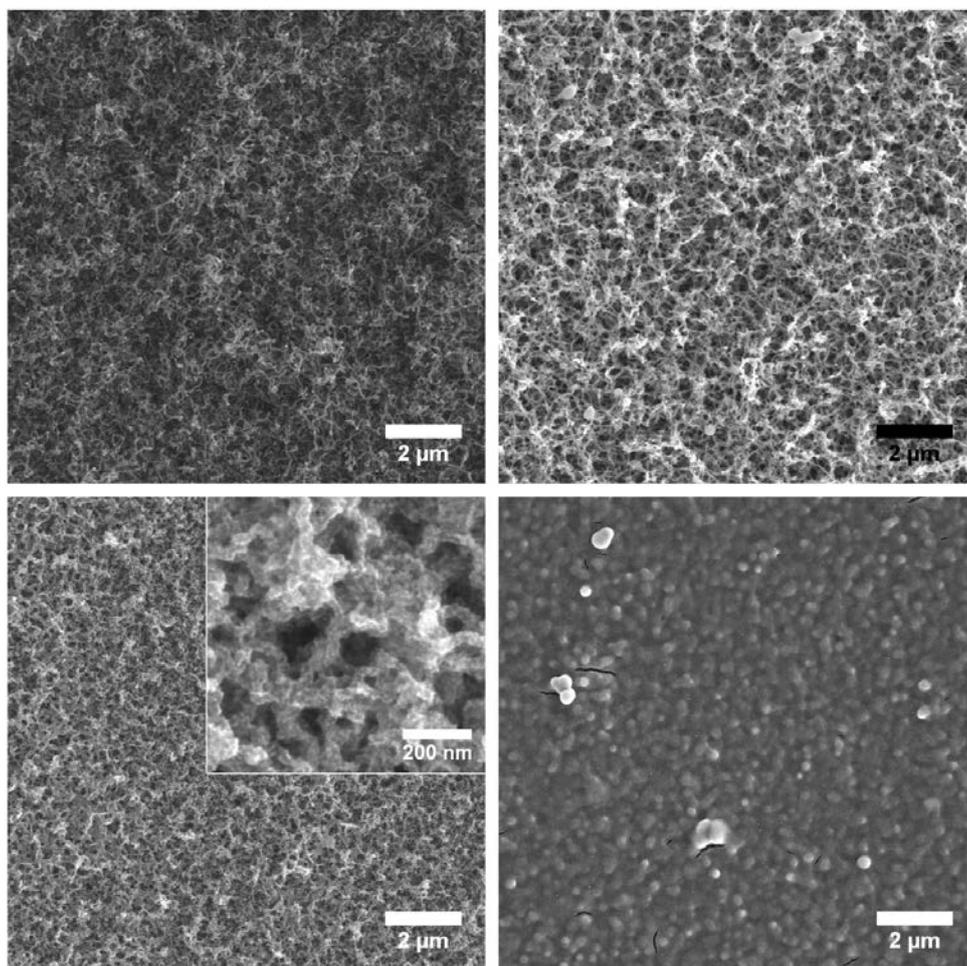


Abbildung 3.42.: REM-Bilder der (a) ITO-CNT-Elektroden, die (b) mit  $\text{TiO}_2$ , (c) ZnO-NPs beschichtet wurden. (d) Hier wurden die CNT-“Wälder“ erst mit ZnO-NPs und anschließend mit einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht bedeckt.

Die Beschichtungen wurde mit Zinkoxid, Titandioxid und einer Kombination aus beiden Metalloxiden (erst ZnO, dann  $\text{TiO}_2$ ) durchgeführt. In Abbildung 3.42 sind die entsprechenden REM-Bilder gezeigt. Die ITO Substrate mit 200 nm langen CNTs konnten auf die gleiche Art und Weise mit Metalloxiden belegt werden und werden zur Zeit im *Centrum für Angewandte Nanotechnologie* (CAN GmbH) als Anoden in P3HT-PCBM-Solarzellen getestet. Die Abbildung 3.43 zeigt eine Stromspannungskennlinie einer Polymersolarzelle, in die eine ITO-CNT-Elektrode mit einer ZnO-NP-Schicht eingebaut wurde. Es handelt sich hier um eine sogenannte invertierte Solarzelle, denn normalerweise fungiert die ITO-Elektrode als Kathode. Das Einführen einer Lochblockadeschicht auf der ITO-CNT-Elektrode führt zum umgekehrten Stromfluss, so dass ITO als Anode dient. Die hergestellte Zelle produziert unter Beleuchtung mit  $100 \text{ mW/cm}^2$  (AM 1.5) einen Pho-

strom von  $1.6 \text{ mA/cm}^2$  und eine Spannung von  $0.2 \text{ V}$ . Das entspricht einer Effizienz von  $0.07\%$ . In der Literatur berichtete Effizienzen für invertierte Solarzelle unter Einsatz von dünnen ZnO-Schichten zeigen etwa  $3\%$  Effizienz unter gleicher Beleuchtung.<sup>[231,232]</sup> Ähnliche Ergebnisse wurden für Zellen mit  $\text{TiO}_2$ -Schichten publiziert.<sup>[233,234]</sup> Die Effizienz der hier hergestellten Zelle ist nicht mit den Effizienzen aus der Literatur vergleichbar, da der Zellaufbau sich zur Zeit noch in der Entwicklung befindet. Die Schichtdickenoptimierung der aktiven Schicht sowie die Untersuchung der Metalloxid-Polymer-Grenzfläche sind Gegenstand noch laufender Untersuchungen.

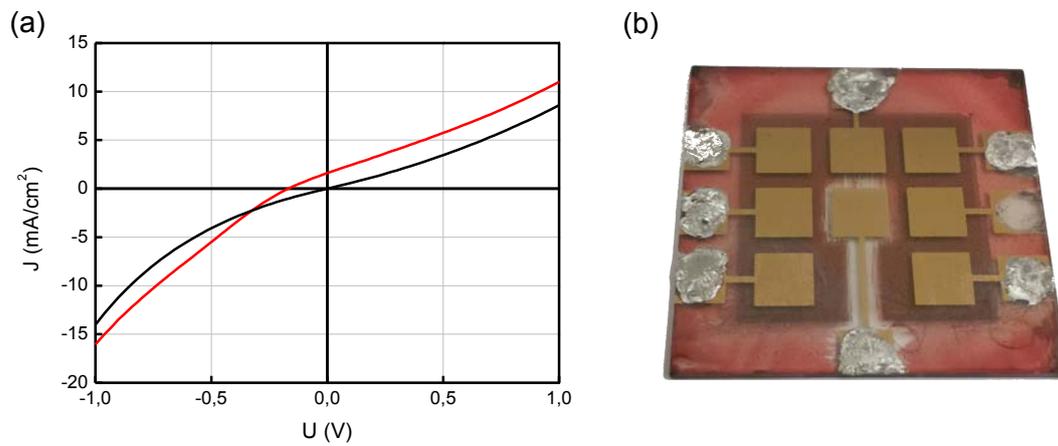


Abbildung 3.43.: (a) Stromdichtespannungskennlinie der in (b) gezeigten inversen Polymersolarzelle mit ZnO-NP-Schicht als Lochblockadeschicht.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die ITO-CNT-Elektroden mit einem Metalloxid beschichtet werden können und dass es möglich ist, mit diesen Elektroden invertierte P3HT-PCBM-Solarzellen herzustellen.

## 4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit wurden Kohlenstoffnanoröhren mit den Metalloxiden Zinkoxid und Titandioxid kombiniert und in verschiedenen elektrischen Bauteilen getestet. Hierfür wurden die CNTs einerseits mit ZnO-Nanokristallen gleichmäßig belegt, andererseits mit einem nanometerdicken TiO<sub>2</sub>-Film beschichtet. So konnten zwei morphologisch verschiedene Beschichtungen erreicht werden, die mittels nasschemischer Synthesen durchgeführt wurden. Dabei wurde vollständig auf die kovalente Funktionalisierung der CNTs verzichtet, wodurch ihre elektronische Struktur und damit die hervorragenden Transporteigenschaften erhalten blieben. Die ZnO-CNT-Komposite wurden insbesondere auf die Bindung zwischen den Nanokristallen und der graphitischen Oberfläche der CNTs untersucht. Unter der Zuhilfenahme von RAMAN-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Computersimulationen konnte eine elektrostatische Bindung festgestellt werden. Außerdem wurde der Einfluss der CNTs auf den ZnO-NP-Syntheseverlauf anhand der Mechanismen der orientierten Anlagerung und der OSTWALD-Reifung beurteilt. Dabei wurde festgestellt, dass CNTs in den Mechanismus der orientierten Anlagerung eingreifen, jedoch keine Auswirkung auf die OSTWALD-Reifung zeigen.

Der Einsatz eines mit ZnO-Nanokristallen beschichteten DWCNT als Feldeffekttransistorkanal konnte erfolgreich gezeigt werden, wobei eine Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff sowie Photosensibilität des Transistors anhand Transfercharakteristika beobachtet wurde. Die Kontrolltransistoren mit unbehandelten DWCNTs zeigten kein vergleichbares Verhalten.

Neben den kommerziellen CNTs, die zur Beschichtung in Suspension eingesetzt wurden, konnten CNTs in einer dreidimensionalen Anordnung auf Indiumzinnoxid-Substraten in die Beschichtungssynthesen integriert werden. Die dreidimensionale Anordnung wurde mittels katalytisch-chemischer Gasphasenabscheidung in zwei verschiedenen Reaktoren erzeugt, wobei es sich um neuartige stationäre Reaktoren handelt, die im Laufe dieser Arbeit entwickelt wurden. Das CNT-Wachstum konnte auf transparenten ITO-Substraten unter Einsatz des Eisenkatalysators demonstriert werden. Durch unterschiedliche Syntheseführung wurden CNTs entweder mit einer Länge von etwa 200 nm oder von 3-6  $\mu\text{m}$  erzeugt.

---

Hierbei ist besonders erwähnenswert, dass die CNT-Synthesen auf ITO-Substraten wegen ihrer schlechten chemischen Stabilität und Hitzebeständigkeit nicht trivial sind.

Die elektrokatalytische Aktivität der CNT-ITO-Komposit-Elektroden wurde anhand der Redoxreaktion des  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$ -Paares getestet. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zeigten eine Erhöhung der Aktivität um das Zweifache im Vergleich zu reinen ITO-Elektroden.

Abschließend wurde die Verwendbarkeit der dreidimensionalen Metalloxid-CNT-ITO-Elektroden in photovoltaischen Elementen untersucht. Das mit ZnO beschichtete CNT-ITO-Komposit wurde in einer typischen Polymersolarzelle auf P3HT- und PCBM-Basis integriert, dabei zeigte die Solarzelle unter Beleuchtung durch einen Solarsimulator eine geringe Effizienz von 0.07%. Allerdings befindet sich der Zellaufbau zur Zeit noch in der Entwicklung, daher kann von einer Steigerung der Effizienz durch Optimierung des Herstellungsverfahrens ausgegangen werden.

Die Beschichtung der Kohlenstoffnanoröhren mit nanometerdicken Metalloxidfilmen mittels kostengünstiger nasschemischer Verfahren konnte erfolgreich durchgeführt und deren Potential für den Einsatz in elektrischen Bauteilen anhand verschiedener Messanordnungen demonstriert werden. Damit liefert die durchgeführte Arbeit Beispiele für anwendungsbezogenes Materialdesign auf der Nanometerskala.

## 5. Summary

In this thesis carbon nanotubes were combined with metal oxides such as zinc oxide and titanium dioxide. They were tested in several electrical devices. Therefore, CNTs were coated with ZnO nanoparticles as well as a few nanometer thin TiO<sub>2</sub> film, representing two very different morphologies. To achieve a high degree of coverage wet chemistry methods were applied to pristine CNTs. CNTs were not covalently functionalized preserving their electronic structure, which ensures the outstanding transport properties of the CNTs. ZnO-CNT composites were investigated particularly in regard to the nature of binding between nanoparticles and the graphitic surface of CNTs. RAMAN spectroscopy and transmission electron microscopy along with computer simulations indicate electrostatic interactions being the reason for nanoparticle attachment to CNTs. Furthermore, the influence of CNTs on ZnO-NP synthesis was studied in oriented attachment and OSTWALD ripening regimes. It was found that CNTs can efficiently prevent the formation of elongated structures (*viz.* oriented attachment). In contrast, they do not show any impact on the OSTWALD ripening.

By using a ZnO-DWCNT composite as a field-effect transistor channel, oxygen and light sensitivity of the formed device was ascertained by transfer characteristics. Comparable behaviour of blank devices with untreated DWCNTs was not observed.

In addition to commercial CNTs, which were used in suspensions, three dimensional CNT arrays were integrated into the coating procedure. The CNT arrays were produced *via* chemical vapor deposition using two different ovens. Both ovens represent novel steady-state setups which were developed and built up in the course of this thesis. CNT growth was performed on transparent ITO substrates using iron as the catalyst. Changes in the synthetic procedure yielded nanotubes with an average length of 200 nm or with a length of 3-6  $\mu\text{m}$ . It is worth to emphasize that CNT growth on ITO substrates is not trivial due to its chemical and thermal instability.

Electrocatalytical activity of the CNT-ITO electrode was monitored using the  $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}/\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$  redox pair. Cyclic voltammetry analysis showed doubled increase in activity compared to a simple ITO electrode.

Finally, suitability of metal oxide CNT-ITO electrodes for the use in photovoltaic devices was studied. ZnO coated CNT-ITO substrate was integrated into a P3HT/PCBM-

based solar cell, which showed rather low efficiency of 0.07 %. Nevertheless, the efficiency is expected to be improved in future by optimizing the manufacturing technique.

The coating of CNTs with nanometer thick metal oxide films was performed successfully using a low-cost wet chemical procedures. The following integration of composite materials into electrical devices demonstrated several examples for application-oriented material design on the nanometer scale.

# Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.bp.com>, August **2011**.
- [2] J. Park, J. Joo, S. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*(25), 4630–4660.
- [3] X. Wang, Y. Li, *Chem. Commun.* **2007**, (28), 2901–2910.
- [4] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small* **2008**, *4*(3), 310–325.
- [5] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C. A. Mirkin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*(5), 1218–1227.
- [6] H. Terrones, M. Terrones, *New J. Phys.* **2003**, *5*, 126.1–126.37.
- [7] G. D. Nessim, *Nanoscale* **2010**, *2*(8), 1306–1323.
- [8] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mat. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
- [9] A. Rogach, D. Talapin, E. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*(10), 653–664.
- [10] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, X.-P. Zhou, *Mat. Sci. Eng.: R: Reports* **2005**, *49*(4), 89–112.
- [11] L. Zhu, Y. Sun, D. W. Hess, C.-P. Wong, *Nano Lett.* **2006**, *6*(2), 243–247.
- [12] J. M. Luther, M. Law, M. C. Beard, Q. Song, M. O. Reese, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, *Nano Lett.* **2008**, *8*(10), 3488–3492.
- [13] A. Ghicov, P. Schmuki, *Chem. Commun.* **2009**, (20), 2791–2808.
- [14] G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2011**, *4*(7), 913–925.
- [15] X. Peng, J. Chen, J. A. Misewich, S. S. Wong, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*(4), 1076–1098.
- [16] D. Eder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*(3), 1348–1385.
- [17] X. Li, Y. Qin, S. T. Picraux, Z.-X. Guo, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7527–7547.
- [18] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*(6348), 56–58.
- [19] M. H.-C. Jin, M. Durstock, L. Dai, *Carbon nanotechnology*, (Hrsg.: L. Dai), Elsevier, **2006**.

- 
- [20] C. Chen, Z. Hou, X. Liu, E. S.-W. Kong, J. Miao, Y. Zhang, *Phys. Lett. A* **2007**, *366*, 474–479.
- [21] S. Chaudhary, H. Lu, A. Muller, C. Bardeen, M. Ozkan, *Nano Letters* **2007**, *7*(7), 1973–1979.
- [22] R. A. Hatton, N. P. Blanchard, A. J. Miller, S. Silva, *Physica E* **2007**, *37*, 124–127.
- [23] R. L. Patyk, B. S. Lomba, A. F. Nogueira, C. A. Furtado, A. P. Santos, R. M. Q. Mello, L. Micaroni, I. A. Hümmelgen, *Phys. Stat. Sol. (RRL)* **2007**, *1*, R43–R45.
- [24] Y. Wang, H. Shan, R. Hauge, M. Pasquali, R. Smalley, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*(6), 1249–1252.
- [25] J.-W. Huang, S. J. Bai, *Nanotechnology* **2005**, *16*(8), 1406–1410.
- [26] B. Chen, M. Gao, J. M. Zuo, S. Qu, B. Liu, Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*(17), 3570–3571.
- [27] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Carbon nanotubes – Basic concepts and physical properties*, Wiley-VCH, **2004**.
- [28] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **1998**, *391*(6662), 59–62.
- [29] P. Kim, T. W. Odom, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*(6), 1225–1228.
- [30] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(13), 2794–2809.
- [31] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*(1), 247–278.
- [32] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *New J. Phys.* **2003**, *5*(1), 139.1–139.17.
- [33] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*(1-2), 91–97.
- [34] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon* **2000**, *38*(11-12), 1691–1697.
- [35] E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thiên-Nga, C. Mikó, R. Gaál, L. Forró, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*(1-2), 9–17.
- [36] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*(12), 1018–1025.
- [37] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*(1), 60–65.

- [38] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. Mclean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, *Science* **2003**, *302*(5650), 1545–1548.
- [39] D. Chattopadhyay, I. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(11), 3370–3375.
- [40] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes, *Science* **2003**, *301*(5631), 344–347.
- [41] K. Keren, R. S. Berman, E. Buchstab, U. Sivan, E. Braun, *Science* **2003**, *302*(5649), 1380–1382.
- [42] A. Kukovecz, Z. Konya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamasi, A. Fonseca, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*(13), 3071–3076.
- [43] M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruíz, *J. Catal.* **2003**, *215*(2), 305–316.
- [44] R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*(3-4), 276–280.
- [45] Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*(1), 97–102.
- [46] V. Ivanov, J. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. Zhang, X. Zhang, D. Bernaerts, G. V. Tendeloo, S. Amelinckx, J. V. Landuyt, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*(4), 329–335.
- [47] H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*(1), 79–81.
- [48] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl. Catal., A* **2000**, *199*(2), 245–255.
- [49] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Surf. Sci.* **2001**, *492*(1-2), 195–201.
- [50] E. F. Kukovitsky, S. G. L'vov, N. A. Sainov, V. A. Shustov, L. A. Chernozatonskii, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*(5-6), 497–503.
- [51] M. P. Siegal, D. L. Overmyer, P. P. Provencio, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*(12), 2171–2173.
- [52] G. G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* **1984**, *66*(3), 632–638.
- [53] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, M. A. Guillorn, M. L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*(5-6), 527–533.
- [54] C. Klinke, J.-M. Bonard, K. Kern, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*(3), 035403.
- [55] C. J. Lee, J. Park, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(12), 2365–2368.

- [56] M. Lin, J. P. Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, Y.-L. Foo, *Nano Lett.* **2007**, 7(8), 2234–2238.
- [57] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103(31), 6484–6492.
- [58] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260(3-4), 471–475.
- [59] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105(46), 11424–11431.
- [60] A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. Skriver, J. Nørskov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 115(3), 421–429.
- [61] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. Appl. Phys.* **1998**, 83(10), 5447–5451.
- [62] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75(4), 2042–2047.
- [63] C. Zou, X. Yan, J. Han, R. Chen, J. Bian, E. Haemmerle, W. Gao, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 476(1-3), 84–88.
- [64] H. Rensmo, K. Keis, H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, L. N. Wang, M. Muhammed, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101(14), 2598–2601.
- [65] D. Wei, G. Amaratunga, *Int. J. Electrochem. Sci* **2007**, 2, 897–912.
- [66] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, 25(7), 1233–1236.
- [67] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109(12), 3639–3646.
- [68] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics.*, 87. Aufl., B&T, **2006**.
- [69] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(28), 6716–6723.
- [70] H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *J. Cryst. Growth* **1996**, 161(1-4), 190–194.
- [71] N. Syrbu, I. Tiginyanu, V. Zalamai, V. Ursaki, E. Rusu, *Phys. B: Condens. Matter* **2004**, 353(1-2), 111–115.
- [72] B. Enright, D. Fitzmaurice, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100(3), 1027–1035.
- [73] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, W. C. Harsch, *Solid State Commun.* **1998**, 105(6), 399–401.

- [74] K. Keis, J. Lindgren, S.-E. Lindquist, A. Hagfeldt, *Langmuir* **2000**, *16*(10), 4688–4694.
- [75] Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Science* **2001**, *291*(5510), 1947–1949.
- [76] S.-H. Choi, E.-G. Kim, J. Park, K. An, N. Lee, S. Kim, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(31), 14792–14794.
- [77] I. Gonzalez-Valls, M. Lira-Cantu, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 19–34.
- [78] J. Joo, S. Kwon, J. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*(15), 1873–1877.
- [79] M. Bangal, S. Ashtaputre, S. Marathe, A. Ethiraj, N. Hebalkar, S. Gosavi, J. Urban, S. Kulkarni, *Hyperfine Interact.* **2005**, *160*(1), 81–94.
- [80] B. Baruwati, D. K. Kumar, S. V. Manorama, *Sensor. Actuator. B: Chem.* **2006**, *119*(2), 676 – 682.
- [81] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*(7), 1188–1191.
- [82] E. A. Meulenkaamp, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(29), 5566–5572.
- [83] E. M. Wong, J. E. Bonevich, P. C. Searson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(40), 7770–7775.
- [84] P. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*(7), 2638–2644.
- [85] Y. Zhu, L. Zhang, C. Gao, L. Cao, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 4049–4054.
- [86] R. H. West, M. S. Celnik, O. R. Inderwildi, M. Kraft, G. J. O. Beran, W. H. Green, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*(19), 6147–6156.
- [87] B. R. Sankapal, M. C. Lux-Steiner, A. Ennaoui, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *239*(2), 165–170.
- [88] A. Hanprasopwattana, S. Srinivasan, A. G. Sault, A. K. Datye, *Langmuir* **1996**, *12*(13), 3173–3179.
- [89] J. Tang, F. Redl, Y. Zhu, T. Siegrist, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, *Nano Lett.* **2005**, *5*(3), 543–548.
- [90] P. Cozzoli, A. Kornowski, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(47), 14539–14548.
- [91] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. A. Hamilton, D. J. Wesolowski, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(39), 14789–14792.

- 
- [92] N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, G. Yogeewaran, A. Watcharenwong, R. S. de Zoysa, N. A. Basit, K. Rajeshwar, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(50), 25347–25355.
- [93] N. Wang, X. Li, Y. Wang, Y. Hou, X. Zou, G. Chen, *Mater. Lett.* **2008**, *62*(21-22), 3691–3693.
- [94] L. Brus, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*(12), 2555–2560.
- [95] R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati, P. V. Satyam, B. N. Dev, D. D. Sarma, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*(4), 661–668.
- [96] K. Madhusudan Reddy, C. V. Gopal Reddy, S. V. Manorama, *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*(2), 180–186.
- [97] M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, J. M. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. J. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglass, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*(10), 3046–3050.
- [98] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*(19), 8706–8715.
- [99] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec, M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*(23), 9869–9882.
- [100] L. Qu, Z. A. Peng, X. Peng, *Nano Lett.* **2001**, *1*(6), 333–337.
- [101] A. R. Studart, E. Amstad, L. J. Gauckler, *Langmuir* **2007**, *23*(3), 1081–1090.
- [102] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*(4), 1025–1102.
- [103] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*(11), 4847–4854.
- [104] C. Ribeiro, E. J. H. Lee, E. Longo, E. R. Leite, *ChemPhysChem* **2005**, *6*(4), 690–696.
- [105] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, *Nanoscale* **2010**, *2*, 18–34.
- [106] D. Kahng, M. M. Atalla, in *IRE Solid State Device Research Conference, Pittsburgh*.
- [107] A. Rochefort, M. D. Ventra, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*(17), 2521–2523.
- [108] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. d. Heer, *Science* **1998**, *280*(5370), 1744–1746.
- [109] C. Berger, Y. Yi, Z. Wang, W. de Heer, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2002**, *74*, 363–365.
- [110] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*(47), 12104–12118.

- 
- [111] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* **2003**, *424*(6949), 654–657.
- [112] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*(6680), 49–52.
- [113] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*(17), 2447–2449.
- [114] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*(12), 1026–1034.
- [115] U. Ganguly, E. C. Kan, Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*(4), 043108.
- [116] D. S. Hecht, R. J. A. Ramirez, M. Briman, E. Artukovic, K. S. Chichak, J. F. Stoddart, G. Grüner, *Nano Lett.* **2006**, *6*(9), 2031–2036.
- [117] C. Schönenberger, *Semicond. Sci. Technol.* **2006**, *21*, S1–S9.
- [118] Y.-L. Zhao, L. Hu, G. Grüner, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(50), 16996–17003.
- [119] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*(25), 256805.
- [120] J. Bardeen, *Phys. Rev.* **1947**, *71*(10), 717–727.
- [121] V. Heine, *Phys. Rev.* **1965**, *138*(6A), A1689–A1696.
- [122] S. G. Louie, J. R. Chelikowsky, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*(4), 2154–2162.
- [123] C. Tejedor, F. Flores, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1977**, *11*(1), L19–L23.
- [124] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su, I. Lindau, *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, *16*(5), 1422–1433.
- [125] M. S. Daw, D. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*(8), 690–692.
- [126] O. F. Sankey, R. E. Allen, J. D. Dow, *Solid State Commun.* **1984**, *49*(1), 1–5.
- [127] H. Hasegawa, H. Ohno, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **1986**, *4*, 1130–1138.
- [128] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*(6), 465–468.
- [129] R. T. Tung, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*(6), 461–464.
- [130] H. Palm, M. Arbes, M. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*(14), 2224–2227.
- [131] F. E. Jones, B. P. Wood, J. A. Myers, C. Daniels-Hafer, M. C. Lonergan, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6431–6441.
- [132] R. T. Tung, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*(26), 6078–6081.

- [133] Y. He, J. Zhang, S. Hou, Y. Wang, Z. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*(9), 093107.
- [134] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*(10), 106801.
- [135] J. J. Gooding, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*(15), 3049–3060.
- [136] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 452–468.
- [137] L. Agüí, P. Yáñez-Sedeño, J. M. Pingarrón, *Anal. Chim. Acta* **2008**, *622*(1-2), 11–47.
- [138] <http://www.inno-watt.de>, August **2011**.
- [139] P. Britto, K. Santhanam, P. Ajayan, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1996**, *41*(1), 121–125.
- [140] A. Guiseppi-Elie, C. Lei, R. H. Baughman, *Nanotechnology* **2002**, *13*(5), 559–564.
- [141] M. D. Rubianes, G. A. Rivas, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*(8), 689–694.
- [142] F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M. L. Terranova, G. Palleschi, *Anal. Chem.* **2003**, *75*(20), 5413–5421.
- [143] Y.-D. Zhao, W.-D. Zhang, H. Chen, Q.-M. Luo, *Talanta* **2002**, *58*(3), 529–534.
- [144] J. Koehne, J. Li, A. M. Cassell, H. Chen, Q. Ye, H. T. Ng, J. Han, M. Meyyappan, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*(4), 676–684.
- [145] Y. Yang, S. Huang, H. He, A. W. H. Mau, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(46), 10832–10833.
- [146] A. Kumar, V. L. Pushparaj, S. Kar, O. Nalamasu, P. M. Ajayan, R. Baskaran, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*(16), 163120.
- [147] J. M. Nugent, K. S. V. Santhanam, A. Rubio, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2001**, *1*(2), 87–91.
- [148] J. Li, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*(36), 9299–9305.
- [149] B. Sljukic, C. E. Banks, R. G. Compton, *Nano Lett.* **2006**, *6*(7), 1556–1558.
- [150] M. Pumera, H. Iwai, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*(11), 4401–4405.
- [151] C. E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S. J. Wilkins, R. G. Compton, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*(16), 2533–2537.
- [152] J. Kruusma, N. Mould, K. Jurkschat, A. Crossley, C. E. Banks, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*(9), 2330–2333.

- [153] C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Chem. Commun.* **2005**, 829–841.
- [154] A. Chou, T. Bocking, N. K. Singh, J. J. Gooding, *Chem. Commun.* **2005**, 842–844.
- [155] C. E. Banks, R. R. Moore, T. J. Davies, R. G. Compton, *Chem. Commun.* **2004**, (16), 1804–1805.
- [156] R. R. Moore, C. E. Banks, R. G. Compton, *Anal. Chem.* **2004**, *76*(10), 2677–2682.
- [157] M. Pumera, T. Sasaki, H. Iwai, *Chem.-Asian J.* **2008**, *3*(12), 2046–2055.
- [158] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*(10), 1486–1498.
- [159] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **1999**, *11*(15), 1281–1285.
- [160] E. Kymakis, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*(1), 112–114.
- [161] A. Kongkanand, R. Martinez Dominguez, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2007**, *7*(3), 676–680.
- [162] P. Brown, K. Takechi, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*(12), 4776–4782.
- [163] M. Zhang, Y. Nakayama, L. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *39*, L1242–L1244.
- [164] G. Xu, B. Chen, H. Shiki, T. Katsumata, H. Takikawa, T. Sakakibara, S. Itoh, T. Ina, *Japanese Journal of Applied Physics* **2005**, *44*(4A), 1569–1576.
- [165] A. J. Miller, R. A. Hatton, G. Y. Chen, S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*(2), 023105.
- [166] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, R. P. Raffaele, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*(6), 638–654.
- [167] M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Lett.* **2009**, *9*(5), 1872–1876.
- [168] B. Juarez, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Nano Lett.* **2007**, *7*(12), 3564–3568.
- [169] B. H. Juárez, M. Meyns, A. Chanaewa, Y. Cai, C. Klinke, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*(46), 15282–15284.
- [170] B. Ritz, H. Heller, A. Myalitsin, A. Kornowski, F. J. Martin-Martinez, S. Melchor, J. A. Dobado, B. H. Juárez, H. Weller, C. Klinke, *ACS Nano* **2010**, *4*(4), 2438–2444.
- [171] E. R. Davidson, D. Feller, *Chem. Rev.* **1986**, *86*(4), 681–696.
- [172] A. H. El-Sheikh, *Talanta* **2008**, *75*(1), 127–134.
- [173] D. Sun, M. Wong, L. Sun, Y. Li, N. Miyatake, H.-J. Sue, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *43*, 237–243.

- [174] W. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, **1997-2011**.
- [175] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*(13-14), 1420–1436.
- [176] S. Sakohara, M. Ishida, M. A. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(50), 10169–10175.
- [177] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Nano Lett.* **2001**, *1*(4), 207–211.
- [178] J. van Embden, J. E. Sader, M. Davidson, P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*(37), 16342–16355.
- [179] I. Lifshitz, V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *19*(1-2), 35–50.
- [180] C. Wagner, *Z. Elektrochem.* **1961**, *65*(7-8), 581–591.
- [181] R. Viswanatha, P. K. Santra, C. Dasgupta, D. D. Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 255501.
- [182] P. K. Santra, S. Mukherjee, D. D. Sarma, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*(50), 22113–22118.
- [183] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*(21), 5343–5344.
- [184] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, r. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(30), 9090–9101.
- [185] J. van Embden, P. Mulvaney, *Langmuir* **2005**, *21*(22), 10226–10233.
- [186] S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small* **2011**, n/a–n/a.
- [187] E. J. H. Lee, C. Ribeiro, E. Longo, E. R. Leite, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(44), 20842–20846.
- [188] R. Rhodes, M. Horie, H. Chen, Z. Wang, M. Turner, B. Saunders, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *344*(2), 261–271.
- [189] S. Monticone, R. Tufeu, Kanaev, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*(16), 2854–2862.
- [190] A. Star, J. F. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*(9), 1721–1725.
- [191] G. U. Sumanasekera, B. K. Pradhan, H. E. Romero, K. W. Adu, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 166801.
- [192] W. Chen, L. Duan, D. Zhu, *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*(24), 8295–8300.

- [193] B. Pan, B. Xing, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*(24), 9005–9013.
- [194] J.-F. Colomer, L. Henrard, G. Van Tendeloo, A. Lucas, P. Lambin, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*(4), 603–606.
- [195] Y. P. Gao, C. N. Sisk, L. J. Hope-Weeks, *Chem. Mater.* **2007**, *19*(24), 6007–6011.
- [196] F.-F. Cao, Y.-G. Guo, S.-F. Zheng, X.-L. Wu, L.-Y. Jiang, R.-R. Bi, L.-J. Wan, J. Maier, *Chem. Mater.* **2010**, *22*(5), 1908–1914.
- [197] S. Osswald, E. Flahaut, Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2006**, *18*(6), 1525–1533.
- [198] D. Eder, A. H. Windle, *Adv. Mater.* **2008**, *20*(9), 1787–1793.
- [199] D. V. Potapenko, R. M. Osgood, *Nano Lett.* **2009**, *9*(6), 2378–2383.
- [200] J. L. Murray, *J. Phase. Equilib.* **1983**, *4*, 278.
- [201] P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, S. Fan, *Nano Lett.* **2008**, *8*(2), 647–651.
- [202] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, P. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*(15), 2773–2775.
- [203] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, H. Dai, *Nano Lett.* **2003**, *3*(2), 193–198.
- [204] H. Shimauchi, Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*(6B), 5501–5503.
- [205] D. Sung, S. Hong, Y.-H. Kim, N. Park, S. Kim, S. L. Maeng, K.-C. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*(24), 243110.
- [206] M. Muoth, T. Helbling, L. Durrer, S.-W. Lee, C. Roman, C. Hierold, *Nat. Nano.* **2010**, *5*(8), 589–592.
- [207] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(8), 1715–1723.
- [208] F. Vietmeyer, B. Seger, P. Kamat, *Adv. Mater.* **2007**, *19*(19), 2935–2940.
- [209] X. Li, Y. Jia, A. Cao, *ACS Nano* **2010**, *4*(1), 506–512.
- [210] L. Hu, Y.-L. Zhao, K. Ryu, C. Zhou, J. Stoddart, G. Grüner, *Adv. Mater.* **2008**, *20*(5), 939–946.
- [211] Y. Zhu, H. Elim, Y.-L. Foo, T. Yu, Y. Liu, W. Ji, J.-Y. Lee, Z. Shen, A. Wee, J. Thong, C. Sow, *Adv. Mater.* **2006**, *18*(5), 587–592.
- [212] S. Liu, J. Ye, Y. Cao, Q. Shen, Z. Liu, L. Qi, X. Guo, *Small* **2009**, *5*(21), 2371–2376.

- [213] M. Volmer, A. Weber, *Z. phys. Chem.* **1926**, *119*, 277–301.
- [214] R. A. DiLeo, B. J. Landi, R. P. Raffaele, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*(6), 064307.
- [215] H. Kanzow, A. Ding, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*(15), 11180–11186.
- [216] L. Pan, T. Hayashida, A. Harada, Y. Nakayama, *Phys. B: Condens. Matter* **2002**, *323*(1-4), 350–351, proceedings of the Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of the 10th Anniversary of its Discovery.
- [217] L. Pan, M. Zhang, Y. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*(12), 10058–10061.
- [218] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *Appl. Catal., B* **2005**, *56*(4), 305–312.
- [219] P. R. Bandaru, C. Daraio, K. Yang, A. M. Rao, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*(9), 094307.
- [220] W. Li, J. Wen, Y. Tu, Z. Ren, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2001**, *73*, 259–264.
- [221] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. auflage Aufl., Wiley-VCH Verlag, **2005**.
- [222] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*(11), 1351–1355.
- [223] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2. edition Aufl., Wiley, **2001**.
- [224] I. Lavagnini, R. Antiochia, F. Magno, *Electroanalysis* **2004**, *16*(6), 505–506.
- [225] R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*(12), 1731–1741.
- [226] M. Noel, P. N. Anantharaman, *Analyst* **1985**, *110*(9), 1095–1103.
- [227] R. Antiochia, I. Lavagnini, F. Magno, F. Valentini, G. Palleschi, *Electroanalysis* **2004**, *16*(17), 1451–1458.
- [228] R. Sohr, L. Müller, *Electrochim. Acta* **1975**, *20*(6-7), 451–455.
- [229] L. Peter, W. Dürr, P. Bindra, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1976**, *71*(1), 31–50.
- [230] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*(4), 043704.
- [231] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*(14), 143517.
- [232] S. K. Hau, H.-L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, A. K.-Y. Jen, *APL: Org. Electron. Photonics* **2008**, *92*(25), 253301.
- [233] C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S. A. Choulis, C. J. Brabec, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*(23), 233517.
- [234] A. Hayakawa, O. Yoshikawa, T. Fujieda, K. Uehara, S. Yoshikawa, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*(16), 163517.

# A. Experimenteller Teil

## A.1. Synthese von Metalloxid-CNT-Kompositen

### A.1.1. Synthese von ZnO-CNT mit hoher Salzkonzentration

18 mL einer 0.76 M Lösung von Zinkacetat-Dihydrat in Methanol wurde unter Rühren auf 63 °C erhitzt. Anschließend wurden 4 mL einer MWCNT-Suspension (1 mg/mL) in Methanol oder 2-Phenylethanol hinzugegeben. Nach Durchmischung wurde die Reaktion durch Zugabe einer 4.11 M Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol gestartet. Die Reaktion wurde durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit Methanol gewaschen und in Methanol aufbewahrt.

### A.1.2. Synthese von ZnO-CNT mit hoher Salzkonzentration ohne Basenzugabe

18 mL einer 0.76 M Lösung von Zinkacetat-Dihydrat in Methanol wurde unter Rühren auf 63 °C erhitzt. Anschließend wurden 1 mL einer MWCNT-Suspension (1 mg/mL) in Methanol oder 2-Phenylethanol hinzugegeben. Nach Durchmischung wurde die Reaktion durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit Methanol gewaschen und in Methanol aufbewahrt.

### A.1.3. Synthese von ZnO-Nanopartikeln

9 mL einer 0.13 M Lösung von Zinkacetat-Dihydrat in Methanol wurde unter Rühren auf 63 °C erhitzt. Anschließend wurden 4 mL 2-Phenylethanol<sup>1</sup> hinzugegeben. Nach kurzem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von 6.5 mL einer 0.41 M Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol gestartet. Die Reaktion wurde nach 24 h durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit Methanol gewaschen und in Methanol aufbewahrt.

---

<sup>1</sup>2-Phenylethanol wurde hinzugefügt, um die Vergleichbarkeit mit der ZnO-CNT-Synthese in der Vorschrift A.1.4 zu gewährleisten.

Zur kinetischen Untersuchung wurden zu bestimmten Zeitpunkten (s. 3.1.2) eine Probe von etwa 0.1 mL entnommen. Das Absorptionsspektrum der Probe wurde zeitnah ohne weitere Reinigungsschritte nach einer Verdünnung mit Methanol gemessen.

#### A.1.4. Synthese von ZnO-CNT mit niedriger Salzkonzentration

9 mL einer 0.13 M Lösung aus Zinkacetat-Dihydrat in Methanol wurde unter Rühren auf 63 °C erhitzt. Anschließend wurden 4 mL einer MWCNT-Suspension (1 mg/mL) in 2-Phenylethanol hinzugegeben. Nach kurzem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von 6.5 mL einer 0.41 M Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol gestartet. Die Reaktion wurde nach 24 h durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit Methanol gewaschen und in Methanol aufbewahrt.

Zur kinetischen Untersuchung wurden zu bestimmten Zeitpunkten (s. 3.1.2) eine Probe von etwa 0.1 mL entnommen, anschließend wurde der Überstand mit „freien Partikeln“ von den ZnO-MWCNT-Kompositen durch vorsichtige Zentrifugation getrennt. Das Komposite wurde zusätzlich zwei Mal mit Methanol gewaschen. Anschließend wurden die Proben zeitnah im Absorptionsspektrometer vermessen.

#### A.1.5. Synthese von ZnO-CNT in 2-Phenylethanol

9 mL einer 0.13 M Lösung aus Zinkacetat-Dihydrat in 2-Phenylethanol wurde unter Rühren auf 63 °C erhitzt. Anschließend wurden 4 mL einer MWCNT-Suspension (1 mg/mL) in 2-Phenylethanol oder 1 mL einer SWCNT-Suspension (1 mg/mL) oder 1 mL einer DWCNT-Suspension (0.4 mg/mL) hinzugegeben. Nach kurzem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von 6.5 mL einer 0.41 M Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol gestartet. Die Reaktion wurde nach 2 h durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal mit Methanol gewaschen und in Methanol aufbewahrt.

#### A.1.6. Synthese von TiO<sub>2</sub>-CNT

144  $\mu$ L (8  $\mu$ mol) demineralisiertes Wasser wurden in 22 mL Ethanol vorgelegt. Eine Lösung aus 77  $\mu$ L (224  $\mu$ mol) Titan(IV)-butylat in 2 mL Ethanol wurde hinzugegeben. Nach Zugabe von 1 mL MWCNT-Suspension (1.5 mg/mL) in Ethanol wurde das Reaktionsgemisch für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Entfernen der Heizquelle beendet. Die TiO<sub>2</sub>-MWCNTs wurden durch Zugabe von *n*-Heptan ausgefällt und drei Mal mit Ethanol gewaschen und in Ethanol aufbewahrt.

### **A.1.7. Synthese von TiO<sub>2</sub>-ZnO-CNT**

Die Synthese wurde nach Vorschrift A.1.6 durchgeführt. Anstatt von MWCNTs wurde das gesamte Produkt einer Synthese nach A.1.4 oder A.1.5 in 1 mL Methanol eingesetzt.

### **A.1.8. TEM-Probenvorbereitung**

Eine stark verdünnte Lösung oder eine Suspension des jeweiligen Produktes wurde auf ein Kupfernetzchen mit einer Beschichtung aus amorphem Kohlenstoff aufgetragen.

### **A.1.9. Probenvorbereitung für Absorptionsmessung**

Quarzküvetten mit einer Breite von 1 cm wurden mit der jeweilige Lösung oder Suspension befüllt und vermessen.

### **A.1.10. XRD-Probenvorbereitung**

Eine konzentrierte Lösung oder Suspension des jeweiligen Produktes wurde auf einen Silicium- bzw. Korund-Träger (bei temperaturlösten Messungen) aufgetragen.

Um eine Messung in einer Quarz-Kapillare (bei temperaturlösten Messungen) durchführen zu können, musste das Produkt vor dem Befüllen getrocknet werden.

## **A.2. Elektrische Messungen an Kompositen**

### **A.2.1. Elektronenstrahlithographie**

Die Elektroden die für elektrischen Messungen an TiO<sub>2</sub>-MWCNT- und ZnO-DWCNT-Kompositen wurde mittels Elektronenstrahlithographie erzeugt. Hierfür wurde eine 2%ige Polymethylmethacrylat-Lösung (PMMA) in Chlorbenzol auf das Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat bei 4000 U/min aufgeschleudert, nachdem die Komposite auf dem Substrat abgeschieden wurden (siehe Vorschriften A.2.2 und A.2.4). Nach dem Erhitzen auf 170 °C für 1.5 h wurden definierte PMMA-Bereiche mit dem Elektronenstrahl zerstört. Anschließend wurde das Substrat mit einer Entwicklerlösung behandelt und gründlich mit „Stopper“ gewaschen. Mittels thermischer Verdampfung wurde das Substrat erst mit Titan als Haftvermittler und dann mit Gold beschichtet. Im 56 °C warmen Aceton wurde das nicht beschädigte PMMA entfernt, damit blieben ausschließlich die Metallstrukturen auf dem Substrat zurück, die sich in PMMA freien Bereichen befanden.

### A.2.2. Herstellung der Messanordnung mit TiO<sub>2</sub>-MWCNT

Eine stark verdünnte Lösung von TiO<sub>2</sub>-ZnO-MWCNTs in Ethanol (hergestellt nach Vorschrift A.1.7) wurde mit einem Ultraschallpuls behandelt, bevor sie auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat (300 nm SiO<sub>2</sub>) verteilt wurde. Nach 5 min wurde das überschüssige Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Die Kontakte wurden mit Elektronenstrahlolithographie (Vorschrift A.2.1) strukturiert und mit 0.3 nm Titan und 30 nm Gold thermisch beschichtet. Anschließend wurde eine Stromspannungsmessung durchgeführt.

### A.2.3. Modifikation der Messanordnung mit TiO<sub>2</sub>-MWCNT

Die Messanordnung wurde unter Argonatmosphäre für 15 min auf 370 °C erhitzt. Die modifizierte Anordnung wurde ebenfalls einer Stromspannungsmessung unterzogen.

### A.2.4. ZnO-DWCNT-FET-Herstellung

Eine stark verdünnte Lösung von ZnO-DWCNTs in Methanol wurde für 5 min im Ultraschallbad behandelt und für 30 s auf ein Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat (100 nm SiO<sub>2</sub>) gegeben. Anschließend wurde das überschüssige Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt. Die Kontakte wurden mittels Elektronenstrahlolithographie (Vorschrift A.2.1) definiert. Vor der Metallbeschichtung wurden die Kontaktbereiche mit demineralisiertem Wasser behandelt, um das ZnO von Kohlenstoffnanoröhren zu entfernen. Das Entfernen von ZnO in den Kontaktbereichen wurde nach dem Waschen mittels REM überprüft. 1 nm Titan und 20 nm Gold wurden durch thermische Beschichtung aufgebracht.

## A.3. Herstellung von CNT-ITO-Kompositen

### A.3.1. CVD-Reaktor

Die CNT-Synthesen wurden in zwei CVD-Reaktoren durchgeführt, die sich lediglich in der Größe des Heizelements und der Kammer unterscheiden. Der grundsätzliche Aufbau der beiden Reaktoren ist gleich und in Abbildung A.1 schematisch dargestellt. Die Kammer des Reaktors (3) kann mit Hilfe einer Drehschieber- (9) sowie Turbomolekularpumpe (10) evakuiert werden und anschließend mit Stickstoff (1) zum Spülen oder Belüften der Kammer oder mit dem Synthesegas Acetylen (2) befüllt werden. Die Druckkontrolle erfolgt über das an die Kammer angeschlossene Manometer (11). Das Bornitridheizelement (4) wird über einen Spannungsregler (8) mit PID-Stromversorgung (7) gesteuert. Die Frei-

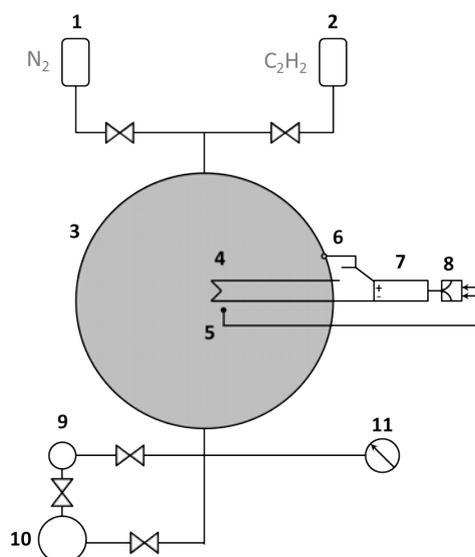


Abbildung A.1.: Schematische Darstellung des verwendeten Reaktors. Die Maße sind in der Tabelle Tabelle 3.4 zusammengefasst.

schaltelektronik (6) verhindert das Heizen der Bornitridplatte bei geöffneter Kammer. Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe eines NiCr-Ni-Thermoelements (5).

### A.3.2. CNT-Synthese mit Acetylenzugabe nach dem Erhitzen

Die ITO-Substrate der Firma Präzisions Glas & Optik GmbH mit einem Flächenwiderstand von  $20 \Omega/\square$  wurden im Ultraschallbad erst mit Aceton und dann mit Ethanol für jeweils 10 min behandelt. Anschließend wurden sie mit Druckluft getrocknet und für 20 min mit Hilfe von Sauerstoffplasma gereinigt. Der Eisenkatalysator wurde durch thermische Verdampfung auf den ITO-Substraten abgeschieden. Nachdem die beschichteten Substrate auf dem Bornitridheizelement platziert wurden, wurde die Reaktorkammer bis zu einem Unterdruck von  $10^{-4}$  mbar evakuiert, mit Stickstoff gespült und wieder bis zu einem Unterdruck von  $10^{-4}$  mbar evakuiert. Anschließend wurde die Heizplatte auf die Reaktionstemperatur geregelt. Das Wachstum wurde durch Acetylenzugabe initiiert. Nach 10 min wurde die Stromversorgung der Bornitridplatte unterbrochen und die Reaktionskammer evakuiert. Nachdem sich die Platte auf  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt hatte, wurde die Kammer mit Stickstoff belüftet und die Substrate wurden entnommen.

### A.3.3. CNT-Synthese mit Acetylenzugabe vor dem Erhitzen

Die ITO-Substrate wurden im Ultraschallbad erst mit Aceton und dann mit Ethanol für jeweils 10 min behandelt. Anschließend wurden sie mit Druckluft getrocknet und für 20 min

mit Hilfe von Sauerstoffplasma gereinigt. Der Eisenkatalysator wurde durch thermische Verdampfung auf den ITO-Substraten abgeschieden. Nachdem die beschichteten Substrate auf dem Bornitridheizelement platziert wurden, wurde die Reaktorkammer bis zu einem Unterdruck von  $10^{-4}$  mbar evakuiert, mit Stickstoff gespült und wieder bis zu einem Unterdruck von  $10^{-4}$  mbar evakuiert. Nach der Acetylenzugabe wurde das Wachstum durch das Erhitzen der Bornitridplatte auf die vorgegebene Temperatur initiiert. Nach 10 min wurde die Stromversorgung der Bornitridplatte unterbrochen und die Reaktionskammer evakuiert. Nachdem sich die Platte auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt hatte, wurde die Kammer mit Stickstoff belüftet und die Substrate wurden entnommen.

#### A.3.4. CNT-Synthese mit Acetylenzugabe vor dem Erhitzen zur Herstellung kurzer CNTs

Um etwa 200 nm lange CNTs zu erhalten wurde die nach Vorschrift A.3.3 durchgeführte Synthese sofort nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur abgebrochen, indem die Stromversorgung der Bornitridplatte unterbrochen und die Reaktionskammer evakuiert wurde. Nachdem sich die Platte auf  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt hatte, wurde die Kammer mit Stickstoff belüftet und die Substrate wurden entnommen.

### A.4. Herstellung der CNT-ITO-Elektroden

Um den Kontakt ausschließlich zwischen dem Elektrolyten und den Kohlenstoffnanoröhren zu gewährleisten, wurden CNT-freie ITO-Flächen mit einem Zweikomponentenkleber bedeckt. Zum Kontaktieren der Elektrode mit einer Krokodilklemme wurde ein Teil der ITO-Fläche ausgespart, wie es in Abbildung A.2 schematisch dargestellt ist.

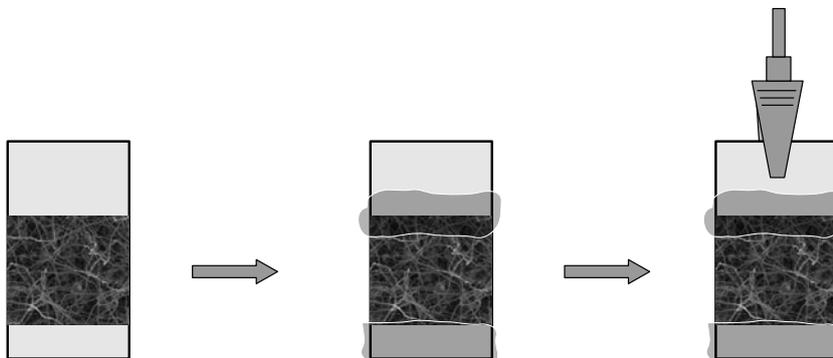


Abbildung A.2.: Schematische Darstellung der CNT-ITO-Elektroden zur elektrochemischen Untersuchung.

## A.5. Darstellung von Metalloxid-CNT-ITO-Kompositen

### A.5.1. ZnO-CNT-ITO-Komposit

215 mL einer 0.13 M Lösung aus Zinkacetat-Dihydrat in Methanol wurde unter Rühren auf 63 °C erhitzt. Anschließend wurden CNT-ITO-Substrate in einem Teflonhalter (siehe Abbildung 3.41) platziert und in die Reaktionslösung getaucht. Nach kurzem Rühren wurde die Reaktion durch Zugabe von 160 mL einer 0.41 M Kaliumhydroxid-Lösung in Methanol gestartet. Die Reaktion wurde nach 24 h durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Substrate wurden mit Methanol gereinigt und an Luft getrocknet.

### A.5.2. TiO<sub>2</sub>-CNT-ITO-Komposit

2.3 mL (127.8 mmol) demineralisiertes Wasser wurden in 370 mL Ethanol vorgelegt. Eine Lösung aus 1.3 mL (3.8 mmol) Titan(IV)-butylat in 32 mL Ethanol wurde hinzugegeben. Nachdem die CNT-ITO-Substrate im Teflonhalter (siehe Abbildung 3.41) platziert und in das Reaktionsgemisch getaucht wurden, wurde es für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Entfernen der Heizquelle beendet. Das Substrate wurden mit Ethanol gereinigt und an Luft getrocknet.

### A.5.3. TiO<sub>2</sub>-ZnO-CNT-ITO-Komposit

Die CNT-ITO wurden erst nach Vorschrift A.5.1 mit ZnO-NPs beschichtet und anschließend nach Vorschrift A.5.2 mit einer TiO<sub>2</sub>-Schicht bedeckt.

## A.6. Darstellung einer Polymersolarzelle

Zur Herstellung der Solarzellen wurden 2.5 cm × 2.5 cm große ITO-Substrate verwendet, die vor dem Auftragen des Eisenkatalysators strukturiert wurden. Hierfür wurde eine 1.7 cm · 1.7 cm große Fläche mittig mit säurestabiler Folie beklebt und anschließend wurde das nicht bedeckte ITO mit einer sauren FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O-Lösung, die aus 226 g FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in einem Liter halbkonzentrierter Salzsäure hergestellt wurde, innerhalb von 2 min im Ultraschallbad bei 50-60 °C entfernt. Nach dem Entfernen der Folie wurden die Substrate mit einer 3%igen Mucosol-Lösung für 15 Minuten im Ultraschallbad bei 70-80 °C behandelt. Anschließend wurden sie nacheinander für jeweils 15 min mit demineralisiertem

---

Wasser, Aceton und Ethanol im Ultraschallbad behandelt und im Stickstoffstrom getrocknet. Nachdem auf den strukturierten und gereinigten ITO-Substraten die CNT-Synthese nach Vorschrift A.3.4 durchgeführt wurde, wurden die CNTs nach Vorschrift A.5.1 mit ZnO beschichtet und anschließend für 20 min bei 475 °C im Vakuum behandelt. Die aktive Schicht der Solarzellen bestehend aus einem 1:1 Gemisch aus P3HT und PCBM in Chlorbenzol mit einer Gesamtkonzentration von 20 mg/mL wurde unter Inertgasatmosphäre mittels Drehbeschichtung bei 1000 rpm in 40 s aufgeschleudert. Nachdem die Zellen mit einer 50 nm dicken Goldelektrode mittels thermischer Verdampfung vervollständig wurden, wurden sie unter Stickstoffatmosphäre für 15 min bei 140 °C behandelt und anschließend unter bzw. ohne Beleuchtung vermessen.

## B. Verwendete Geräte

### B.1. Transmissionselektronenmikroskop

Die TEM-Bilder wurden mit einem JEOL JEM-1011 bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV, einem Philips CM 300 UT sowie einem JEOL JEM-2200FS Elektronenmikroskop mit  $c_s$ -Korrektoren im Kondensor- und Objektivbereich bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Die Geräte sind LaB<sub>6</sub>-Kathoden sowie CCD-Kameras ausgestattet. Zusätzlich verfügen die Elektronenmikroskope der Firma JEOL jeweils über einen Röntgenstrahlungsdetektor DX-4 der Firma EDAX, der Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) erlaubt.

### B.2. XRD

Die Röntgendiffraktogramme wurden am Philips X'Pert Diffraktrometer unter Verwendung einer Kupferkathode mit Nickelfilter ( $\lambda=154.178$  nm) aufgenommen.

### B.3. Rasterkraftmikroskop

Die Struktur der Oberflächen konnten mittels Multimode Rasterkraftmikroskops (J Scanner, NanoScope IIa bzw. IV Kontrolleinheit) der Firma Veeco untersucht werden.

### B.4. Rasterelektronenmikroskop

Zur Untersuchung der ITO-Substrate vor und nach der CVD-Synthese wurden FEI Quanta 3D FEG sowie ZEISS LEO 1550 Rasterelektronenmikroskope verwendet. LEO 1550 Mikroskop ist zusätzlich mit einem EDX-Detektor ausgestattet.

## B.5. Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der RAMAN-Spektren wurden die Ar-Kr-Laserlinien bei 647 nm, 514 nm und 442 nm verwendet. Die Laserleistung betrug 2.0-2.5 mW. Ein Zeiss Epiplan Apochromat Objektiv (150 $\times$ , NA=0.9) und ein Gitter mit 1200 Spalten/mm wurden eingesetzt.

## B.6. Elektrische Messungen

Die Elektronenstrahlolithographie wurde am Zeiss Supra 55 Rasterelektronenmikroskop unter der Verwendung des Raith Elphy Quantum Systems durchgeführt. Die Elektroden wurden in der Pfeiffer Vacuum Classic 250 Anlage aufgedampft.

Die elektrischen Messungen an den TiO<sub>2</sub>-MWCNT-Kompositen wurden mit Hilfe der Keithley Instruments 2400 Spannungsquelle, des Stromspannungskonverters Femto-DLPCA-200 sowie des Keithley Instruments 2000 Analyzers durchgeführt.

Zur Kontrolle der Umgebung wurden die DWCNT-FET bzw. ZnO-DWCNT-FET in der Lake Shore Cryotronics VFTTP4 Probestation kontaktiert. Die Stromspannungscharakteristika wurden mittels Keithley Instruments 4200-SCS Semiconductor Characterization Systems gemessen.

Die Solarzellenkennlinien wurde mit dem Agilent 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer aufgenommen. Zur Beleuchtung wurde ein Solarsimulator der Firma LOT-Oriel unter Einsatz des 1.5 AM-Filters verwendet.

## B.7. Thermogravimetrische Analyse

Das Netzsch DSC 204 F1 Gerät wurde zur thermogravimetrischen Analyse verwendet.

## B.8. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wurde am Netzsch TG 209 F1 Gerät durchgeführt.

## B.9. Absorptionsspektrometer

Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe des Cary 50 Spektrometers der Firma Varian aufgenommen. Hierfür wurden die zu untersuchenden Suspensionen in eine Quarzküvette der Firma Hellma mit dem Strahlengang von 1 cm überführt.



## C. Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>arbitrary units</i> , beliebige Einheiten
CNL	<i>charge neutrality level</i> , Ladungsneutralitätsniveau
CNT	<i>carbon nanotube</i> , Kohlenstoffnanorohr
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> , chemische Gasphasenabscheidung
DIGS	<i>disorder induced gap states</i> , durch die Fehlordnung induzierte Bandlückenzustände
DFT	<i>density functional theory</i>
DWCNT	<i>double-wall carbon nanotubes</i> , zweiwändige Kohlenstoffnanoröhren
EFTEM	energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
EDX	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , energiedispersiver Röntgenspektroskopie
FET	Feldeffekttransistor
FTO	<i>fluorine-doped tin oxide</i> , fluordotiertes Zinnoxid
HiPCO	<i>high-pressure carbon monoxide</i>
HOPG	<i>highly oriented pyrolytic graphite</i> , hoch orientierter pyrolytischer Graphit
ITO	<i>indium tin oxide</i> , Indiumzinnoxid
LDA	<i>local density approximation</i>
MIGS	<i>metal induced gap states</i> , metallinduzierte Bandlückenzustände
MOSFET	<i>metal oxide semiconductor field-effect transistor</i> , Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors
MWCNT	<i>multi wall carbon nanotube</i> , mehrwandiges Kohlenstoffnanorohr
NP	Nanopartikel
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diy1)
PCBM	1-(3-methoxycarbonyl)propyl-1-phenyl-[6,6]-methanofulleren
PEDOT/PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)/Polystyrolsulfonat
PVV	Poly( <i>p</i> -phenylenvinylen)
RBM	<i>radial breathing mode</i> , Atmungsschwingung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	<i>rounds per minute</i> , Umdrehungen pro Minute
SB	SCHOTTKY-Barriere
SBH	SCHOTTKY-Barrierenhöhe
SWCNT	<i>single wall carbon nanotube</i> , einwandiges Kohlenstoffnanorohr
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , Röntgenphotoelektronenspektroskopie



## D. Verwendete Chemikalien

Substanz	Gefahrensymbole & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	02, 07 Gefahr	225,319,336	210,233,305+351+338
Acetonitril	02, 07 Gefahr	225,332,302, 312,319	210,305+351+338,403+235
2-Butanon	02, 07 Gefahr	225,319,336	210,305+351+338,403+233
<i>N,N</i> - Dimethylformamid	02, 08, 07 Gefahr	360D,226,332, 312,319	201,302+352,305+351+338, 308+313
Chlorbenzol	02, 07, 05 Achtung	226,332,411	273
Ethanol	02 Gefahr	225	210
Ethylacetat	02, 07 Gefahr	225,319,336	210,240,305+351+338
Ethandiol	07 Achtung	302	-
Gold (Aufdampfen)	-	-	-
<i>n</i> -Heptan	02, 08, 07, 05 Gefahr	225,304,315, 336,410	210,273,301+310,331, 302+352,403+235
Methanol	02, 06, 08 Gefahr	225,331,311, 301,370	210,233,280,302+352, 309+310
Kaliumhydroxid	05, 07 Gefahr	314,302,290	280,301+330+331, 305+351+338,309+310
P3HT	07 Achtung	315,319,335	261,305+351+338
PCBM	-	-	-
PEDOT/PSS	07 Achtung	315,319	305+351+338
2- Phenylethanol	06, 05 Gefahr	302,311,315, 319	280,301+312,302+352, 305+351+338
SWCNT	07 Achtung	319,335	261,305+351+338
Titan (Aufdampfen)	-	-	-
Titan(IV)- tetrabutylat	02, 07 Achtung	226,315,319, 335	261,305+351+338
Toluol	02, 08, 07 Gefahr	225,361D,304, 373,315,336	210,301+310,331, 302+352
Zinkacetat-Dihydrat	07, 05 Achtung	302,319,400	273,305+351+338
Wasser	-	-	-

# E. GHS-Sätze

## E.1. Gefahrenhinweise (H-Sätze)

### Gefahrenhinweise für physikalische Gefahren

<b>H200</b>	Instabil, explosiv.
<b>H201</b>	Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.
<b>H202</b>	Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
<b>H203</b>	Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
<b>H204</b>	Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.
<b>H205</b>	Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.
<b>H220</b>	Extrem entzündbares Gas.
<b>H221</b>	Entzündbares Gas.
<b>H222</b>	Extrem entzündbares Aerosol.
<b>H223</b>	Entzündbares Aerosol.
<b>H224</b>	Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.
<b>H225</b>	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
<b>H226</b>	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
<b>H228</b>	Entzündbarer Feststoff.
<b>H240</b>	Erwärmung kann Explosion verursachen.
<b>H241</b>	Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.
<b>H242</b>	Erwärmung kann Brand verursachen.
<b>H250</b>	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.

- H251** Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H252** In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.
- H260** In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
- H261** In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
- H270** Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
- H271** Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
- H272** Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
- H280** Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
- H281** Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder ?Verletzungen verursachen.
- H290** Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

## Gefahrenhinweise für Gesundheitsgefahren

- H300** Lebensgefahr bei Verschlucken.
- H301** Giftig bei Verschlucken.
- H302** Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
- H304** Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
- H310** Lebensgefahr bei Hautkontakt.
- H311** Giftig bei Hautkontakt.
- H312** Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
- H314** Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
- H315** Verursacht Hautreizungen.
- H317** Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
- H318** Verursacht schwere Augenschäden.
- H319** Verursacht schwere Augenreizung.
- H330** Lebensgefahr bei Einatmen.

- H331** Giftig bei Einatmen.
- H332** Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
- H334** Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
- H335** Kann die Atemwege reizen.
- H336** Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- H340** Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H341** Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H350** Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H351** Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H360** Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H361** Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H362** Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
- H370** Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H371** Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
- H372** Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

- H373** Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).

### **Gefahrenhinweise für Umweltgefahren**

- H400** Sehr giftig für Wasserorganismen.
- H410** Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
- H411** Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H412** Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
- H413** Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

## E.2. Ergänzende Gefahrenmerkmale (EUH-Sätze)

- EUH001** In trockenem Zustand explosiv.
- EUH006** Mit und ohne Luft explosionsfähig.
- EUH014** Reagiert heftig mit Wasser.
- EUH018** Kann bei Verwendung explosionsfähige / entzündbare Dampf /Luft-Gemische bilden.
- EUH019** Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
- EUH044** Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
- EUH029** Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
- EUH031** Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
- EUH032** Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
- EUH066** Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
- EUH070** Giftig bei Berührung mit den Augen.
- EUH071** Wirkt ätzend auf die Atemwege.
- EUH059** Die Ozonschicht schädigend.
- EUH201** Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
- EUH201** A Achtung! Enthält Blei.
- EUH202** Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- EUH203** Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH204** Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH205** Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH206** Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
- EUH207** Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.

- EUH208** Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
- EUH209** Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
- EUH210** Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
- EUH401** Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

## E.3. Sicherheitshinweise (P-Sätze)

### Allgemein

- P101** Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
- P102** Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- P103** Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

### Prävention

- P201** Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
- P202** Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
- P210** Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
- P211** Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
- P220** Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
- P221** Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.
- P222** Kontakt mit Luft nicht zulassen.
- P223** Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
- P230** Feucht halten mit ....
- P231** Unter inertem Gas handhaben.
- P232** Vor Feuchtigkeit schützen.
- P233** Behälter dicht verschlossen halten.
- P234** Nur im Originalbehälter aufbewahren.
- P235** Kühl halten.
- P240** Behälter und zu befüllende Anlage erden.
- P241** Explosionsgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden.
- P242** Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.

- 
- P243** Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- P244** Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
- P250** Nicht schleifen / stoßen / ... / reiben.
- P251** Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
- P260** Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
- P261** Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
- P262** Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
- P263** Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.
- P264** Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
- P270** Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
- P271** Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
- P272** Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
- P273** Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- P280** Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
- P281** Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
- P282** Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
- P283** Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen.
- P284** Atemschutz tragen.
- P285** Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.

## Kombinationen

### **P231 + P232**

Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.

### **P235 + P410**

Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

**Reaktion**

- P301** Bei Verschlucken:
- P302** Bei Berührung mit der Haut:
- P303** Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
- P304** Bei Einatmen:
- P305** Bei Kontakt mit den Augen:
- P306** Bei kontaminierter Kleidung:
- P307** Bei Exposition:
- P308** Bei Exposition oder falls betroffen:
- P309** Bei Exposition oder Unwohlsein:
- P310** Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P311** Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P312** Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P313** Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P314** Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315** Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320** Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321** Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322** Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330** Mund ausspülen.
- P331** Kein Erbrechen herbeiführen.
- P332** Bei Hautreizung:
- P333** Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334** In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335** Lose Partikel von der Haut abbürsten.

- 
- P336** Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337** Bei anhaltender Augenreizung:
- P338** Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340** Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341** Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342** Bei Symptomen der Atemwege:
- P350** Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351** Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352** Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353** Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360** Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361** Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362** Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363** Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370** Bei Brand:
- P371** Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372** Explosionsgefahr bei Brand.
- P373** Keine Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374** Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375** Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376** Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377** Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.

- P378** ... zum Löschen verwenden.
- P380** Umgebung räumen.
- P381** Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390** Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
- P391** Verschüttete Mengen aufnehmen.

## Kombinationen

### **P301 + P310**

Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

### **P301 + P312**

Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

### **P301 + P330 + P331**

Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.

### **P302 + P334**

Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.

### **P302 + P350**

Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.

### **P302 + P352**

Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.

### **P303 + P361 + P353**

Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.

### **P304 + P340**

Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.

### **P304 + P341**

Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.

### **P305 + P351 + P338**

Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

**P306 + P360**

Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.

**P307 + P311**

Bei Exposition: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

**P308 + P313**

Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat Einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

**P309 + P311**

Bei Exposition oder Unwohlsein: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

**P332 + P313**

Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

**P333 + P313**

Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

**P335 + P334**

Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.

**P337 + P313**

Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

**P342 + P311**

Bei Symptomen der Atemwege: Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

**P370 + P376**

Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.

**P370 + P378**

Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.

**P370 + P380**

Bei Brand: Umgebung räumen.

**P370 + P380 + P375**

Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

**P371 + P380 + P375**

Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

**Aufbewahrung**

**P401** ... aufbewahren.

**P402** An einem trockenen Ort aufbewahren.

**P403** An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

**P404** In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.

**P405** Unter Verschluss aufbewahren.

**P406** In korrosionsbeständigem / ... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.

**P407** Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.

**P410** Vor Sonnenbestrahlung schützen.

**P411** Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.

**P412** Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.

**P413** Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

**P420** Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.

**P422** Inhalt in / unter ... aufbewahren

**Kombinationen****P402 + P404**

In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.

**P403 + P233**

Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

**P403 + P235**

Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

**P410 + P403**

Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.

**P410 + P412**

Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.

**P411 + P235**

Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

**Entsorgung**

**P501** Inhalt / Behälter ... zuführen.

**E.4. Piktogramme**

Abbildung E.1.: GHS-Gefahrenpiktogramme. GHS01 – explosiv, GHS02 – entzündbar, GHS03 – (Druck-)Gase, GHS05 – ätzend (Lebewesen / Metalle), GHS06 – giftig, GHS07 und GHS08 – Gesundheitsgefahr, GHS09 – Umweltgefahr.

# Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Horst Weller für die Überlassung eines äußerst interessanten Themas und die wertvolle Unterstützung bei der Anfertigung der Doktorarbeit.

Bei Prof. Dr. Alf Mews möchte ich mich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Christian Klinke, Andreas Kornowski und Dr. Beatriz Hernández-Juárez für die tatkräftige Unterstützung und unzählige hilfreiche Diskussionen.

Ich danke Andreas Kornowski und Sylvia Bartholdi-Nawrath für die TEM-Messungen und ihr Engagement bei komplizierten Fragestellungen. Almut Barck, Dr. Marcus Scheele und Dr. Hauke Heller danke ich für all die aufwändigen XRD-Messungen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Frank Bürlü für seinen motivierten und unentbehrlichen Einsatz beim Aufbau und bei der Betreuung der CVD-Reaktoren bedanken. Ferner danke ich Dr. Hauke Heller und Dr. Beate Ritz für tolle Zusammenarbeit beim Aufbau und bei der Inbetriebnahme dieser Reaktoren.

Ganz besonders danke ich meinen alten und neuen Bürokollegen, die mich tapfer durch alle Höhen und Tiefen des wissenschaftlichen Alltags begleitet haben.

Bei Dr. Kathrin Hoppe bedanke ich mich für ein immer offenes Ohr und ihre sehr ehrliche Meinung.

Meinen Praktikanten Katharina Peikert, Alexander Koslowski, Marvin Adedara, Nick Bornholdt, Alexander Gräfe, Vasilios Nanos und Sarah Wölper danke ich für die Unterstützung bei praktischen Arbeiten und ihre Motivation auch bei schwierigen Aufgaben.

Bei dem gesamten Arbeitskreis möchte ich mich für angenehme Arbeitsatmosphäre, Hilfsbereitschaft sowie einfach schöne Zeit bedanken.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und ganz besonders Herrn Uselis für die Herstellung noch so kniffliger Bauteile. Außerdem danke ich den Mitarbeitern des IT-Service für viele technische Hilfestellungen.

Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des „SONAPOLY“-Projekts (08-185).

Allen Partnern des „SONAPOLY“-Projekts möchte ich für die erfolgreiche und kreative Zusammenarbeit danken.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank meiner Mutter, meiner Familie und meinem Freund, die mich mit viel Geduld und Unterstützung durch die gesamte Doktorarbeit begleitet haben.

# Lebenslauf

## Personalien

Alina Chanaewa  
geboren am 28.06.1982 in Moskau (Russland)

## Schulbildung

1989–1992      Grundschule (Russland)

1992–1995      Allgemeinbildende Schule mit erweitertem Unterricht in französischer Sprache (Russland)

1995–1996      Hauptschule Koppeldamm Elmshorn

1996–1997      Realschule am Propstenfeld Elmshorn

1997–2002      Bismarck-Gymnasium Elmshorn

## Studium

2002–2007      Universität Hamburg, Studiengang: Chemie

08/2004      Diplomvorprüfung

10/2005–04/2006      Forschungsproject im Arbeitskreis von Prof. Dr. Eric Rose und Prof. Dr. Françoise Rose an der Universität Paris VI, Pierre et Marie Curie  
Titel: „Functionalisation of ( $\eta^5$ -cyclohexadienyl)Mn(CO)<sub>3</sub> Complexes“

03/2007      Diplomhauptprüfung

04/2007–09/2007      Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Weller am Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg  
Titel: „Herstellung und Charakterisierung von Hybrid-Polymerfilmen mit CdSe-Nanokristall-Kohlenstoffnanoröhren-Kompositen“

10/2007      Beginn der Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. Weller am Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg  
Titel: „Metalloxid-Kohlenstoffnanoröhren-Komposite für elektrische Bauteile“

## Berufserfahrung

10/2007      wissenschaftliche Mitarbeiterin, Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) GmbH, Hamburg

11/2007-12/2011 wissenschaftliche Mitarbeiterin, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

## Publikationen

Holger Borchert, Florian Witt, Alina Chanaewa, Jan Dorn, Thomas Du-  
faux, Marta Kruszynska, Anne Jandke, Michael Höltig, Tamara Alfero, Fa-  
bian Werner, Jens Böttcher, Christoph Gimmler, Christian Klinke, Marko  
Burghard, Alf Mews, Horst Weller, Jürgen Parisi: „Vertically oriented car-  
bon nanostructures for more efficient charge transport in polymer-based  
solar cells“ *J. Phys. Chem. C*, *eingereicht*.

Alina Chanaewa, Beatriz H. Juarez, Horst Weller, Christian Klinke: „Oxy-  
gen and light sensitive field-effect transistors based on ZnO nanoparticles  
attached to individual double-wall carbon nanotubes“ *Nanoscale* (2012),  
*akzeptiert*.

Beatriz H. Juarez, Michaela Meyns, Alina Chanaewa, Yuxue Cai, Chris-  
tian Klinke, Horst Weller: „Carbon supported CdSe nanocrystals“ *J. Am.*  
*Chem. Soc.* 130 (2008) 15282.

Béatrice Jacques, Alina Chanaewa, Murielle Chavarot-Kerlidou, Françoi-  
se Rose-Munch, Eric Rose, Hélène Gérard: „A Combined Experimental-  
Theoretical Study on the Lithiation/Electrophilic Quench Sequence of ( $\eta^5$ -  
Cyclohexadienyl)Mn(CO)<sub>3</sub> Complexes“ *Organometallics* 27 (2008) 626.

## Vorträge

09/2009 Titel: „Nanoparticle-Carbon-Nanotube Composites for Hybrid Solar Cells“  
Nanoparticles 2009 Conference, Liverpool, UK

04/2010 Titel: „ZnO-Carbon-Nanotube Composites for Photovoltaic Application“  
NaNaX 4 Conference, Munich, Germany

06/2011 Titel: „3D nanostructured electrode for solar cells“ Bunsen Conference,  
Berlin, Germany

## Poster

05/2008 Titel: „Nanoparticle-Carbon-Nanotube composites as building blocks for  
photovoltaic application“ Bunsen Conference, Saarbruecken, Germany

- 04/2009 Titel: „Synthesis of Semiconductor Nanoparticle-Carbon-Nanotube Composites and its Application in Solar Cells“ MRS Conference, San Francisco, USA
- 11/2010 Titel: „Carbon Nanotube Composites for Photovoltaic Application“ MRS Conference, Boston, USA

# Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel als solche gekennzeichnet habe.

Hiermit erkläre ich, dass vorher keine weiteren Promotionsversuche unternommen worden sind oder die vorliegende Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form an einer anderen Stelle vorgelegt wurde.

Hamburg, 07.10.2011

---

Alina Chanaewa