

DISSERTATION

**Kontrollierte elektrochemische
Abscheidung der Nanokatalysatoren
für die Synthese von
1D-Nanostrukturen auf
ITO-Oberflächen**

**Controlled electrodeposition of nanocatalysts for the
synthesis of 1D nanostructures on ITO surfaces**

DIPL.-CHEM. NATALIA REIM

Fachbereich Chemie

Universität Hamburg

Hamburg 2015

Gutachter der Dissertation:

Prof. Dr. Alf Mews

JProf. Dr. Schwabe

Gutachter der Disputation:

Prof. Dr. Alf Mews

Dr. Andreas Meyer

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wittko Francke

Disputationsdatum:

27 März 2015

*Damit das Mögliche entsteht, muss immer wieder das Unmögliche
versucht werden.*

Hermann Hesse

Inhaltsangabe

In einer Zeit des Klimawandels und der Suche nach Alternative für die Nuklearenergie gewinnen Wege zur regenerativen Energiegewinnung immer mehr an Bedeutung. Neben der Wind- und Wasserenergie spielt die Photovoltaik eine wichtige Rolle im Energiemix der Zukunft. Von besonderem Interesse hierbei ist die Entwicklung von Halbleiternanodrähten, welche die Fähigkeit besitzen, Ladung effektiv zu trennen und sie direkt an die entsprechende Elektrode abzuleiten. Gelingt es die Nanodrähte in einer periodisch räumlich einheitlichen Struktur anzuordnen, kann eine erhebliche Erhöhung des Wirkungsgrades erwartet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die horizontal und vertikal orientierten Cadmiumselenid (CdSe) oder Indiumphosphid (InP) Halbleiternanodrähte direkt auf den transparenten, leitfähigen Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide, ITO)-Substraten mittels einer katalysierten Solution-Liquid-Solid-(SLS)-Methode (deut. Gelöst-Flüssig-Fest) gewachsen. Die SLS-Methode ermöglicht die Synthese von hochkristallinen Nanodrähten mit Hilfe von monodispersiven Nanopartikeln niedrig-schmelzender Metalle als Katalysator-Keime, wobei die Katalysatorgröße den Durchmesser der Nanodrähte festlegt. Als Katalysator wurde Bismut in Form von Nanopartikeln verwendet und elektrochemisch aus BiCl_3 Lösung direkt auf dem ITO-Träger erzeugt. Die elektrochemische Abscheidung ist eine relativ einfache und kostengünstige Methode zur Herstellung von Metallnanopartikeln direkt auf den leitfähigen Oberflächen.

Zur horizontalen Orientierung der Nanodrähte wurde die potentiostatische Doppelpulsmethode, die sich aus einem Nukleations- und Wachstumspuls zusammensetzt, für die Bismutabscheidung gewählt. Sie ist eine besondere Methode der elektrochemischen Pulstechnik, die eine gute Kontrolle über die Größe und die Dichte der Katalysatorpartikel bietet, und ermöglicht damit, Nanodrähte mit geforderten Durchmesser und räumlicher Verteilung direkt auf dem Substrat zu synthetisieren. In dieser Arbeit wurde es erfolgreich gezeigt, dass die Dichte von den einzelnen CdSe Nanodrähten auf mehreren Quadratmikrometer bis zu sehr dichten CdSe Nanodrahtnetzwerken eingestellt werden konnte. Der Durchmesser konnte zudem zwischen dicken Nanodrähten oberhalb 100 nm bis zu sehr dünnen Nanodrähten um 7 nm kontrolliert werden. Eine Besonderheit der dünnen Nanodrähte ist, dass sie eine durchmesserabhängige Photolumineszenz als Ergebnis des Quanten-Confinement-Effekts in der radialen Dimension aufweisen.[1]

Zum vertikal orientierten Wachstum der Nanodrähte wurde ein poröses AAO-

Templat (AAO = anodisiertes Aluminiumoxid) direkt auf dem ITO-Substrat hergestellt und die Katalysatorpartikel direkt in die Poren elektrochemisch abgeschieden. Neben der CdSe- und InP-Nanodrähten wurden Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes, CNTs) mittels CVD-Methode (engl. chemical vapor deposition) ebenfalls direkt auf dem ITO-Träger durch die AAO-Poren für eine spezielle Anwendung als Bausteine in der polymer-basierten Solarzelle gewachsen.[2] Die elektrochemische Abscheidung von Bismut für die CdSe- und InP- Nanodrahtsynthese erfolgte potentiostatisch gepulst, während die Eisenabscheidung für CNT-Wachstum galvanostatisch gepulst ausgeführt wurde. Die Qualität der eingesetzten AAO-Template hing maßgeblich von der vorhergegangenen milden anodischen Aluminiumoxidation und der vollständigen Entfernung der AAO-Sperrschicht ab. Die Abscheidung des Katalysators verhielt sich demnach proportional zur Porenqualität der Template. Eine weitere Herausforderung bestand darin, die Syntheseparameter der 1D Nanostrukturen so zu optimieren, dass möglichst kurze, vertikal orientierte Nanodrähte oder CNTs identischer Dicke und Länge aus den AAO-Poren herausragen.

Abstract

In a time of climate change and search for an alternative to nuclear energy, renewable energy has attained increasing attention. In addition to the wind and hydroelectric power, photovoltaics play an important role in the energy source of the future. Solar cells based on arrays of vertically arranged nanowires made from compound inorganic semiconductors, such as indium phosphide (InP), can boost solar cell efficiency. In the present work, horizontally and vertically oriented semiconductor nanowires (NWs) composed of cadmium selenide (CdSe) or InP have been directly grown on transparent conductive indium tin oxide (ITO) substrates via the solution-liquid-solid (SLS) approach. Such SLS-approach enables synthesis of highly crystalline NWs using monodisperse nanoparticles of low-melting metals as catalyst (in this case bismuth (Bi)). Bi NPs were directly fabricated on ITO surfaces from BiCl_3 solution using electrochemical techniques. Electrodeposition is a relatively simple and inexpensive method for the preparation of metal nanoparticles directly on the conductive surfaces.

For the horizontal NW orientation, a potentiostatic double pulse technique was applied for the Bi deposition. This approach provides control of size and density of electrodeposited Bi NP by using nucleation and growth pulses. Since the NW diameter is governed by the dimension of the Bi catalyst, the double pulse deposition is a reliable method to synthesize nanowires directly on substrates with a desired size and density. In the present work, it was successfully shown, that the density can be adjusted from individual NWs on several μm^2 to very dense NW networks. The diameter can be controlled between thick nanowires above 100 nm to very thin NW of 7 nm in diameter, which is well below the respective exciton dimension. Especially, the thinnest NWs exhibit diameter-dependent photoluminescence energies as a result of quantum confinement effects in the radial dimension.[1]

For the vertical NW orientation, a porous AAO-template (AAO = anodic aluminium oxide) was directly produced on ITO substrate and catalysts were directly electrodeposited into these AAO pores. In addition to CdSe and InP nanowires, carbon nanotubes (CNTs) were also directly grown on ITO substrate through the AAO pores using CVD method (chemical vapor deposition) as building blocks in the polymer-based solar cell.[2] Electrodeposition of Bi NPs for CdSe and InP NW synthesis was performed potentiostatically pulsed, while iron nanocatalysts for CNT growth were electrodeposited using galvanostatic pulse

technique. The quality of the AAO templates was significantly depending on the previous mild anodic aluminum oxidation and the complete removal of the AAO barrier layer. Consequently, the catalyst deposition behaved proportionally to the quality of the template pores. A further challenge was the optimization of the synthesis parameters of 1D nanostructures to grow preferably short, vertically oriented nanowires or CNTs with identical thickness and length protruding from the AAO pores.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Theorie	5
2.1 Elektrochemische Metallabscheidung	5
2.1.1 Elektrochemischer Aggregation - Wachstum - Mechanismus	5
2.1.2 Pulsabscheidung	11
2.1.3 Doppelpulsmethode	13
2.2 Synthese von 1D Nanostrukturen	15
2.2.1 Nanodrahtwachstum nach der SLS-Methode	15
2.3 Synthese von 1D Nanostrukturen aus einem AAO-Templat	20
2.3.1 Herstellung einer porösen AAO-Schicht auf einem Substrat	22
2.3.2 Herstellung einer porösen AAO-Membran auf einem ITO- Träger	26
2.3.3 AAO-Templat-basierte Synthesemethode für Halbleitern- anodrähte	32
2.3.4 AAO-Templat-unterstützte Synthese von vertikal gerich- teten Kohlenstoffnanoröhren	33
3 Experimenteller Teil	36
3.1 Allgemeine Angaben	36
3.1.1 Geräte für die Synthese	36
Elektrochemische Abscheidung	36
Synthese von MWCNTs	36
3.1.2 Geräte für die Charakterisierung	36
Rasterkraftmikroskopie	36
Rasterelektronenmikroskopie	36
Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie	37
3.1.3 Chemikalienliste	37

Inhaltsverzeichnis

3.2	Elektrochemische Metallabscheidung auf einem ITO-Träger	38
3.2.1	Bismut	38
3.2.2	Eisen	39
3.3	SLS-Synthese der Halbleiter-Nanodrähten	39
3.3.1	CdSe Nanodrähte	39
3.3.2	InP Nanodrähte	40
3.4	Herstellung einer porösen AAO-Schicht auf dem ITO-Träger . . .	41
3.4.1	Substratvorbehandlung	41
3.4.2	Die milde anodische Aluminiumoxidation	43
3.4.3	Porenerweiterung und Entfernung der Barrierschicht . . .	46
3.5	CVD-Synthese von Kohlenstoffnanoröhren	49
3.6	Charakterisierung	49
3.6.1	Rasterkraftmikroskopie	49
3.6.2	Rasterelektronenmikroskop	51
3.6.3	Raman-Spektroskopie	52
3.6.4	Photolumineszenz	52
4	Ergebnisse und Diskussion	53
4.1	Doppelpulsmethode	55
4.1.1	Herstellung von Bismutpartikeln mittels Doppelpulsmethode	55
4.1.2	CdSe SLS-Synthese aus den Bismutpartikeln hergestellt mittels Doppelpulsmethode	64
4.2	Einfache Pulsmethode	72
4.2.1	Herstellung von Bismutpartikeln mittels einfacher Pulsme- thode	72
4.3	Synthese von 1D Nanostrukturen aus dem AAO-Templat	80
4.3.1	Synthese von CdSe und InP Nanodrähten	81
4.3.2	Synthese von CNTs	91
5	Zusammenfassung	95
6	Literatur	97
7	Anhang	105
7.1	Gefahrenhinweise und Maßnahmen	105
7.2	Liste der H- und P-Sätze	108
7.2.1	H-Sätze	108
7.2.2	P-Sätze	110
7.3	Curriculum vitae	112

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Bildung und Umwandlung der primären Nanocluster in den ersten Momenten nach Anlegen einer Spannung.	7
2.2	Schematisches Diagramm mit den unterschiedlichen Phasen des Allgemeinen Elektrochemischen Aggregation - Wachstumsmechanismus.	8
2.3	Chronoamperometrische Stromverläufe aufgenommen während der Elektrodeposition der Silber- und Platinnanopartikeln bei den unterschiedlichen angelegten Spannungen.	10
2.4	Schematische Darstellung der potentiostatischen Doppelpulstechnik.	15
2.5	Schematische Illustration des SLS-Wachstumsprozesses.	16
2.6	Schematische Darstellung der EC-SLS-Synthese von InP-Nanodrähten nach Dorn et al.	17
2.7	Phasendiagramm von InP und Bi.	18
2.8	Schematisches Phasendiagramm der Bi-CdSe Legierung.	21
2.9	Schematische Struktur vom porösen AAO auf der Aluminiumfolie.	22
2.10	Schematische Strom-Zeitkurven während der Anodisierung von dünnen Aluminiumfilmen auf den diversen Substraten einschließlich der schematischen Querschnitte der entsprechenden porösen AAO-Template.	24
2.11	Prozess der Hohlraumbildung anhand der REM-Querschnittsaufnahmen und der zugehörigen schematischen Bildern	25
2.12	REM-Aufnahmen der AAO-Querprofile auf ITO nach dem Ätzprozess in Phosphorsäure.	28
2.13	REM-Aufnahmen der AAO-Querprofile hergestellt auf halbleitender (links) und amorpher (rechts) Titandioxid-Schicht.	28
2.14	REM-Aufnahmen der AAO-Querprofile hergestellt auf 5 nm Ti-Zwischenschicht (links) und auf 30 nm Ti/TiO ₂ -Zwischenschicht (rechts).	29
2.15	Schematischer Stromverlauf der anodischen Aluminiumoxidation	31
2.16	Herstellung der CdSe Nanostäbchen auf einem ITO-beschichteten Glas nach Schierhorn.	33

2.17	REM-Aufnahmen der porösen AAO-Membran auf ITO und daraus gewachsenen CdSe Nanostäbchen nach Schierhorn.	34
2.18	Schematischer Herstellungsprozess von CNTs aus dem AAO- Templat.	35
3.1	Schematischer Aufbau einer Bismutabscheidung.	39
3.2	Schematischer Aufbau einer Nanodrahtsynthese.	40
3.3	Ziel: Herstellung einer porösen AAO-Schicht auf ITO.	41
3.4	ITO Rauigkeit.	42
3.5	Einfluss der ITO-Rauigkeit auf die 2 nm Titanzwischenschicht. . .	42
3.6	Einfluss der ITO-Rauigkeit auf die 10 nm Titanzwischenschicht. .	42
3.7	Rapide Aluminiumoxidation bevorzugt an der Luft/Elektrolyt-Phasengrenze.	44
3.8	Schematischer Aufbau der Apparatur für die anodische Aluminiumoxidation.	44
3.9	Strom-Zeit-Kurven der anodischen Aluminiumoxidation bei den verschiedenen angelegten Spannungen 50, 60 und 70 V.	45
3.10	AAO-Templatherstellung bei unterschiedlichen Spannungen. REM-Bilder von AAO.	45
3.11	AAO-Templatherstellung bei unterschiedlichen Spannungen. Histogramme von AAO-Durchmesser.	46
3.12	Schematische Darstellung des Entferns der Barrierschicht mittels Ätzprozesses mit 5 %iger H_3PO_4	46
3.13	Porenerweiterung in Abhängigkeit von der Eintauchdauer im Phosphorsäurebad. AFM-Bilder von AAO-Templaten.	47
3.14	Porenerweiterung in Abhängigkeit von der Eintauchdauer. REM Aufnahmen von AAO-Templaten.	47
3.15	Histogramme von AAO-Porendurchmesser für die REM-Aufnahmen aus der Abbildung 3.14 zur Porenerweiterung in Abhängigkeit von der Eintauchdauer.	48
3.16	AAO-Transparenz durch die Entfernung der Barrierschicht. . . .	48
3.17	Schematische Darstellung einer CVD-Synthese.	49
3.18	Schematische Skizze der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops.	50
3.19	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.	51
4.1	Bismutabscheidung bei konstanter Spannung.	54
4.2	Ziel: Elektrodeposition von Bi NPs unterschiedlicher Größe und Dichte und daraus folgender Durchmesser und Dichte der Nanodrähte.	54

4.3	Ziel: Elektrodeposition von Bi NPs unterschiedlicher Größe in die AAO-Poren mit anschließender SLS-Synthese der CdSe- und InP-Nanodrähte.	55
4.4	Zyklovoltogramm von mit ITO beschichtetem Glas.	56
4.5	Repräsentative Stromverläufe aufgenommen während der Doppelpulsabscheidung.	60
4.6	Einfluss der Spannung auf die Oberflächenaktivierung.	61
4.7	AFM Bilder von Bi NPs auf ITO Substraten abgeschieden in Abhängigkeit von E_{Nucl} und t_{Gr}	62
4.8	Partikelgröße-Histogramme von abgeschiedenen Bi NPs für die Proben mit den entsprechenden AFM-Bildern.	63
4.9	Partikelgröße-Histogramme von abgeschiedenen Bi NPs gewachsen 2 s lang.	64
4.10	Mehrere dünne Drähte mit einem Durchmesser um 10 nm wachsend aus einem großen Bismutteilchen.	67
4.11	AFM-Bilder von CdSe Nanodrähten auf den ITO-Substraten gewachsen aus den entsprechenden Bi NPs.	68
4.12	Histogramme von den Durchmessern der gewachsenen CdSe Nanodrähte.	69
4.13	Typisches Ramanspektrum von CdSe Nanodrähten.	70
4.14	Normierte, bei RT aufgenommene PL-Spektren für die CdSe Nanodrähte.	71
4.15	Einfluss der Konzentration auf die Bismutabscheidung auf dem reinen ITO-Substrat.	73
4.16	Histogramme für die AFM-Aufnahmen aus der Abbildung 4.15.	73
4.17	Pulsstromverläufe aufgenommen bei den unterschiedlichen Konzentrationen von BiCl_3	74
4.18	Pulsstromverläufe aufgenommen bei den unterschiedlichen Offzeiten.	75
4.19	AFM-Aufnahmen von Bi NPs auf reinen ITO-Substraten abgeschieden bei unterschiedlichen Pulszeiten.	76
4.20	Histogramme für die AFM-Aufnahmen aus der Abbildung 4.19 mit Bi NPs abgeschieden mit unterschiedlichen Pulszeiten.	77
4.21	AFM-Aufnahmen von Bi NPs auf reinen ITO-Substraten hergestellt bei den unterschiedlichen Spannungen im On-Zustand.	78
4.22	Histogramme für die AFM-Aufnahmen mit Bi NPs aus der Abbildung 4.21 abgeschieden bei den unterschiedlichen Spannungen im On-Zustand.	78
4.23	Stromkurven aufgenommen bei den unterschiedlichen Spannungen.	79

4.24	AFM-Aufnahmen mit den Bi NPs abgeschieden bei den unterschiedlichen Konzentrationen.	80
4.25	Histogramme für die AFM-Aufnahmen mit Bi NPs aus der Abbildung 4.24 abgeschieden bei den unterschiedlichen Konzentrationen.	80
4.26	REM-Aufnahme von InP Nanodrähten auf ITO ohne AAO-Templat.	81
4.27	Raman-Spektrum der Probe aus der Abbildung 4.26 im Vergleich zum publizierten Raman-Spektrum von Shuzhen et al.	82
4.28	Nanodrähte gewachsen aus Bi NPs abgeschieden aus 5 mM BiCl ₃ -Lösung.	82
4.29	REM-Bilder von CdSe Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs abgeschieden bei den unterschiedlichen Pulszeiten.	83
4.30	REM-Bilder von InP Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs abgeschieden bei den unterschiedlichen Pulszeiten.	84
4.31	Repräsentative Strom-Zeit-Kurven aufgenommen während der Bismutabscheidung in die AAO-Poren bei den unterschiedlichen Pulszeiten.	85
4.32	REM-Aufnahmen mit InP Nanodrähten gewachsen bei den unterschiedlichen Zugaben von Vorläuferverbindungen.	87
4.33	REM-Bilder von CdSe und InP Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs abgeschieden bei einer konstanten Spannung.	88
4.34	Ausschnitt einer REM-Aufnahme aus der Abbildung 4.33 (d). . .	89
4.35	REM-Aufnahme von AAO-Templat und ITO-Oberfläche.	90
4.36	Effekt der Phosphorsäure auf die Poren während der Porenerweiterung.	90
4.37	AFM-Aufnahmen von Eisennanopartikeln auf dem ITO-Substrat abgeschieden im galvanostatischen Modus.	92
4.38	Histogramme von Eisennanopartikeln auf dem ITO-Substrat abgeschieden im galvanostatischen Modus.	92
4.39	REM-Aufnahme von AAO-Templat gefüllt mit abgeschiedenen Eisen.	93
4.40	REM-Aufnahmen von CNTs gewachsen aus den Fe NPs durch die AAO-Poren auf ITO.	94
5.1	Ishikawa-Diagramm zur Analyse der Ursachen für die Herstellung von vertikal gerichteten 1D Nanostrukturen.	96

Abkürzungsverzeichnis

AAO	anodized aluminum oxide
AFM	atomic force microscope
Al	Aluminium
Bi	Bismut
CdSe	Cadmiumselenid
CNT	carbon nanotube
CV	Cyclovoltammogramm
CVD	chemical vapor deposition
E	Spannung bzw. Potential
Fe	Eisen
InP	Indiumphosphid
ITO	indium tin oxide
NPs	Nanopartikel
NWs	Nanodrähte
OCA	Octansäure
PL	Photolumineszenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	root-mean-square
SCE	saturated calomel electrode
SLS	Solution-Liquid-Solid

Abbildungsverzeichnis

Ti	Titan
TOP	Tri- <i>n</i> -octylphosphin
TOP-Se	Trioctylphosphin Selenid
UV/Vis	ultraviolet/visible spectroscopy
VLS	Vapor-Liquid-Solid
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid

1 Einleitung

Halbleiter-Nanodrähte haben in den letzten Jahren eine zunehmende Aufmerksamkeit aufgrund ihrer herausragenden physikalischen Eigenschaften, wie z.B. hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis und Quanteneffekte, erlangt und finden eine weitreichende Anwendung als Bauteile in nanoskaliger Optoelektronik, Transistoren und Sensoren.[3],[4],[5],[6],[7] Für die meisten dieser Beispiele ist es wesentlich, den Durchmesser als auch die Dichte der Nanodrähte (NW) auf der Oberfläche zu steuern. Zum Beispiel ist eine hohe Dichte der Nanodrähte für die Konstruktion von den großflächigen Bauteilen wie z.B. Photovoltaik und Sensoren erforderlich.[8],[9],[10],[11],[12] Eine geringe Dichte der Nanodrähte auf den Substraten ist hingegen für die Bauteile oder Transistoren mit einzelnen Nanodrähten unerlässlich, die individuelle Ereignisse detektieren.[13],[14],[15]

Zur Herstellung der Halbleiternanodrähte werden im Allgemeinen die Metallnanopartikel als Katalysatoren eingesetzt, während die Vorläuferverbindungen (engl. Precursor) über die Gasphase[16] oder die flüssige Phase[17] zugeführt werden. Vor allem mit der Vapor-Liquid-Solid-(VLS)-Methode (deut. Gas-Flüssig-Fest) werden Katalysatorpartikel üblicherweise auf Substraten abgeschieden und somit werden die Nanodrähte direkt auf dem Träger gewachsen. Im Gegensatz hierzu werden mit der Solution-Liquid-Solid-(SLS)-Methode (deut. Gelöst-Flüssig-Fest) die Katalysatorpartikel mit einem niedrigen Schmelzpunkt (meistens Bismut-Partikel) in einem Lösungsmittel dispergiert und die Nanodrähte müssen von Nebenprodukten separiert werden, um auf den Substraten abgeschieden zu werden.[18] Allerdings gibt es einige Beispiele, in denen die SLS-Synthese von Nanodrähten direkt auf Substraten ausgeführt werden kann. Beispielsweise wurde es bereits gezeigt, dass der Katalysator auf der Oberfläche[19] aufgeschleudert (engl. spin-coating) oder thermisch als eine dünne Schicht aufgedampft werden kann.[20],[21],[22],[23] Anschließend kann das Substrat in die Reaktionslösung eingetaucht werden, in der die Nanodrähte unmittelbar aus den zuvor abgeschiedenen Katalysatorteilchen auf dem Substrat wachsen. Der große Vorteil von Spin-Coating[18] ist, dass die Katalysatorgröße durch das vorherige, chemische Verfahren eingestellt werden kann und somit der Durchmesser der gewachsenen Nanodrähte festgelegt wird. Das Nanodrahtwachstum mit kontrollierbarem Durchmesser auf den Substraten dekoriert mit Keimpartikeln wurde für die CVD (Chemical Vapor Deposition) und FLS (Fluid-Liquid-Solid) Methode bereits demonstriert.[24],[25],[26] Allerdings sind die Katalysatorpartikel und damit auch

die wachsenden Nanodrähte zufällig auf dem Substrat verteilt. Im Gegensatz dazu ermöglicht das Aufdampfen der dünnen, metallischen Schichten des Katalysatormaterials, das sich nach der thermischen Behandlung in die Katalysatorpartikel umwandelt, das Wachstum der Nanodrähte auf den gewünschten Substratflächen durch den vorherigen photolithographischen Strukturierungsschritt des dünnen Metallfilms.[21] Allerdings entstehen aus einem aufgedampften Metallfilm relativ große Partikel mit einer breiten Größenverteilung, die ungleichmäßige und relativ dicke Nanodrähte zur Folge hat. In 2013 publizierten Laocharoensuk et. al. CdSe Nanodrähte (II-VI-Halbleiter) mit engen Durchmesser-Verteilungen, die aus den elektrochemisch abgeschiedenen, dünnen Bismutfilmen (2, 5 oder 10 nm) mit einer neuen Fluss-SLS-Technik gewachsen wurden.[27] Durch elektrochemische Verfahren ist es ebenfalls möglich, kleine Katalysatorpartikel direkt auf den leitfähigen Substraten herzustellen. In 2010 haben Fu et. al. gezeigt, dass kleine Bismutpartikel direkt auf den elektrisch kontaktierten Kohlenstoffnanoröhrchen, die als nanoskopische Elektroden dienten, abgeschieden werden können.[28] Anschließend konnten CdSe-Nanodrähte direkt aus diesen Bi Partikel mittels SLS-Methode gewachsen werden. Aus dieser Untersuchung gewannen wir die ersten Hinweise, dass die Größe und Dichte der elektrochemisch abgeschiedenen Bi Partikel möglicherweise durch die Elektrodeposition gesteuert werden können, um nachfolgend den Durchmesser und die Konzentration der gewachsenen Nanodrähte auf Substraten einzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Doppelpuls-Methode für die elektrochemische Abscheidung der Bi Nanokatalysatoren auf ITO Oberflächen für die anschließende Herstellung der CdSe-Nanodrähte ausgewählt. Die Doppelpuls-Methode ist ein gut etabliertes Verfahren zur Kontrolle der Partikelgröße und deren Dichte durch Anlegen eines kurzen Nukleationspulses bei hoher kathodischen Überspannung gefolgt von einem langen Wachstumspuls bei niedriger Überspannung.[29],[30],[31],[32],[33],[34],[35]

Indiumphosphid (III-V Halbleiter) gehört zurzeit zu den attraktiven und weniger giftigen Alternativen zu CdSe-Nanodrähten. Aufgrund der begrenzten, direkten Bandlücke von 1.34 eV weist InP ein weites Lichtabsorptionsfenster auf. Daher gelten die InP-basierenden Nanodrähte als die zukünftigen Bauteile von Solarzellen.[12] Gelingt es die Drähte in einer periodisch räumlich einheitlichen Struktur anzuordnen, kann eine erhebliche Erhöhung des Wirkungsgrades erwartet werden. Die AAO-Template hergestellt auf einem transparenten und leitfähigen ITO-Substrat eignen sich hervorragend für die Synthese von vertikal orientierten Nanostrukturen.[36] Ein häufig angewandtes Verfahren zur Herstellung ausgerichteter CdSe-Nanodrähte ist die Elektrodeposition des CdSe-Materials direkt in die Poren. Diese zwar relativ einfache Methode leidet jedoch darunter, dass die CdSe-Drähte viele Defekte in ihrer Kristallinität aufweisen. Zudem sind die optischen und elektrischen Eigenschaften meist nicht zufrieden-

stellend im Vergleich zu den über Gasphasenabscheidung erzielten Ergebnissen von kristallinem Nanodrähte-Wachstum. Oft kam es nach Entfernen des Templates zum Abknicken oder Zusammenbrechen der Nanodraht-Anordnungen, was eine ernstzunehmende Minderung der physikalischen Eigenschaften zur Folge hat.[21] Die Herstellung von vertikal orientierten InP-Nanodrähten mittels templat-unterstützter Elektrodeposition von InP ist zwar zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht möglich, Buhro et. al. konnten aber zeigen, dass mit Hilfe der SLS-Methode hoch-kristalline InP-Nanodrähte in Anwesenheit von monodispersiven Katalysator-Nanopartikeln niedrig-schmelzender Metalle erhalten werden.[37] In der vorliegenden Arbeit wurde daher die SLS-Methode zum Nanodrahtwachstum aus den AAO-Poren gegenüber der Elektrodeposition bevorzugt. Die für SLS-erforderlichen Katalysatornanopartikel wurden in die Poren elektrochemisch abgeschieden, um zu gewährleisten, dass der Kontakt bzw. die Verankerung mit dem ITO-Untergrund besteht und in jeder Pore ein Katalysarteilchen sitzt.

Kohlenstoffnanoröhren besitzen besondere elektronische sowie außergewöhnliche mechanische Eigenschaften und sind beispielsweise effiziente Wärmeleiter.[38] Anwendungen im Bereich der Katalyse oder Elektroden-Materialien aufgrund der hohen Oberfläche, aber auch elektronische Komponenten wie Transistoren und Feldemitter konnten bereits mit Hilfe von Kohlenstoffnanoröhren realisiert werden.[39],[40] Für die Anwendung als Feldemitter[41] oder als Elektroden für Superkondensatoren[42] sind die geordneten CNT Arrays erforderlich. Zur Herstellung solcher vertikal gerichteten CNTs eignet sich die poröse AAO-Membran mit ihrer selbst-angeordneten Regularität und Gleichmäßigkeit. Gut-kontrolliertes bottom-up Wachstum von CNTs aus den AAO Poren auf einem Substrat kann über die Katalyse von Übergangsmetallpartikeln wie Eisen, Nickel, Kobalt, die am Porenboden des Templates elektrochemisch abgeschieden wurden, erreicht werden.[43],[44],[45] Die in der Literatur verwendeten Substrate bestehen hauptsächlich aus Silizium. Da die vorliegende Arbeit sich auf die Synthese der 1D-Nanostrukturen auf dem ITO-Substrat fokussiert, wurden in diesem Rahmen CNTs aus einer porösen AAO-Membran auf den temperaturempfindlichen ITO-Trägern synthetisiert und mit dem templat-unterstützten Nanodrahtwachstum verglichen. Die Eisen-Katalysatorpartikel wurden ebenfalls elektrochemisch in die AAO-Poren abgeschieden.

Beginnend mit theoretischem Kapitel 2 werden zunächst Elektrokristallisation und -deposition, CdSe- und InP-Nanodrahtsynthese nach SLS-Verfahren, Herstellung einer AAO-Membran auf einem Träger und schließlich templat-unterstützte Synthese der 1D-Nanostrukturen beschrieben. Kapitel 3 behandelt die experimentellen Methoden zur Pulsabscheidung der Bismut- und Eisenpartikel, SLS-Synthese von CdSe- und InP-Nanodrähten gefolgt von Herstellung

Kapitel 1. Einleitung

des AAO-Templaten auf dem ITO-Substrat. Des Weiteren umfasst Kapitel 3 die CNT-Synthese nach CVD-Verfahren und Charakterisierungsmethoden. Im Kapitel 4 werden die Ergebnisse des experimentellen Teils vorgestellt und diskutiert. Kapitel 5 schließt mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse und dem Ausblick.

2 Theorie

2.1 Elektrochemische Metallabscheidung

2.1.1 Elektrochemischer Aggregation - Wachstum - Mechanismus

Die elektrochemischen Keimbildungs- und wachstumsmechanismen in den frühen Stadien der Elektrodeposition stellen immer noch ein aktives Feld der Forschung dar. Die klassische Interpretation der Elektrokristallisation innerhalb eines mikroskopischen Modells bezieht sich auf die atomaren Prozesse, die für die Phänomene der Oberflächendiffusion, Keimbildung und des Inselwachstums verantwortlich sind.

Wird ein Ion reduziert, so ist es zunächst als adsorbiertes Atom (Ad-Atom) auf der Elektrodenoberfläche und kann entweder in ein bestehendes Kristallgitter eingegliedert werden oder mit anderen identischen Ad-Atomen Keime bilden. Neben der Möglichkeit der Adsorption und Desorption des auftretenden Ad-Atoms treten Diffusion und Adsorption an Defekten des Substrates auf.

Voraussetzung für die Keimbildung ist eine hinreichende Mobilität der Teilchen nach ihrer Adsorption auf der Substratoberfläche, damit die Anlagerung an einen Defektplatz des Substrates oder die Zusammenlagerung der Ad-Atome überhaupt stattfinden können. Bei einer sehr geringen Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substratoberfläche wird die vollständige Benetzung der Unterlage unterdrückt. Es findet als Folge der Mobilität der Ad-Atome Clusterbildung statt, aus denen dreidimensionale Inseln entstehen. Dieser klassische Fall des Inselwachstums wird auch als Volmer-Weber-Wachstum bezeichnet.[46] Anders ausgedrückt ist der neuentstandene Keim immobil, mit der Substratoberfläche verankert und wächst durch die direkte Anlagerung der Ad-Atome. In 2013 reformierte die Arbeitsgruppe von Terryn den klassischen Volmer-Weber-3D Inselwachstumsmechanismus, der für die Interpretation der früheren Stadien der Elektrodeposition auf den energiearmen Substraten akzeptiert wurde, und führten einen neuen Mechanismus, genannt Generalized Electrochemical Aggregative Growth Mechanism (= Allgemeiner Elektrochemischer Aggregation-Wachstumsmechanismus, ein.[47] Das neue Mechanismusmodell ahmt die atomaren Prozesse in den früheren Stadien des dünnen Filmwachstums nach, indem es

Nanoclusters mit einer Größe von wenigen Nanometern als mobile Bausteine zusätzlich zu den Ad-Atomen in die Interpretation einbezieht. In ihrem neuen Modell wurden neue Prozesse als neue Konzepte wie selbst-limitierendes Wachstum, Oberflächendiffusion, Aggregation und Koaleszenz als Einflüsse auf Wachstumsmechanismus, Morphologie der resultierenden Nanostrukturen und auf die Interpretation der potentiostatischen Stromverläufe integriert. Im Folgenden wird es zunächst auf die Definition der neuen Prozesse näher eingegangen, bevor das Mechanismusmodell vorgestellt wird.[47]

Selbst-limitierendes Wachstum: Im neuen Modell wurde beobachtet, dass die Größe der zuerst gebildeten bzw. primären Nanocluster annähernd konstant bleibt, bis sie aggregieren. Dieses Phänomen konnte nicht erklärt werden und wurde jedoch als ein selbst-limitierende Wachstum bezeichnet, das das Wachstum der Nanocluster schon bei einer Größe von einigen Nanometern blockiert und somit die Koaleszenz der Nanocluster begünstigt. Die Größe der primären Cluster hängt von dem abzuscheidenden Metall ab, aber sie ist unabhängig von der angelegten Spannung.[47]

Oberflächendiffusion der Nanocluster: Im klassischen Modell der Elektrokristallisation sind die einzelnen Ad-Atome die mobilen Teilchen, im neuen Modell wird hingegen angenommen, dass die Nanocluster ähnlich wie Ad-Atome entlang der Oberfläche diffundieren können, wenn sie klein genug sind. Es wurde bereits bei den höheren Temperaturen nachgewiesen, dass die Nanocluster eine Zufallsbewegung auf der Oberfläche ähnlich wie die Atome ausführen.[48] Bei der elektrochemischen Abscheidung ist das negative Potential die treibende Kraft für die Bewegung der Nanocluster.[47]

Koaleszenz der Nanocluster: Die Koaleszenz der Nanocluster wurde unter hohen Temperaturen oder beim Auftreten von hochenergetischer Strahlen als Energiequelle untersucht. [49],[50] In solchen Fällen, wenn die Temperatur die Nähe des Schmelzpunkts erreicht, erhalten die Oberflächenatome hohe Schwingungsenergie und können somit das Kristallgitter verlassen, was zur Konzentrationszunahme an freien Ad-Atomen auf der Nanopartikeloberfläche führt. Die Mobilität der Ad-Atome löst somit den Koaleszenzprozess aus. Diese Betrachtung lässt sich auf die Elektrodeposition übertragen. Die Anlegung einer höheren Spannung würde eine höhere Dichte an Nanoclustern auf der Oberfläche induzieren, was wiederum zur schnelleren Rekristallisation führt.[47]

Rekristallisation: Der vorgeschlagene Mechanismus startet mit der Nukleation der primären Nanokristallen, die wachsen, bis sie laut dem selbst-limitierenden Wachstumsmechanismus nach dem Erreichen einer bestimmten Größe stabil bleiben. Das elektrochemische Potential treibt die primären Nanocluster entlang der Oberfläche zu diffundieren und führt somit zu ihrer Aggregation. Die aggregierten und polykristallinen Partikel unterziehen sich der Rekristallisation, wodurch

sie eine monokristalline Struktur mit vielen Defekten erhalten (siehe Abbildung 2.1).[47]

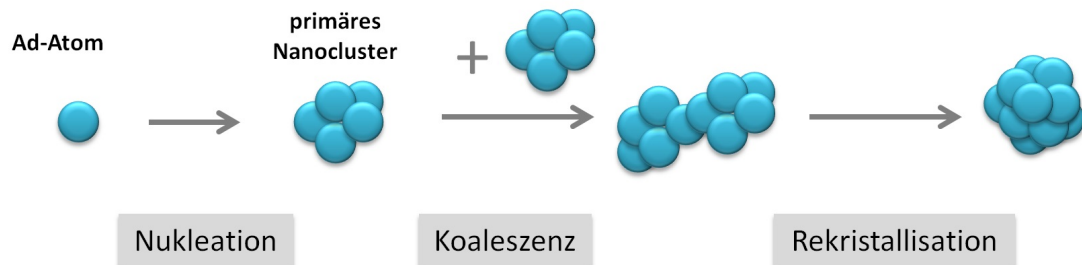


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bildung und Umwandlung der primären Nanocluster in den ersten Momenten nach Anlegen einer Spannung.

Die **früheren Stadien** der elektrochemischen Elektrokristallisation werden durch Nukleation und selbst-limitierendes Wachstum der primären Nanocluster, Oberflächendiffusion und Aggregation bestimmt. Die **späteren Wachstumsstadien** werden durch das Ausmaß an Nanocluster-Koaleszenz, Rekristallisation und Wachstum durch die direkte Anlagerung der Ad-Atome definiert. Die Balance zwischen diesen Phänomenen bestimmt die resultierende Dichte an Partikeln, Partikelgröße und Morphologie sowie die Form der potentiostatischen Stromverläufe und deren Interpretation. Besonders das Ausmaß, in dem die Aggregate sich der partiellen oder vollständigen Koaleszenz unterziehen, legt die resultierende Struktur des abgeschiedenen Metalls fest. Das kleine Ausmaß an Koaleszenz führt zu hochporösen, verzweigten Strukturen und hoher Dichte an Partikeln mit kleinerer Größe. Umgekehrt ergibt die vollständige Rekristallisation nach dem vollständigen Koaleszenzvorgang größere, hemisphärische, monokristalline Partikel mit niedriger Dichte.[47]

Terryn et. al. entwickelten das neue Mechanismusmodell anhand der in situ elektrochemischen Charakterisierung und der Wachstumsbeobachtungen der Silber- und Platinnanopartikeln mittels HAADF-STEM (= high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy) und FESEM (= Field Emission Scanning Electron Microscopy). Die Metallnanopartikel wurden elektrochemisch auf den kohlenstoffbeschichteten TEM-Gittersubstraten, die auch als elektrochemische Elektroden dienten, bei den unterschiedlichen Spannungen gewachsen. Die Silbernanopartikel wiesen eine monokristalline Form mit vielen Defekten wie Stapelfehler oder Zwillings Ebenen auf, während die Platinnanopartikel irreguläre, poröse, verzweigte Nanostrukturen bilden. Die Domänen mit unterschiedlicher kristallographischer Anordnung, sphärischen Überhängen, Stapelfehler oder Zwillings Ebenen innerhalb der Platinnanostrukturen weisen darauf hin, dass das Hauptwachstumsmechanismus auf die Aggregation, Selbstausrich-

tung und partielle Koaleszenz der Nanocluster mit der Größe von 2 nm basiert. Niedrige Überspannungen führen aufgrund der limitierenden Koaleszenz zu den geöffneten, ultraporösen Nanodendriten. Die hohe Überspannungen hingegen resultieren aufgrund des hohen Grades der Rekristallisation und direkter Anlagerung von Pt-Atomen weniger poröse Strukturen.[47]

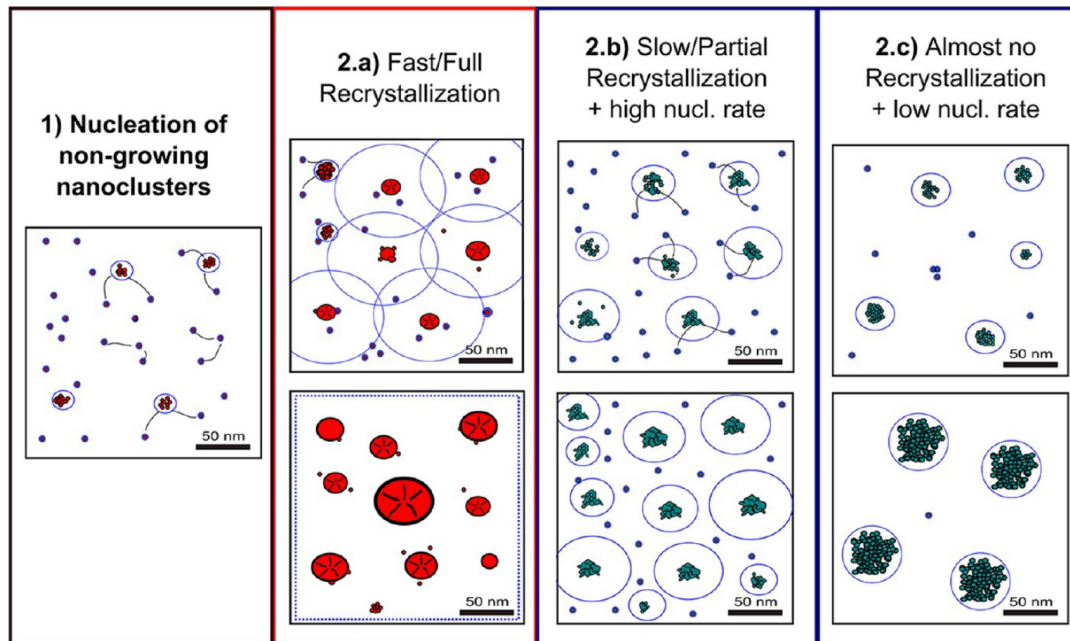


Abbildung 2.2: Schematisches Diagramm mit den unterschiedlichen Phasen des Allgemeinen Elektrochemischen Aggregation-Wachstumsmechanismus. Die Punkte repräsentieren die nicht-wachsenden Nanocluster und blauen Kreise um die Aggregate die Projektion ihrer entsprechenden Nukleation-Sperrzonen. Schwarze Streifen innerhalb eines Teilchens stellen die Defekte dar, während das Fehlen der Streifen eine defekt-freie monokristalline Struktur bedeutet.[47]

Die Abbildung 2.2 repräsentiert schematisch die Stufen des vorgeschlagenen Mechanismus. In den ersten Momenten nach dem Anlegen der negativen Spannung bilden sich sehr kleine primäre Nanocluster, die willkürlich auf dem Substrat verteilt sind (siehe Abbildung 2.2(1)). Solche primären Cluster sind single-kristalline Nanopartikel, die durch die direkte Anlagerung wachsen, bis sie eine metastabile Größe erreichen. Der Durchmesser von den Ag-Nanopartikeln beträgt ca. 1.8 nm und der von den Pt-Nanopartikeln ca. 2.9 nm. Die größten stabilisierten primären Nanocluster sind wegen ihrer kleinen Größe und der schwachen van der Waals-Kräfte zwischen ihnen und dem Kohlenstoffsubstrat auf der Kohlenstoffoberfläche mobil. Aufgrund der anziehenden van der Waals-Kräfte zwischen zwei Partikeln agglomerieren schließlich die primären Nanocluster beim

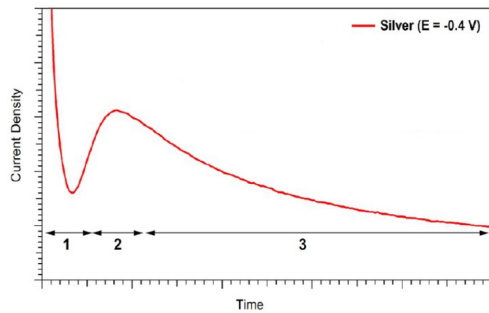
Zusammenprall zu einem größeren Agglomerat (siehe Abbildung 2.2(2)). Da die Silber Agglomerate (siehe Abbildung 2.2(2a)) viel kompakter als die Platin-Agglomerate sind (siehe Abbildung 2.2(2b) und (2bc)), unterziehen sich die Agglomerate einer schnelleren Rekristallisation. Bis zu dieser Phase werden die neuen primären Nanocluster und folglich die neuen Agglomerate fortlaufend auf dem Substrat in beiden Fällen gebildet, weil selbst unter der Annahme des Inselwachstums durch direkte Anlagerung die Diffusionszonen der potentiell wachsenden Keime nicht die gesamte Kohlenstoffoberflächen bedecken können.[47]

Zur Interpretation der oben genannten Beobachtungen werden die elektrochemischen Strom-Zeit-Verläufe herangezogen (siehe Abbildung 2.3). Laut traditioneller Deutung der Strom-Zeit-Kurven bezieht sich der erste abfallende Teil des Stromverlaufs auf die Ladung einer Doppelschicht und der Entladung der Metallatomen auf der Elektrode **vor der** Nukleation, wohingegen in dem neuen Mechanismusmodell dieser Kurvenabschnitt sich zusätzlich auf die Bildung der primären Nanocluster und deren Aggregation bezieht. Es ist außerdem noch zu erwähnen, dass in dieser ersten Periode, die auch in dem neuen Modell als Induktionsperiode oder als Nukleation-Aggregation-Prozess bezeichnet wird, die primären Nanocluster und deren Agglomerate **noch nicht** wachsen.[47]

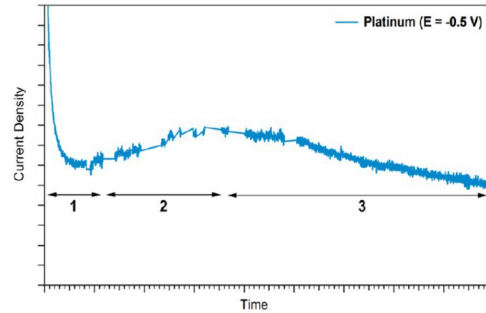
Der folgenden Stromanstieg und das Maximum sind auf das Wachstum der rekristallisierten Agglomerate zurückzuführen (siehe Abbildung 2.3 (a) und (b)). In der Tat, das Ausmaß, in dem solche Agglomerate sich der Umkristallisation und der Koaleszenz unterziehen, bestimmt die nachfolgenden Wachstumspfade, die zu den unterschiedlichen Morphologien führen.

Die erste Möglichkeit ist, dass die Agglomerate vollständig koaleszieren und sich schnell in die monokristalline Nanopartikel umkristallisieren, wie es bei der Silberabscheidung festgestellt worden ist (siehe Abbildung 2.2(2a)). Anschließend wachsen die Silbernanopartikel durch die direkte Anlagerung, so dass nach einer langen Abscheidungszeit monokristalline Nanopartikel erhalten werden.[51] Dies ist wahrscheinlich der häufigste Fall, was impliziert, dass die klassischen Inselwachstumskonzepte anzuwenden sind. So werden die Diffusionszonen um wachsende Partikel erzeugt, bis sie die gesamte Oberfläche bedecken, während die kleinen primären Nanocluster verbraucht werden. Daher kann eine klassische Interpretation der potentiostatischen Strom-Zeit-Verläufe unter Berücksichtigung, dass die abgeleitete Nukleationsrate einer Rate der aggregativen Nukleation + Umkristallisation anstatt der primären Nanoclusterbildung entspricht, durchgeführt werden.[51],[47]

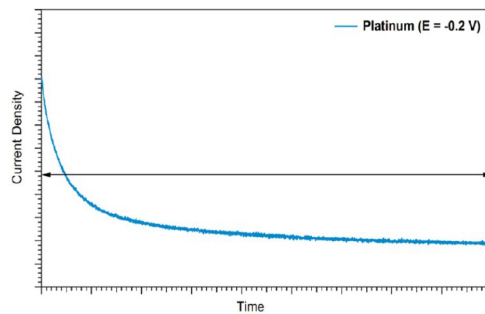
Die zweite Möglichkeit ist, dass die Agglomerate sich einer partiellen Umkristallisation unterziehen, wie es bei der Platinabscheidung bei den höheren Überspannungen beobachtet worden ist (siehe Abbildung 2.2(2b)). In diesem Fall können die klassischen Wachstumskonzepte nicht angewendet werden, da



(a) Silber: vollständige Umkristallisierung unabhängig von der Spannung



(b) Platin: partielle Umkristallisierung bei höheren Spannungen



(c) Platin: sehr geringe Umkristallisierung bei niedrigen Spannungen

Abbildung 2.3: Chronoamperometrische Stromverläufe aufgenommen während der Elektrodeposition der Silber- und Platinnanopartikeln bei den unterschiedlichen angelegten Spannungen. (a) und (b): (1) Induktionszeit: Bildung der primären Nanocluster (2) Bildung der primären Nanocluster + nicht-gekoppeltes Inselwachstum der umkristallisierten Agglomerate. (3) Bildung der primären Nanocluster (nur bei (b)) + Gekoppeltes Inselwachstum der umkristallisierten Agglomerate (c): Kontinuierliche Bildung und Aggregation der primären Nanocluster.[47]

die partiell umkristallisierten Agglomerate sich zum einen als traditionelle Inseln und zum anderen als nicht-wachsende Cluster verhalten. Auf diese Weise können kleine Diffusionszonen um die wachsenden Agglomeraten erzeugt werden, was die Verlangsamung der Keimbildungsrate der primären Nanocluster und deren Agglomerate zur Folge hat. Jedoch ist das Ausmaß, in dem die Teilchen durch direkte Anlagerung wachsen, kleiner als im ersten Fall, so dass die Diffusionszonen nicht die gesamte Oberfläche bedecken. Auch beim höheren Bedeckungsgrad an Diffusionszonen nach längeren Abscheidungszeiten wächst die Partikeldichte. Die Tatsache, dass viele Agglomerate nicht durch die direkte Anlagerung der Ad-Atome wachsen können, kann die Keimbildung der primären Nanocluster fördern, indem die entladenen Atome von den nicht-wachsenden Partikel abgestoßen werden, wodurch ihre Konzentration an der Kohlenstoffoberfläche zunimmt. In diesem Fall hängt die Form des Stromverlaufs vom Grad der Koaleszenz, der Umkristallisation und des Wachstums durch die direkte Anlagerung ab. Hohe Umkristallisationsrate bedeutet eine höhere Menge an Ionen, die direkt auf den wachsenden Agglomeraten reduziert wurden, was wiederum zu einem ersten Anstieg der reaktiven Oberfläche und einer späteren Entwicklung und einem Zusammenfließen der Diffusionsbereiche führt. In solchen Fällen weisen die Stromprofile ein Maximum nach längerer oder kürzer Induktionszeit, in der der Strom monoton abfällt, auf (siehe Abbildung 2.3 (a) und (b)). Solche Peakform kann zu einem Aggregation-Nukleation + Umkristallisation-Prozess aus den primären Nanocluster als Bausteine zugeordnet werden.[47]

Eine dritte Möglichkeit ist, dass die Rekristallisation in einem sehr geringen Ausmaß abläuft, was zu einem geringen Grad der direkten Anlagerung führt (siehe Abbildung 2.2(2c)). In solchen Fällen werden hochporöse verzweigte Nanostrukturen erhalten und abfallende Stromkurven ohne Maximum gemessen (siehe Abbildung 2.3 (c) bei $E = -0.2$ V). Die Agglomerate verhalten sich wie nicht-wachsende primäre Nanocluster, die nicht zu einer Erhöhung der Reaktionsoberfläche beitragen.[47]

2.1.2 Pulsabscheidung

Die meisten elektrochemischen Prozesse einschließlich Abscheidung und Auflösung werden unter den stationären Bedingungen, nämlich bei einem konstanten Strom oder einer konstanten Spannung, durchgeführt. In der industriellen Oberflächenbeschichtung wird hauptsächlich der Strom für die Metallabscheidung angelegt, daher wird der Begriff **DC** (DC = direct current) primär für die Abscheidung unter den konstanten Bedingungen verwendet und im Folgenden eingesetzt. Die Gründe für die Bevorzugung des Stroms in der industriellen Metallbeschichtung liegen darin, dass beim Anlegen einer Spannung in einer Zwei-Elektroden-Zelle ein Spannungsabfall auftritt, der dazu führt, dass die Me-

tallabscheidung schwer zu kontrollieren ist und inhomogen ausfällt.

Im Gegensatz zu DC tritt die Pulsabscheidung unter den nicht-stationären Bedingungen auf. Die dynamischen Veränderungen an den Elektroden nach dem Anlegen der Spannung oder des Stroms und nach der Unterbrechung spielen hier eine entscheidende Rolle. Die Betrachtungen für DC und die Pulsabscheidung fallen daher unterschiedlich aus, sogar dann, wenn es um ein gleiches elektrochemisches System handelt. Um ein Beispiel für die Unterschiedlichkeit zu geben, listet die Tabelle 2.1 einige wichtige Übergangsphänomene auf, die während der Pulsabscheidung bestehend aus einfachen unipolaren Pulse (entweder im kathodischen oder anodischen Regime) und aus bipolaren Pulsen (im anodischen und kathodischen Bereich) beobachtet wurden. Die Pulsabscheidung stellt eine Möglichkeit dar, die Mikrostruktur und die Komposition des abgeschiedenen Materials gezielt zu steuern. Die kathodischen Pulse beeinflussen die Nukleationsrate und das Wachstumsmechanismus, während in der Off-Zeit, in der kein Strom fließt, die Übergangsphänomene wie z.B. Desorption und Umkristallisation die Eigenschaften des abgeschiedenen Metalls mitbestimmen. Die anodischen Pulse während der Umkehrsequenz üben einen starken Einfluss auf das Konzentrationsprofil in der Nähe der Elektrode, Metallauflösung und Oxidationsreaktionen auf der Oberfläche aus.[52]

Puls	Auftretende Phänomene
On-Puls	Aufladung der Doppelschicht, Beginn der faradayschen Prozesse, Elektrokristallisation, Adsorption (Additive, Ionen, Wasserstoff), Entwicklung des Konzentrationsgradienten
Off-Puls	Entladung der Doppelschicht, Desorption (Additive, Ionen, Wasserstoff), Relaxation des Konzentrationsgradienten, Korrosion, Umkristallisation
Reverse-Puls	Aufladung der Doppelschicht, Beginn der faradayschen Prozesse, Oxidation der Additive, Passivierung, Umkehrung des Konzentrationsgradienten

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Übergangsphänomene während der Pulsabscheidung mit unipolaren und bipolaren Pulsen. Die Mehrheit dieser Phänomene sind gewöhnlich konstant während der DC-Abscheidung.[52]

Nicht nur die Pulssequenz sondern auch die Pulsfrequenz spielt eine große Rolle bei dem Aufbau der Oberflächenmorphologie. Jacobsen et. al. untersuchten die

Rauigkeit der elektrochemisch erzeugten Goldschichten in Abhängigkeit von der Pulsfrequenz.[53] Niedrige Frequenz ergibt raue und matte Oberflächen, während hohe Frequenz zu glänzender, gleichmäßiger Beschichtung führt. Auch die Korngröße fällt größer bei der niedrig frequentierten Abscheidung ähnlich wie bei DC aus. Die Korrelation zwischen Korngröße und angelegter Pulsfrequenz ist auf die Geschwindigkeit der Oberflächendiffusion und Oberflächenkonzentration zurückzuführen. Bei den Bedingungen, die eine hohe Anzahl an Ad-Atomen auf der Oberfläche liefern, wurde ein Wettbewerb zwischen schnell wachsenden Kristallen beobachtet, was zu den blumenkohlartigen Strukturen führte. Bei einer sehr hohen Frequenz wirkt der dämpfende Effekt der Doppelschicht diesem Phänomen entgegen. Die Variation der Oberflächenkonzentration der aktiven Metallionen kann die Morphologie zusätzlich beeinflussen. Eine raue, säulenartige Oberflächenstruktur wurde bei den niedrigen Frequenzen erhalten, da die Oberflächenkonzentration während des Pulses sinkt und zugleich die Oberflächenmobilität der Ad-Atome steigt. Bei den höheren Frequenzen hingegen ist die Konzentration der aktiven Metallionen an der Kathodenoberfläche zum Pulsbeginn höher, wodurch die Diffusion weniger ausgeprägt ist, was eine ebenere Oberfläche ergibt. [53]

2.1.3 Doppelpulsmethode

Die elektrochemische Abscheidung mit konstanter Spannung oder Strom hat den Nachteil, dass sie typischerweise Nanopartikel mit breiter Größenverteilung erzeugt und die Dichte der Partikel sich nicht gezielt steuern lässt.[54] Die breite Größenverteilung hat drei Ursachen. Die erste Ursache liegt darin, dass neue Keime (kleine Nanocluster) über die gesamte Dauer der Elektrodeposition gebildet werden können (fortwährende Keimbildung).[54],[55] Die einzelnen Nanopartikel wachsen unterschiedlich schnell, was eine breite Größenverteilung zur Folge hat. Die zweite Ursache ist auf die Überlappung der Verarmungszonen benachbarter Nanopartikel während des Wachstums zurückzuführen. Die betroffenen Nanopartikel wachsen langsamer als solche, deren Diffusionsbereiche voneinander isoliert sind. [56] Die Größe des einzelnen Nanopartikels steht deshalb im Zusammenhang mit der lokalen Dichtezahl der Partikel. Die einzelnen Nanopartikel eines Zufallsensembles unterscheiden sich hinsichtlich der Anzahl ihrer benachbarten Partikel voneinander, sodass die Größenverteilung während des Nanopartikelwachstums breiter wird. [56] Die dritte Ursache geht aus der (oberflächenvermittelte) Ostwald-Reifung hervor, bei der große Nanopartikel auf Kosten kleinerer Partikel wachsen. Sobald der Radius eines kleinen Partikels unter einen kritischen Wert schreitet, wird es energetisch instabil und löst sich vollständig auf. Folglich verringert sich die Zahl der Partikel mit fortschreitender Abscheidung. [57],[58]

Um Größendispersion durch fortgesetzte Keimbildung zu vermeiden, wurde eine neue Methode, die Keimbildung und Keimwachstum voneinander trennt, von Scheludko und Todorova im 1952 eingeführt.[59] Die potentiostatische Doppelpuls-Methode ist eine besondere Methode der Pulstechnik und bietet einen effizienten Weg an, durch Variation der Überspannung nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die Dichte des abgeschiedenen Metalls zu kontrollieren. Diese Methode ist durch zwei aufeinander folgende Pulse charakterisiert (siehe Abbildung 2.4). Der erste Puls wird als Nukleationspuls bezeichnet, der zweite als Wachstumspuls. Um die Keime während des ersten Pulses zu bilden, wird über eine kurze Pulszeit ein hohes Abscheidungspotential E_{Nucl} angelegt, der negativer als die kritische Überspannung E_{Crit} ist. Unter dieser kritischen Überspannung ist die Keimbildungsrate theoretisch gleich null, darüber steigt sie exponentiell an. Der Wachstumspuls, dessen Potenzial E_{Gr} positiver als E_{Crit} ist, erfolgt über einen längeren Zeitraum. Um ein homogenes Wachstum zu erhalten, wird das Abscheidungspotential des Wachstumspulses gegenüber dem des Nukleationspulses erheblich verringert, sodass keine neuen Keime mehr entstehen und lediglich bereits zuvor vorhandenen Keime wachsen.[34],[54],[60],[61],[62],[63],[64],[65],[31],[66] Langsames Partikelwachstum bei niedriger Überspannung reduziert die Konzentrationspolarisation in der Substratnähe, sodass die örtliche Partikelbedeckung nur wenig Einfluss auf das Wachstum der einzelnen Nanopartikel hat. Mit dieser Doppelpuls-Methode gelang die Elektrodeposition recht monodisperser Nanopartikel und die Kontrolle deren Größe und Dichte für verschiedene Metalle.[34],[54],[60],[61],[62],[63],[64],[65],[31],[66] Penner et. al. untersuchten ausführlich die Doppelpuls-Abscheidung von Silber, Gold und Platin.[61],[62] Plieth et al. berichteten von der Elektrodeposition der Silbernanopartikel auf den ITO-Elektroden und dem Einfluss der Pulsparameter auf die Dichte, Größe und räumliche Verteilung der Silbercluster.[35],[34] Die Silbernanopartikel wurden auch auf dem Netzwerk bestehend aus den mehrwändigen Kohlenstoffnanoröhren elektrochemisch erzeugt. [33]

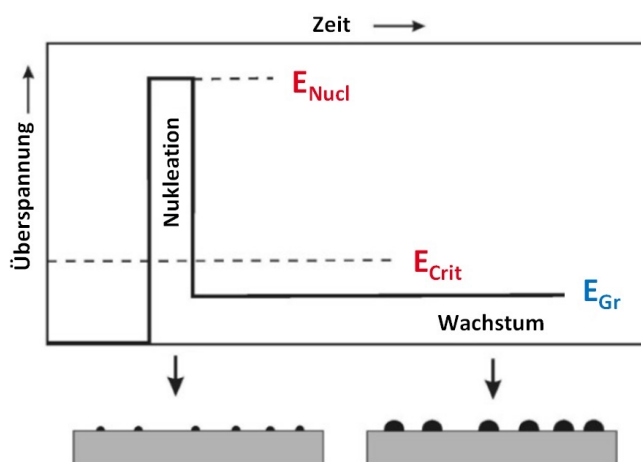


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der potentiostatischen Doppelpulstechnik.[35],[34]

2.2 Synthese von 1D Nanostrukturen

2.2.1 Nanodrahtwachstum nach der SLS-Methode

In der vorliegenden Arbeit wurden die CdSe und InP-Halbleiternanodrähte auf einem ITO-Träger mittels SLS-Methode synthetisiert. In 1995 berichtete Arbeitsgruppe von Buhro als erste von einer Synthese von den eindimensionalen, hochkristallinen III-V Halbleiternanodrähten aus der Lösung bei niedrigeren Temperaturen ($<300\text{ }^{\circ}\text{C}$) und führte seither diese Art der Nanodrahtsynthese als SLS-Methode (solution-liquid-solid) ein.[37] Wie es bereits an den Namen erkennbar ist, werden die organometallischen Vorläuferverbindungen durch eine organische Lösung transportiert und diffundieren bei einer vorgegebenen, erhöhten Temperatur in die flüssigen Nanopartikel eines niedrig-schmelzenden Metalls, die als Katalysator-Keime dienen. In solchen flüssigen Metalltröpfchen tritt die Zersetzung von den Vorläuferverbindungen ein. Die gewünschten Elemente werden im Tröpfchen bis zur Übersättigung des Katalysators gelöst. Die Legierung der Ausgangsverbindungen kristallisiert anschließend an der Oberfläche aus und wächst aus dem Katalysatorpartikel in Form eines Drahtes.

Der Durchmesser von Nanodrähten hängt maßgeblich vom Durchmesser des flüssigen Metalltröpfchens ab. Zur Herstellung von Nanodrähten mit einer schmalen Durchmesserverteilung ist daher die Präparation von den nahezu monodispersen Nanopartikeln der Metallkatalysatoren unerlässlich. Des Weiteren sollte ein Metallkatalysator ein flüssiges Tröpfchen bei der vorgegebenen Reaktionstemperatur bilden können. Die Solvatisierungs- und Reaktionsfähigkeiten sollten ebenfalls bei der Auswahl eines Katalysators in Betracht gezogen werden.

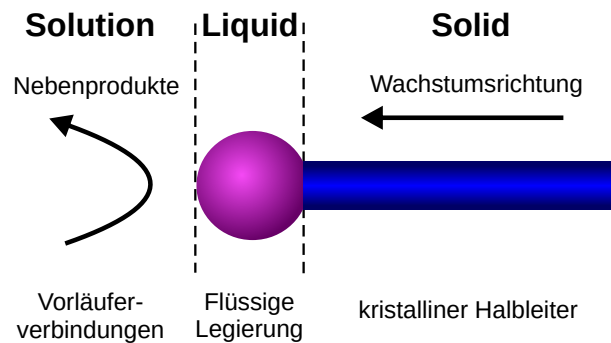


Abbildung 2.5: Schematische Illustration des SLS-Wachstumsprozesses. Die flüssige Legierung besteht aus in dem Katalysatorpartikel gelösten Vorläuferverbindungen.[17]

Die Löslichkeit der Elemente aus den Vorläuferverbindungen ins Katalysatormaterial stellt einen weiteren Faktor dar, der die Katalysatorwahl beeinflusst. Aus diesem Grund werden für die SLS-Methode wie oben schon erwähnt Metalle mit einem niedrigen Schmelzpunkt wie In, Sn und Bi als geeignete Katalysatoren eingesetzt. Abgesehen von den oben erwähnten Faktoren wirken sich die experimentellen Bedingungen (z.B. Katalysatormenge, Konzentration der Reaktionsmischung, Typ des Netzmittels, Wachstumstemperatur) ebenfalls auf die Nanodrahtsynthese aus.

Seit Buhro et. al. den SLS-Mechanismus für die Synthese von InP-Nanodrähten entdeckten, wurden im Laufe der Jahre weitere Syntheserouten veröffentlicht.[67] Xie et. al. synthetisierten erfolgreich InP Nanodrähte in Tensid unterstützter, wässriger Lösung.[68] Aus der Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphin mit Indiumtrichlorid in Trioctylphosphinoxid (TOPO) mit Hilfe von Gold-Katalysatorpartikeln konnten Banin et. al. InP Nanodrähte gewinnen.[69] Korgel and Fanfair synthetisierten InP Nanodrähte in Lösung über eine Dehalosilylierungsreaktion zwischen InCl_3 und $(\text{SiMe}_3)_3\text{P}$ in Anwesenheit von Bismut-Nanokristallen.[70]

Mit Hilfe der SLS-Synthese war es somit generell möglich InP-Nanowires in Lösung herzustellen, jedoch nicht sie auf einem Substrat wachsen zu lassen. Im Jahr 2009 stellten Dorn et. al. das Wachstum von InP-Nanodrähten auf Platinsubstrat mit Hilfe einer elektrisch-kontrollierten Solution-Liquid-Solid (EC-SLS) Methode vor.[71] Durch die Veränderung des angelegten elektrochemischen Potentials waren sie in der Lage die Bildung der Nanodrähte mittels Katalysatorkeime *in situ* über den gemessenen Strom zwischen den Elektroden während des Wachstums zu beobachten. Eine schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für das Nanodrahtwachstum über die EC-SLS Methode ist in der Abbildung 2.6 gezeigt. Die Synthesebedingungen von Dorn et. al. bieten die Grundlage

für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Synthese von InP-Nanodrähten. Dabei wird nach elektrochemischer Abscheidung der Bi Nanopartikel auf dem gewünschten Substrat die Reaktion in ca. 285 °C heißer TOP-Lösung durchgeführt. Das Nanodrahtwachstum beginnt unmittelbar nach dem Eintauchen des Substrates und der Injektion eines $\text{InI}_3/(\text{Et}_2\text{N})_3\text{P}$ -Oleylamin-Precursor. Der Abbruch der Reaktion erfolgt nach gewünschter Reaktionsdauer durch Entnahme des Substrats aus der Reaktionslösung.

Die Abbildung 2.7 zeigt die Gleichgewichtszusammensetzung von Bi und InP in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffmenge. Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass die Reaktionstemperatur über dem Schmelzpunkt von Bismut bei 271 °C liegen sollte, da der Bi Katalysator thermisch dazu ange-regt werden muss, die Precursor in sich aufzunehmen. Nach dem Erreichen eines temperaturabhängigen Sättigungsgrades beginnt der Nanodraht zu keimen und entwickelt sich mit der Zeit zu einem vollwertigen Draht. In der vorliegenden Arbeit wurde die InP Synthese wie bereits erwähnt bei 285 °C durchgeführt.

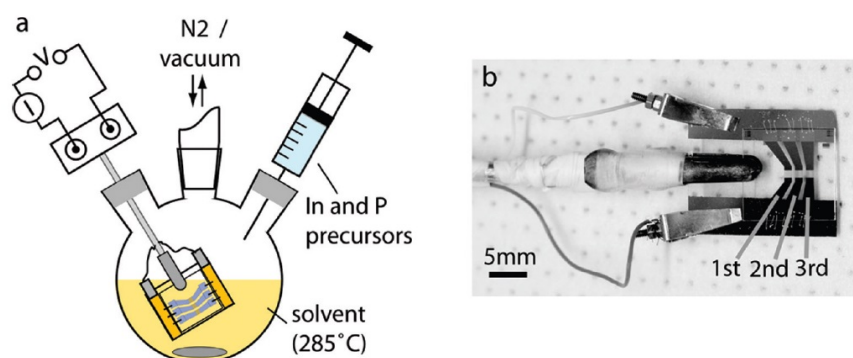


Abbildung 2.6: Experimenteller Aufbau. (a) Schematische Darstellung der EC-SLS-Synthese von InP-Nanodrähten aus den Bi Katalysatorpartikeln auf den Pt Elektroden. (b) Optisches Bild des Probenhalters. Drei ineinander greifende Elektroden markiert mit 1st, 2nd, und 3rd können parallel aktiv sein, wodurch drei unterschiedliche Wachstumsprozesse gleichzeitig stattfinden können.[71]

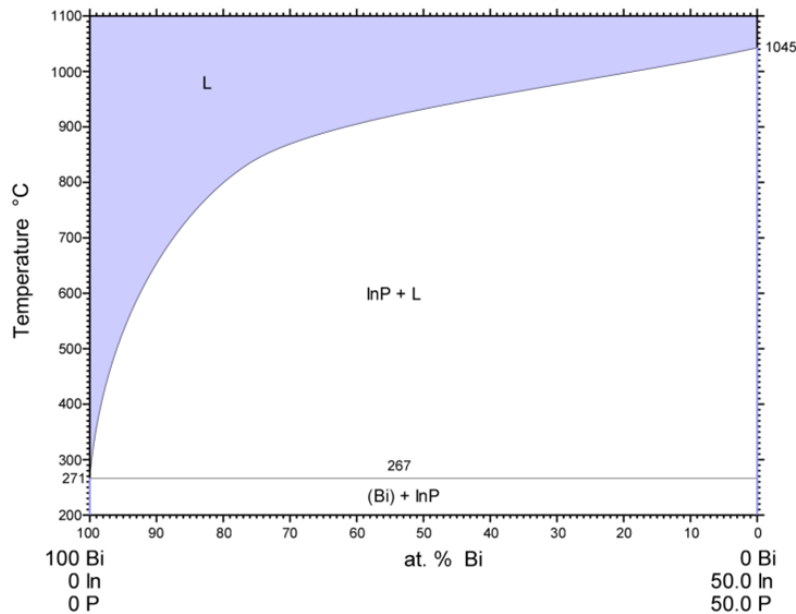


Abbildung 2.7: Phasendiagramm von InP und Bi.[72],[73]

In der Tabelle 2.2 sind die verschiedenen Reaktionsparameter der in der Literatur bekannten Synthesen von InP-Nanodrähten zusammengefasst.

Die SLS-Methode zum Wachstum der III-V Halbleiternanodrähte wurde auf die Herstellung von den II-VI Halbleiternanodrähten übertragen. In 2003 gelang der Arbeitsgruppe von Buhro die SLS-Synthese der kristallinen CdSe Nanodrähte mit einer schmalen Durchmesser-Verteilung.[33] Hierbei wurden nahezu monodisperse Bi Nanopartikel als Katalysatoren eingesetzt. Die CdSe Nanodrähte wurden aus Cd Stearat und n -R₃PSe (R = Butyl oder Octyl) als Precursor in TOPO bei 240-300 °C synthetisiert. Der Durchmesser der Nanodrähte 5-20 nm wurde über die Steuerung der Größe der Bi Nanopartikel und der Reaktionstemperatur kontrolliert. Grebinski et al. synthetisierten CdSe Nanodrähten mit Hilfe Au/Bi Katalysatoren und CdO und TOPSe als Precursor.[76] Als Cd-koordinierendes Netzmittel wurde Oktansäure verwendet, die eine gute Kontrolle über die Wachstumskinetik der Nanodrähte bietet. Zusätzlich zu den geraden Nanodrähten wurden verzweigte Nanodrähte (V-geformt, Y-geformt und Tripod-Morphologie) erzielt, wobei auch hier Cd/Se Precursorverhältnis und Überschussmenge an TOP Ligand variiert wurden. Alle resultierende kristalline Nanodrähte hatten einen Durchmesser unter 10 nm mit den Längen von 1-10 μ m und wiesen Quanten-Confinement-Effekte in ihren UV/VIS Absorptionsspektren auf.

Kat	Precursor	Lösungsmittel	T[°C]	Ref.
Bi	In(Myristat) ₃ + P(SiMe ₃) ₃	TOP/TOPO	111-203	[17]
Bi	InCl ₃ + P(SiMe ₃) ₃	TOP/TOPO	340	[70]
Bi	InI ₃ /Oleylamin + (Et ₂ N) ₃ P	TOP	285	[71]
In	In(Me) ₃ /ODE	TOP/TOPO	200	[74]
In	In(t-Bu) ₃ + PH ₃	MeOH, PhSH, Et ₂ NH/PhCO ₂ H	203	[37]
Au	In(acetat) ₃ / Myristinsäure	TOP/TOPO	360	[75]

Tabelle 2.2: Reaktionsparameter einiger in der Literatur bekannten Synthesen von InP Nanodrähten.

Da die SLS-Methode auf die Präparationsrezepte der Halbleiternanokristalle in heißen koordinierenden Lösungsmitteln basiert, fallen CdSe Nanokristalle als Nebenprodukte während der SLS-Synthese von CdSe Nanodrähten an.[77],[78] Das Verhältnis zwischen Nanokristallen und Nanodrähten ist abhängig von mehreren Reaktionsparametern.[18] Im Wesentlichen findet in der Anfangsphase des SLS-Prozesses ein Wettbewerb zwischen mehreren Reaktionen einschließlich des Bi NP Wachstums, der thermischen Zersetzung der separaten Cd und Se Vorläuferverbindungen, Keimbildung und Wachstum von CdSe NCs und der Auflösung von CdSe Spezies in die wachsende Bi Nanopartikel zur Bildung von CdSe Nanodrähten statt.[79] Die Arbeitsgruppe Mews zeigte, dass kleine, vorsynthetisierte CdSe Cluster als Single-Quelle-Precursor für die Synthese von Nanodrähten in Anwesenheit von Bi Nanopartikeln eingesetzt werden können. Der Einsatz von Precursoren in Form von Clustern führt zu einer schnelleren Nukleation von Nanodrähten verglichen mit der traditionellen Methode, bei der molekulare Precursor verwendet werden. Unter ähnlichen experimentellen Bedingungen führt dies zu vergleichsweise dünneren Nanodrähten aus den Cluster Vorstufen. Dies ist auf die hohen lokalen Cd und Se Vorläuferkonzentrationen zurückzuführen, denn jeder einzelne Cluster enthält bereits mehr als 30 CdSe Einheiten. Außerdem wird angenommen, dass die CdSe Cluster entweder sehr schnell im Lösungsmittel zer-

fallen und dabei hoch reaktive Spezies bilden, die sich leicht in Bi NPs lösen, oder sich als Ganzes an Bi NPs anheften.[79]

Auf der Basis des schematischen, binären Bi-CdSe Phasendiagramms veranschaulicht in der Abbildung 2.8 wird das SLS-Nanodrahtwachstum unter dem Einsatz von CdSe Clustern noch einmal erklärt. Makroskopisches Bismut hat einen Schmelzpunkt bei 273 °C und eine eutektische Temperatur bei 265 °C with 4% CdSe.[80] Für ein nanoskaliges Bismut (um 4 nm im Durchmesser) wurde eine Schmelzpunktniedrigung bis auf 160 °C beobachtet.[81] Es ist daher zu erwarten, dass die Soliduslinie nanoskaliger Bi-CdSe bei deutlich niedrigeren Temperaturen als die der makroskopischen liegt. Wenn solche kleine Bi NPs bei 250 °C in das Reaktionsgemisch eingespritzt werden, werden sie sofort verflüssigen und sich bei einer Kollision zu größeren Bi-Nanopartikel verschmelzen. Gleichzeitig lösen sich die co-injizierte CdSe Cluster in den wachsenden Bi NP auf und bilden ein Bi-CdSe-System, das mit CdSe an der Liquiduslinie übersättigt ist. Weitere Auflösung von CdSe Clustern führt zum Nanodrahtwachstum. Die Tatsache, dass die Nanodrähte gewachsen mit dem Cluster-Verfahren vergleichsweise dünner sind, kann durch die Annahme verstanden werden, dass der Übersättigungspunkt viel schneller beim Einsatz von Clustern als bei den molekularen Cd und Se Vorstufen erreicht wird.[79]

2.3 Synthese von 1D Nanostrukturen aus einem AAO-Templat

Der spezifische Charakter einer porösen Aluminiumoxidmembran hat wissenschaftliche Aufmerksamkeit über mehrere Jahrzehnte angezogen und ist ein fester Bestandteil der gegenwärtigen Anwendungen in der Nanotechnologie. Ein solches selbstorganisiertes, poröses, anodisches Aluminiumoxid (AAO) gewachsen durch die Anodisierung von Aluminium kann schematisch als eine geschlossene gepackte Anordnung von hexagonal angeordneten Zellen, die Poren in jeder Zelle enthält, dargestellt werden. Die Abbildung 2.9 zeigt schematisch eine idealisierte Struktur einer porösen AAO-Membran, die mit einer Bienenwabenstruktur vergleichbar ist. Jede Pore an der Metall/Oxid-Grenzfläche ist mit einer dünnen Barrierschicht mit einer annähernd hemisphärischen Morphologie geschlossen. Der einheitliche Porendurchmesser, der durch das Verändern der Anodisierungsbedingungen kontrollierbar ist, kann von einigen Nanometern bis zu Hunderten von Nanometern liegen. Die Tiefe der feinen, parallelen Kanäle erreicht 100 μm , was die AAO-Membran zu einer populären Nanostruktur mit einem hohen Seitenverhältnis und einer hohen Porendichte macht. Ein paralleles Wachstum der AAO-Poren kann durch das vollständig anodisiertes Material erzielt werden.[82]

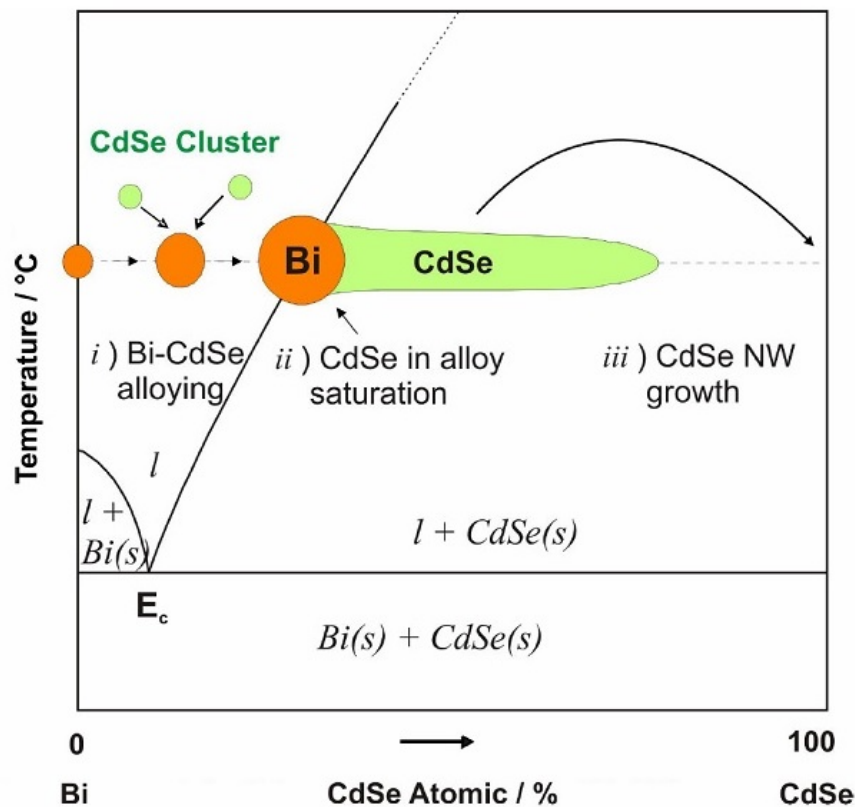


Abbildung 2.8: Illustration des SLS-Wachstumsprozesses zur Bildung von Cd-Se Nanodrähten auf der Basis vom schematischen Bi-CdSe Phasendiagramm.[79] Die Nanodrahtnukleation und -wachstum bei einer Reaktionstemperatur höher als der Schmelzpunkt von Bismut bei 273 °C beinhalten drei Schritte: i) Auflösung der CdSe Cluster im flüssigen Bismut und anschließende Bildung einer flüssigen Bi-CdSe Legierung, ii) An der Liquiduslinie kommt es zur Übersättigung und damit zur Keimbildung von CdSe an der Bismutoberfläche, iii) Der CdSe Keim wächst aus dem Bismut in Form eines Drahtes im $l + \text{CdSe}(s)$ -Bereich. Eutektischer Punkt $E_c = 265 \text{ °C}$ bei 4% CdSe in Bi.[80]

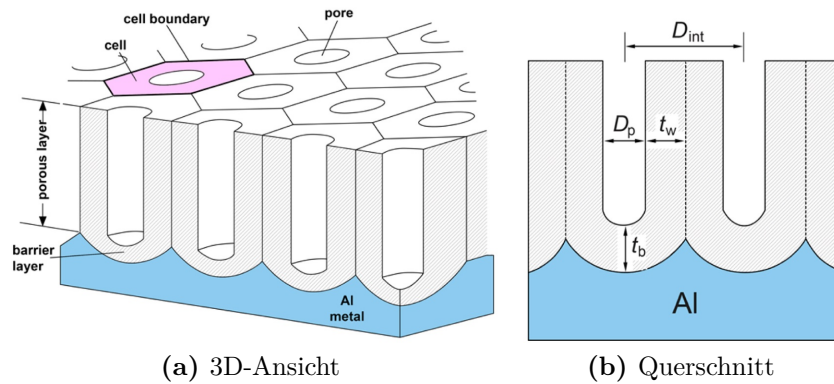


Abbildung 2.9: Schematische Struktur vom porösen AAO auf der Aluminiumfolie.[36]

Im Allgemeinen wird die Struktur der selbstorganisierten AAO-Membran häufig durch mehrere Strukturparameter wie Abstand zwischen zwei Poren (D_{int}), Porendurchmesser (D_p), die Dicke der Sperrschicht (t_b), Wanddicke (t_w), Porendichte (ρ_p) und Porosität (P) definiert. Für eine ideal angeordnete, poröse AAO-Membran können folgende Beziehungen durch einfache geometrische Betrachtung aufgestellt werden[82]:

$$D_{\text{int}} = D_p + 2t_w \text{ (in nm)}$$

$$\rho_p = \left(\frac{2}{\sqrt{3}D_{\text{int}}^2} \right) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$

$$P(\%) = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left(\frac{D_p}{D_{\text{int}}} \right) \times 100$$

Die Strukturparameter sind von den Anodisationsbedingungen wie Typ und Konzentration des Elektrolyten, Anodisationsspannung und -Dauer, Temperatur abhängig. (siehe Kapitel 3.3.2) Die wichtigsten Faktoren, die die Strukturparameter entscheidend beeinflussen, sind das Anodisationspotential und der pH-Wert des Elektrolyten.

2.3.1 Herstellung einer porösen AAO-Schicht auf einem Substrat

Zwei wichtige Typen der AAO-Template finden ihre Verwendung in der Grundlagenforschung und in der industriellen Anwendung. Zum einen wird eine pure Aluminiumfolie mit einer Schichtdicke von zehn bis hundert Mikrometer als Startmaterial verwendet. Diese Art vom Templat wird üblicherweise durch eine zweistufige Anodisierung, die eine hoch-geordnete poröse Struktur mit hohem Seitenverhältnis bildet, hergestellt. Die Aluminiumfolie wird komplett oxidiert oder der restliche Teil des Aluminiums wird in CuCl_2 -Ätzlösung entfernt, so dass

eine Oxid-Sperrschicht am Boden der Poren übrig bleibt, die anschließend in der Phosphorsäure geätzt wird.[83] Die freistehende offenporige Struktur kann direkt zur Abscheidung[84] verwendet werden oder eine Seite der Porenstruktur kann mit einer Metallschicht beschichtet werden, die als Träger und als eine Elektrode dient.[85] Aufgrund der umständlichen Handhabung mit der freistehenden, leicht brüchigen AAO-Schablone, wird diese Art des AAO-Templaten im Allgemeinen mit einer Dicke erst von mehr als 10 μm eingesetzt.

Um die spröden Eigenschaften einer AAO-Folie zu überwinden, werden die AAO-Template direkt auf einem Substrat der Wahl hergestellt. Hierzu werden die dünnen Aluminiumfilme direkt auf dem Substrat aufgedampft oder aufgesputtert und anschließend anodisiert. Im Vergleich zu einem AAO-Templat hergestellt aus einer reinen Aluminiumfolie ist dieser Typ von AAO-Templat relativ kurz, seine Dicke erstreckt sich von einigen 100 Nanometern bis paar Mikrometer. Das Substrat fungiert normalerweise sowohl als Elektrode als auch als mechanischer Träger und kann ein Isolator (z.B. Glas), ein mit einem edlen (z.B. Au) oder unedlen Metall beschichtetes Silizium-Substrat, ein Halbleiter (Si) und transparentes Indium Zinn Oxid (ITO) sein. Die mit AAO-Templat beschichteten Substrate bieten viel breitere Anwendung als die AAO-Template auf den reinen Aluminiumfolien. Sie werden nicht nur als Strukturierungsmaske, sondern auch als Vorlage für die Herstellung von diversen funktionalen Nanostrukturen einschließlich Kohlenstoffnanoröhrchen, magnetischen Nanodrähte, photokatalytische Nanodrähte oder Nanoröhrchen, thermoelektrischen Nanodrähte und unedle Metalloxid-Nanopartikel oder -Nanorods.[36]

Vorherige Arbeiten weisen darauf hin, dass das Anodisierungsverhalten des Aluminiums von den Zusammensetzungen des Substrats und der Zwischenschicht zwischen Substrat und Aluminium abhängt. Wenn der Aluminiumfilm auf einem isolierenden Substrat (z.B. SiO_2) jeweils in drei Hauptelektrolyten, Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure oxidiert wird (siehe Abbildung 2.10 (a),(d)), ist der Abschluss der Anodisierung mit einer scharfen Abnahme der Stromdichte j und dem Farbwechsel gekennzeichnet. Die Sperrschicht weist eine U-förmige Morphologie wie die AAO-Template gewachsen aus einer dicken Aluminiumfolie auf. Das Aluminium direkt unter der Zellgrenze bleibt nicht-oxidiert und ist zwischen der AAO-Sperrschicht und dem isolierenden Substrat eingeschlossen. Im Gegensatz zu AAO-Templaten hergestellt entweder aus einer Aluminiumfolie oder auf einem isolierenden Substrat bilden die AAO-Template hergestellt auf dem mit einem Leiter beschichteten Träger (z.B. Si, Pt, Au, ITO, etc.) eine invertierte Morphologie mit Grenzflächenhohlräumen (siehe Abbildung 2.10 (b),(e)).[86],[87],[88],[89],[90],[91],[92],[93],[94],[95] Die AAO-Poren hergestellt auf dem Substrat, das mit einem unedlen Metall (z.B. Ti, W, Nb, Ta, usw.) beschichtet ist, werden hingegen mit dem entsprechenden Oxid hervorge-

stoßen aus der Sperrschicht gefüllt.[96],[97],[98],[99],[100]

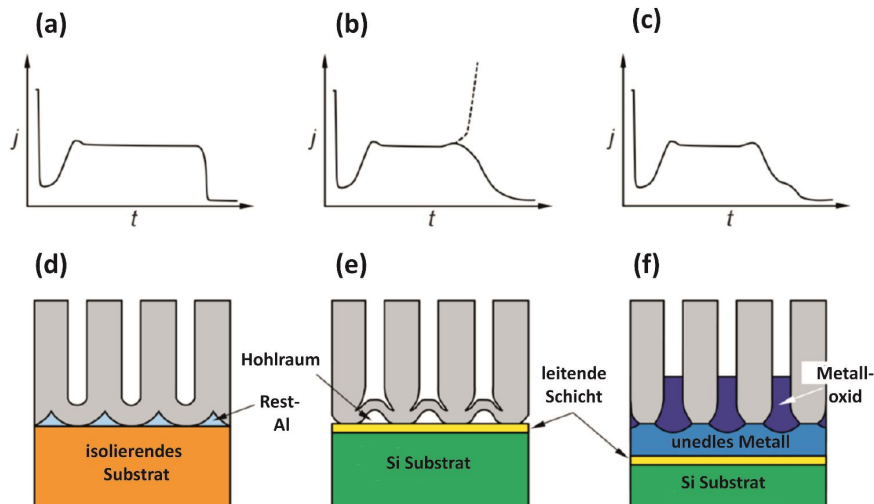


Abbildung 2.10: Schematische Strom-Zeitkurven (j - t -Kurve) während der Anodisierung von dünnen Aluminiumfilmen auf den (a) isolierenden, (b) mit einem unedlen Metall oder ITO beschichteten und (c) mit einem edlen Metall beschichteten Substraten. Schematische Querschnitte der entsprechenden porösen AAO-Template (d-f). Die durchgezogene Linie in (b) entspricht der Strom-Zeitkurve während der Anodisierung der Siliziumsubstrate ohne leitfähige Zwischenschicht.[36]

Unter den oben genannten Substratmaterialien wurde die Anodisierung des dünnen Aluminiumfilms auf einem Siliziumsubstrat am umfassendsten untersucht. Nach der vollständigen Anodisierung eines Al-Films auf einem Al/Si-Substrat bildet sich SiO_2 durch die Oxidation der Siliziumoberfläche unter der inversen Sperrschicht. Die Dicke der inversen Sperrschicht ist deutlich reduziert im Vergleich zu der Dicke der Sperrschicht einer Aluminiumfolie. Seo et. al. entwickelten ein Modell zur Bildung der Grenzflächenhohlräume und somit zur Invertierung der Sperrschicht, deren Ursache im mechanischen Ursprung liegt (siehe Abbildung 2.11).[89] Wenn die AAO-Sperrschicht die starre Siliziumoberfläche berührt, ist das restliche Aluminium unter der Zellgrenzregion seitlich begrenzt. Die Volumenausdehnung hervorgerufen durch die Oxidation führt zur Spannungen und somit zur Umstrukturierung, um den notwendigen, zusätzlichen Raum in Form eines Hohlräume zu schaffen.

Die treibende Kraft für die Hohlräumbildung sind die Spannungen zwischen der Sperrschicht und des Si-Substrats. Zum einen wird die Porenwand in Richtung des Si-Substrats gedrückt (abwärts wirkende Spannung), zum anderen die

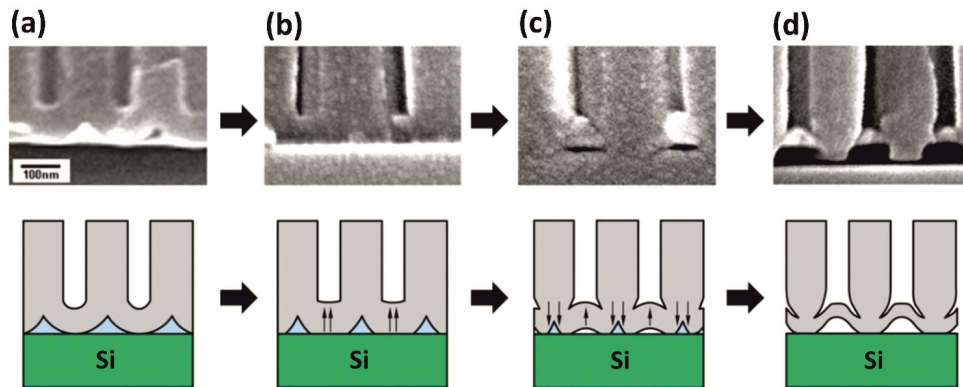


Abbildung 2.11: Prozess der Hohlraumbildung anhand der REM-Querschnittsaufnahmen (oben) und der zugehörigen schematischen Bildern (unten): (a) Berührung der Sperrschicht mit der Si-Oberfläche, (b) Einebnung der Porenböden aufgrund der Anreicherung der Spannungen, (c) Nukleierung der Hohlräume, um die Spannungen zu reduzieren, (d) Bildung der inversen Sperrschicht.[89],[36]

Sperrschicht am Boden jeder Pore vom Si-Substrat abgelöst (aufwärts wirkende Spannung), was die Krümmung der Sperrschicht verursacht. Das elektrische Feld für die Anodisierung des verbleibenden Aluminiums wird lokal an den Porenrändern konzentriert. Als ein Ergebnis tritt eine dendritische Verzweigung am Rand jedes Porenbodens auf. Die aufwärts wirkende Spannung steigt aufgrund des Wachstums des Hohlraumes während der Anodisierung des restlichen Aluminiums. Das Inversionsverhalten der Sperrschicht führt nicht nur zur Krümmung, sondern auch zur Reduzierung der Spannungen, wodurch die Sperrschicht während der Anodisation dünner wird.[89],[36]

Wenn die Anodisation eines Aluminiumfilms auf dem Si-Substrat länger als notwendig fortgeführt wird, resultiert dies in der lokalen Oxidation von Si-Oberfläche durch das Infiltrieren des Elektrolyten in die Kanäle zwischen den Porenböden und Hohlräumen. Als Folge davon bildet sich SiO_2 unterhalb der Hohlräume begleitet von einer massiven Entwicklung von Sauerstoffgasblasen, die zur Ablösung des AAO-Templaten vom Substrat führen. Ähnliche Phänomene wurden auch für die Anodisierung von Aluminiumfilmen auf ITO/Glassubstraten beobachtet. Wenn jedoch eine schützende Zwischenschicht bestehend aus Titan oder Titan/Wolfram vorliegt und die Anodisation rechtzeitig beendet wird, kann die Zerstörung des AAO-Templaten auf ITO/Glassubstrat verhindert werden. [95],[101] Im Fall des Aluminiumfilms auf dem Substrat beschichtet mit einem edlen Metall (e.g., Cu, Pd-Au, Ag, Pt) ergibt eine verlängerte Anodisation eine Zerstörung des AAO-Templaten oder eine Auflösung des Metalls während

der Anodisierung. [86],[90] Dementsprechend sollte die Anodisierung von jedem Substrat jeweils in einer vorgeschriebenen Zeit durchgeführt werden.

Für die elektronischen Anwendungen ist es wünschenswert barrierefreie AAO-Template direkt auf die mit dem Leiter beschichteten Substrate zu wachsen. Sander und Tan demonstrierten in ihrer Arbeit die Herstellung der barrierefreien AAO-Membran aus einem anodisierten Aluminiumfilm auf einem mit Gold beschichteten Träger. Zur Entfernung der Sperrschicht wurde die AAO-Membran auf dem Au-Substrat in eine 5 % wt H_3PO_4 eingetaucht. [90] Ein solcher chemischer Ätzprozess führt zur Porenerweiterung vergleichbar mit dem Ätzverfahren eines AAO-Membrans gewachsen aus einer Aluminiumfolie. Yang et al. anodisierten ein Al/Au/Si-Substrat ohne die Notwendigkeit, die Sperrschicht zu öffnen.[92] Dennoch bildete Al/Au Bilayersystem Au-Al intermetallische Phasen, die eine schädliche Sauerstoffentwicklungsreaktion katalysierte, die eine Ablösung des AAO-Membrans von dem Substrat verursachte.[92],[102] Zur Verbesserung der physikalischen Bindung zwischen dem porösen AAO und dem mit einem Leiter beschichteten Substrat wurde eine dünne Zwischenschicht (in der Regel ca. 5 nm Ti) zwischen dem Al und der Leiterschicht eingeführt.[95],[102], [93], [103]. Yasui et al. setzen eine dünne Titanschicht (1.5 nm) zwischen Al- und Pt-Schichten, die zum einen als Haftvermittler diente und zum anderen sich in TiO_2 nach der Oxidation umwandelte, die sich später in 5 % wt H_3PO_4 entfernen ließ.[93] Oh and Thompson haben den Aluminiumfilm auf einem W(60 nm)/Ti(15 nm) beschichteten Silizium-Substrat anodisiert und somit eine innovative Methode zum selektiven Perforieren des Barriereoxids WO_3 gebildet direkt aus der unterliegenden Wolframschicht auf dem AAO-Porenboden entwickelt.[99],[100] Ihr Verfahren basiert auf der selektiven Auflösung der anodisierten Wolframoxids WO_3 in einer pH 7 Phosphatpufferlösung ohne dabei die AAO-Membran anzugreifen. Nach der selektiven Entfernung von WO_3 aus dem Porenboden konnten Ni oder Pt Nanodrähte mittels einer Elektrodeposition direkt in die AAO-Poren gewachsen werden, in denen die freigelegten Basismetallschicht als Kathode diente.[99],[100]

2.3.2 Herstellung einer porösen AAO-Membran auf einem ITO-Träger

Für die optoelektronischen Anwendungen (z.B. Hybrid-Solarzellen und photonische Bauteile) ist ein transparentes, leitfähiges Substrat erforderlich, um die Mehrzahl der einfallenden oder emittierten Strahlung zu übertragen und um als Kathode zu agieren. Hierfür werden im Allgemeinen die transparenten, leitfähige Oxidschichten bzw. ITO gesputtert auf einem Glassubstrat eingesetzt. ITO hat jedoch einen erheblichen Nachteil, da es nicht elektrochemisch inert

gegenüber der Anodisierungslösung ist.[95],[104],[105] Das erste Beispiel für die direkte Erzeugung einer AAO-Membran (2 μm dick) auf ITO-Substrat gelang Chu et al. durch die verbesserte physikalische Bindung zwischen AAO und ITO infolge des Sputterns der hochenergetischen Al-Atome auf ITO-Glas.[104] Allerdings wurden Funken und Gasentwicklung beobachtet, als die Anodisierung die Al/ITO-Grenzfläche erreichte. Wenn die Anodisierung die von den zahlreichen Autoren vorgeschriebene Dauer überschreitet, induziert die Beschädigung von ITO einen Anstieg des ITO Schichtwiderstands von mehreren tausend Ohm, die sich nachteilig auf die Leistung von nachfolgenden Bauteilen/Vorrichtungen auswirken könnte.[104],[105]

Foong et al. erhöhten die Haftung von AAO auf dem ITO-Substrat durch die Einführung einer Titanzwischen-schicht zwischen ITO und 200 nm dünnen Aluminiumfilm und erreichten somit eine erfolgreiche Herstellung stabiler, barrierefreier AAO-Membran direkt auf dem ITO-Substrat.[95] Ihre Methode involviert das Zusammenspiel zweier experimenteller Kernvariablen. Zum einen dient eine ultradünne Titanzwischen-schicht ($< 0.5 \text{ nm}$) als Haftvermittler zwischen ITO und Aluminium und schützt das säureempfindliche ITO vor der anodischen Zerstörung. Zum anderen wird die Anodisationsspannung für den Oxalsäure-Elektrolyten von 40 V (konventionell) auf 60 V erhöht, was zur Reduzierung von Defekten im Templat führt. Des Weiteren haben Foong et al. festgestellt, dass bei einer 2-10 nm dicken Titanschicht nach der Anodisierung eine dicke AAO-Sperrschicht vorliegt. Im Gegensatz hierzu wird bei einer ultradünnen Titanschicht eine dünne Sperrschicht erzeugt, die sich anschließend rückstandslos mit 5 wt % Phosphorsäure entfernen lässt und somit den Zugang zum leitfähigen ITO freigelegt wird (siehe Abbildung 2.12). Der Grund für den Unterschied zwischen dünner und dicker Titanschicht liegt darin, dass die dicke Titanschicht während der Anodisierung zu einem amorphen und isolierenden Titandioxid umgewandelt wird. Dies senkt das elektrische Feld stark herab, das für die weitere Reduzierung der Sperrschicht während der Anodisation erforderlich ist. Die AAO-Sperrschicht auf beiden Substraten hatte eine inverse U-Form mit den Hohlräumen, die als ein typisches Merkmal für die mit einem Leiter beschichteten Substrate gilt.[95]

Zusätzlich stellten Foong et al. einen Vergleich zwischen 50 nm amorpher Ti_2 -Schicht und 50 nm halbleitender Ti_2 -Schicht bestehend aus Anatas, die durch den Temperprozess der amorphen Ti_2 -Schicht bei 500 °C erhalten wurde, auf (siehe Abbildung 2.13). Nach der Anodisierung des Aluminiumfilms auf dem isolierenden Substrat mit einer amorphen TiO_2 -Zwischenschicht blieb eine dicke AAO-Sperrschicht, die sich nicht vollständig in 5 % wt H_3PO_4 entfernen ließ. Der Grund hierfür ist, wie es oben schon erwähnt wurde, die starke Reduzierung des elektrischen Feldes durch die isolierende TiO_2 -Zwischenschicht. Die Anodisierung des Aluminiumfilms auf einem halbleitenden Substrat hingegen ergab

Kapitel 2. Theorie

eine dünne, leicht lösende AAO-Sperrschicht. Die AAO-Sperrschichten in beiden Fällen wiesen eine U-Form statt einer inversen U-Form auf.[95]

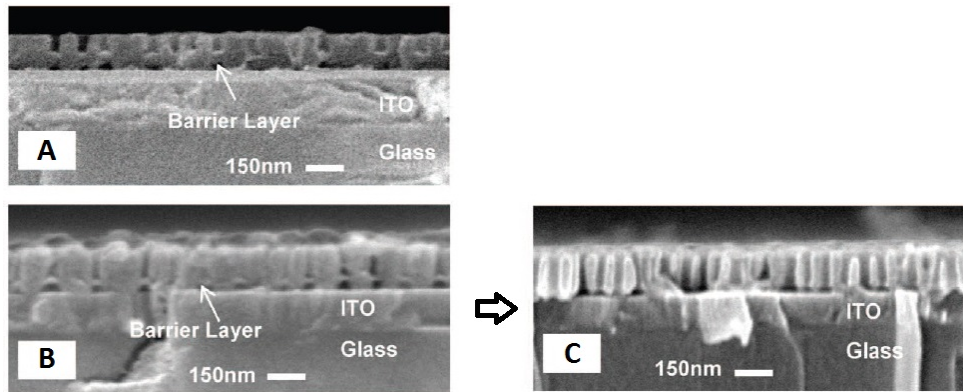


Abbildung 2.12: REM-Aufnahmen der AAO-Querprofile auf ITO nach dem Ätzprozess in Phosphorsäure. (a) AAO-Querschnitt mit ca. 60 nm Barriere-schicht bei 10 nm Ti-Zwischenschicht. (b) AAO-Querschnitt mit ca. 20 nm Bar-riereschicht bei 0.3 nm Ti-Zwischenschicht. (c) AAO-Querschnitt ohne Barrie-reschicht bei 0.3 nm Ti-Zwischenschicht nach zusätzlicher Behandlung in Phos-phorsäure.[95]

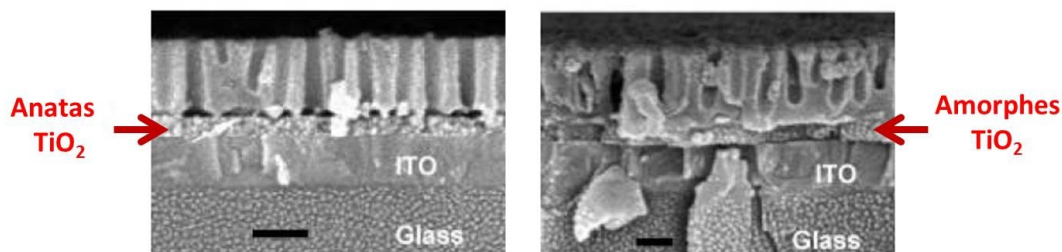


Abbildung 2.13: REM-Aufnahmen der AAO-Querprofile hergestellt auf halb-leitender (links) und amorpher (rechts) Titandioxid-Schicht. Die Maßstabsskala beträgt 150 nm.[95]

Das gleiche Phänomen beobachteten Liu et al. auf den Substraten mit einer 30 nm halbleitenden TiO_2 -Zwischenschicht im Vergleich mit den Trägern mit einer 5 nm dünnen Titanschicht (siehe Abbildung 2.14).[106] Die halbleitende TiO_2 -Zwischenschicht wurde durch das Tempern einer 30 nm dicken Titanschicht bei 400 °C erhalten. Die 200 nm dünne AAO-Membran gebildet auf einer 30 nm halbleitenden TiO_2 -Schicht wies eine U-förmige Sperrschicht auf, während eine inverse U-Form mit Hohlräumen für die AAO-Membran hergestellt auf einer 5

nm dünnen Titanschicht charakteristisch war. Diese Beobachtung begründeten Liu et al. mit einer Hypothese, dass der Mechanismus für die Hohlraumbildung unter der Barrierschicht wahrscheinlich auf die lokale Sauerstoffsättigung in der Ti-Schicht und Sauerstoffentwicklungsreaktionen beruht, wenn O^{2-} und/oder OH^- -Anionen durch das elektrische Feld in Richtung Anode gelenkt werden und in Kontakt mit der Elektrode kommen.[106]

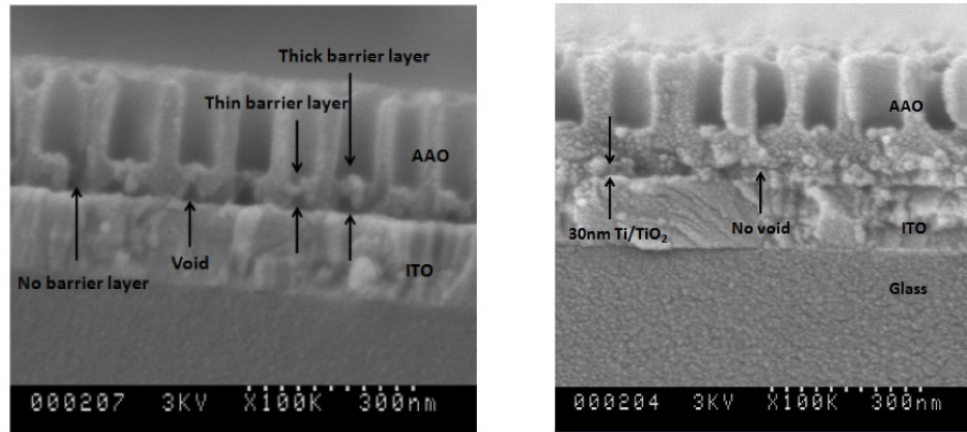


Abbildung 2.14: REM-Aufnahmen der AAO-Querprofile hergestellt auf 5 nm Ti-Zwischenschicht (links) und auf 30 nm Ti/TiO₂-Zwischenschicht (rechts). Links: inverse U-Form der Sperrschicht mit Hohlräumen, rechts: U-förmige Sperrschicht ohne Hohlräume.[106]

Um die Hypothese für den Mechanismus für die Hohlraumbildung zu stützen, wurde der Stromprofil aufgenommen während der Anodisation in fünf Phasen unterteilt (siehe Abbildung 2.15).[106]

In der ersten Phase ist der anfängliche Stromfluss hoch, da das nicht-oxidierte Aluminium den Strom gut leitet. Mit weiterem Verlauf der Oxidation fällt der Stromfluss jedoch rapide ab, da die Oberfläche des Aluminiums oxidiert und eine homogene barriereartige Oxidschicht sich ausbildet, so dass der elektrische Widerstand stark zunimmt. Die Stromdichte erreicht in der zweiten Phase ihr Minimum. Die Unebenheiten in der Oxidschicht führen dazu, dass die Feldlinien fokussiert werden und das Oxid aufgelöst und somit dünner wird. Der Widerstand nimmt ab, was zu einem Anstieg des Stromflusses führt. Die Oxidauflösung verstärkt sich und das Porenwachstum startet zufällig verteilt an der Oxidoberfläche der Vertiefungen. Die Kationen Al^{3+} und H^+ diffundieren in die Lösung in Richtung der Kathode und die Hydroxidionen und O^{2-} -Anionen migrieren in die Al/Al_2O_3 Grenzsicht, wo sie das Aluminium weiter oxidieren. In der dritten Phase stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Porenwachstum und der Bildung der Oxidschicht ein, d.h. die Reaktionen der Oxidbildung und -auflösung

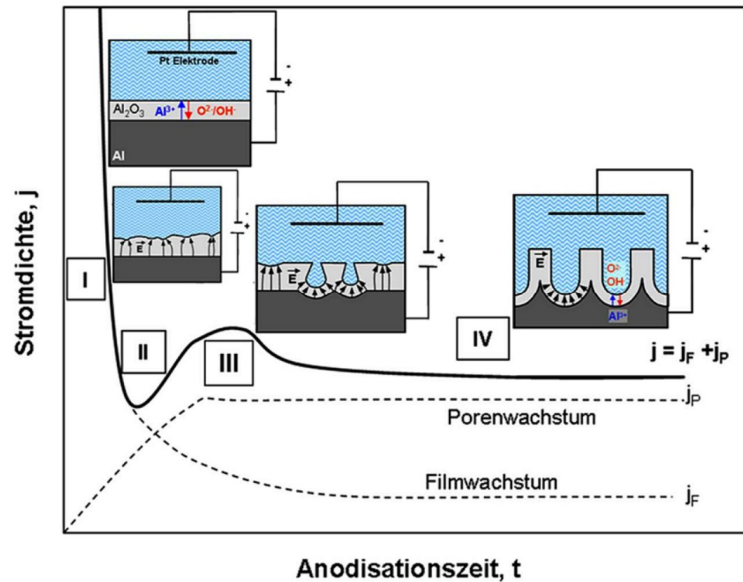
gleichen sich gegenseitig zunehmend aus. In dieser Phase geschieht die Selbstorganisation, d.h. es formen sich die Poren und die Porenabstände.

In der vierten Phase wandert die Grenzschrift $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ weiter, bis sie die untere Titanschicht erreicht hat und kein metallisches Aluminium mehr vorhanden ist. Der elektrische Widerstand steigt dadurch weiter an und der daraus resultierende anodische Strom geht in Richtung null. Ist das Aluminium verbraucht, verschwindet der metallische Spiegel und das Substrat wird transparent. Der Anodisationsprozess wird an dieser Stelle gestoppt, bevor die Stromkurve wieder zu steigen beginnt. Mit ansteigendem Strom tritt eine fortschreitende Zerstörung des Templaten ein. Diese Zerstörungsreaktion trifft zunächst auf die Ti- oder TiO_2 -Grenzschrift, welche das ITO vor dem Angriff der O^{2-} -Anionen schützt. Je nach Dicke der Titanschicht dauert es unterschiedlich lange, bis die O^{2-} -Anionen zum ITO durchdringen und dort oxidiert werden. Tritt eine Zerstörung der ITO-Schicht ein, ist dies an sich bildenden O_2 -Bläschen an der Grenzschrift Luft/Elektrolyt zu beobachten.

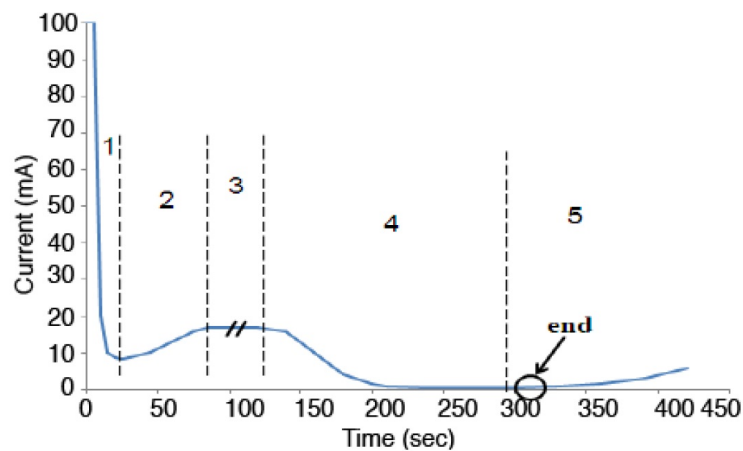
Die Titanschicht schützt den ITO-Untergrund während der Anodisation, indem Titan mit den O^{2-} und/oder OH^- -Anionen eine Reaktion eingeht und zu Titandioxid umgewandelt wird. Wenn eine dünne Ti-Zwischenschicht vorliegt, tritt neben der TiO_2 -Bildung auch die Hohlraumbildung unter der Barrierschicht auf, was für die inverse U-Form der Barrierschicht charakteristisch ist. Im Falle einer dicken Titanschicht (ab 30 nm) entstehen keine Hohlräume, da die dickere Ti-Schicht sich in eine isolierende, amorphe TiO_2 -Schicht transformiert, wodurch das elektrische Feld stark herabsetzt wird.[106],[95]

Der große Nachteil solcher isolierenden Zwischenschichten ist, dass nicht nur die Porenbildung unvollständig abläuft, sondern auch die nachfolgende Elektrodposition erschwert wird. Daher ist es wichtig, auf die Dicke der Titanschicht zu achten. Dies kann umgegangen werden, wenn die Ti-Schicht zu einer halbleitenden TiO_2 -Schicht durch den Temperprozess bei 400 °C[106] oder 500 °C[95] vor dem Aufdampfen der Al-Schicht oxidiert wird. Die halbleitende TiO_2 -Schicht behält ihre elektrische Leitfähigkeit während der Al-Anodisation bei und nimmt zusätzlich Sauerstoff-Anionen auf. Auch hier weist die Barrierschicht keine Hohlräume auf.[106],[95]

Die rückstandslose Entfernung der übriggebliebenen TiO_2 -Schicht erreichten Liu et. al. durch das reaktive Ionen-Ätz-Verfahren. Barrierefreie AAO-Template mit Schichtdicken im Bereich von 200 bis 1000 nm auf einem ITO-Substrat wurden erfolgreich hergestellt und mit den CdS-Nanodrähten gleichmäßig gefüllt.[106] Eine weitere Möglichkeit, barrierefreie AAO-Template auf ITO anzufertigen, bieten Musselman et al. durch das Einführen einer zusätzlichen 5-50 nm Wolfram-Zwischenschicht zwischen 100-700 nm Al und 5 nm Ti/ITO.[101] Wolfram wurde ausgewählt, weil es viel langsamer als Aluminium oxidiert, so



(a) Allgemeine AAO-Anodisation [107]



(b) Anodisation eines Al(200 nm)/Ti(5nm)/ITO-Systems[106]

Abbildung 2.15: Schematischer Stromverlauf der anodischen Aluminiumoxidation unterteilt in 4 bzw. 5 Phasen. Die Gesamtstromdichte j resultiert sich dabei aus einer durch das Filmwachstum und einer durch das Porenwachstum bestimmten Stromdichte j_F und j_P .

dass die Poren ihre Bildung abschließen können. Durch den Schutz der Wolframschicht ist es möglich, AAO-Template auf diversen leitfähigen Substraten herzustellen.[101]

2.3.3 AAO-Templat-basierte Synthesemethode für Halbleiternanodrähte

Die templat-basierte Synthesemethode setzt das Templat als ein Gerüst für das Nanodrahtwachstum ein, indem die AAO-Poren mit den Vorläuferverbindungen des gewünschten Materials gefüllt werden. Die resultierenden Nanodrähte können nach der Synthese vom Templat separiert werden. Im Vergleich zu den anderen Abscheidungsverfahren wie CVD (chemical vapor deposition), ALD (atomic layer Deposition), PVD (physical vapor deposition) stellt die elektrochemische Abscheidung in die poröse AAO-Template eine einfache und kostengünstige Methode dar und kann ohne großen Equipmentaufwand durchgeführt werden. Verschiedene 1D Single-Komponente-Metallnanodrähte (z.B. Au[108],[109], Ag[109], Pt[108], Ni[108], Pb/Cu[110]) wurden nach dieser Methode erfolgreich hergestellt. Der Nachteil dieser Methode ist jedoch die Schwierigkeit single-kristalline Nanodrähte zu erhalten.

Im Prinzip kann die gleiche Präparation wie für die Abscheidung von Metallen angewendet werden. Als erster Schritt wird eine Seite der AAO-Membran mit einer dünnen Ag Schicht beschichtet, die als Arbeitselektrode während der Abscheidung von den gewünschten Materialien fungiert. Anschließend wird eine zusätzliche dünne Schicht aus Ag (oder Nickel) elektrochemisch in die AAO-Poren abgeschieden. Dieser Prozess ebnet den nagelförmigen Porenboden ein und bewirkt somit, dass das Nanodrahtwachstum zum Beginn der elektrochemischen Abscheidung gleichmäßig startet.[111] Das resultierende Nanodraht/AAO-Verbund wird anschließend in die HNO_3 Lösung zur Entfernung von der Ag Arbeitselektrode und der zusätzlichen Opferschicht (Ag oder Ni) eingetaucht. Die Nanodrähte können aus dem AAO-Verbund extrahiert werden, indem das AAO-Templat im geeigneten AAO-Ätzmittel (typischerweise KOH oder H_3PO_4) gelöst wird. Die Wahl des Ätzmittels hängt von dem abgeschiedenen Material ab, um den Angriff der Ätzlösung auf das Nanodrahtmaterial zu vermeiden. Der Durchmesser der resultierenden Nanodrähte wird durch die Porengröße des AAO-Templaten definiert, während ihre Länge zu der Gesamtladung passiert während der elektrochemischen Abscheidung proportional ist.

Die elektrochemische Abscheidung von Zwei-Komponenten-Metall- Nanodrähten, CdSe Nanodrähten bzw. Nanostäbchen, in die AAO- Membran auf einem ITO- Substrat gelang nur wenigen Arbeitsgruppen. Die folgende Abbildung 2.16 zeigt schematisch eine Syntheseroute der CdSe Nanodrähten mittels

einer AAO-Membran von Schierhorn et al.[94] Als erster Schritt wurden die ITO-beschichteten Glasoberflächen mit einem 30 nm TiO_2 -Schutzschicht mittels Elektronenstrahlverdampfen beschichtet. Anschließend wurde die Probe bei 500 °C für 1 Stunde getempert, wodurch eine Umkristallisierung zur halbleitenden Anatas-Struktur stattfand (siehe Kapitel 2.3.2).[95] Als zweiter Schritt wurde eine Al-Schicht mit einer Dicke von 300 nm bis zu 800 nm ebenfalls mittels Elektronenstrahlverdampfen auf die TiO_2 -ITO- Glassubstrate aufgebracht und im dritten Schritt in 0.3 M Oxalsäure bei 40 V und 2 °C zu einer porösen Membran anodisiert. Die nachfolgende Nachbehandlung in 5% Phosphorsäure für 65 min diente zur Entfernung der Sperrschicht und zur Porenerweiterung. Nach der Freilegung der Poren wurden CdSe Nanostäbchen elektrochemisch aus einer Lösung bestehend aus 0.7 mM SeO_2 , 0.3 M CdSO_4 , H_2SO_4 und 0.25% v/v Triton X gewachsen. Die Zugabe vom nichtionischen Tensid Triton X diente dazu, die vollständige Infiltration der Elektrolytlösung in die Nanokanäle sicherzustellen. Nach der Elektrodeposition wurde die AAO-Membran in 0.1 M NaOH entfernt. Die entsprechenden REM-Aufnahmen werden in der Abbildung 2.17 präsentiert.

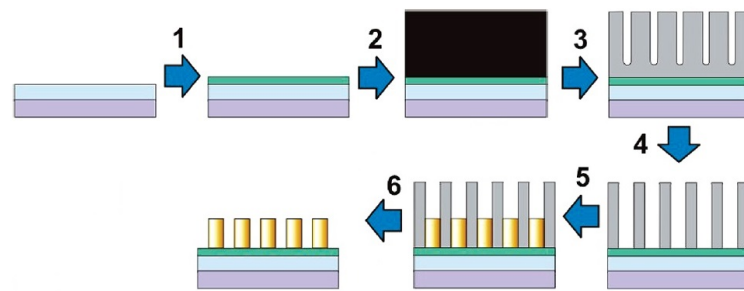


Abbildung 2.16: Herstellung der CdSe Nanostäbchen auf einem ITO-beschichteten Glas nach Schierhorn. (1) TiO_2 -Beschichtung und anschließender Tempersschritt der ITO-Glassubstrate, (2) Al-Beschichtung der TiO_2 -ITO-Glassubstrate, (3) Anodisation von Al-Schicht in die poröse AAO-Membran, (4) Porenerweiterung + Entfernung der Barrierschicht, (5) CdSe-Elektrodeposition, (6) Entfernung der AAO-Membran.[94]

2.3.4 AAO-Templat-unterstützte Synthese von vertikal gerichteten Kohlenstoffnanoröhren

Die poröse AAO-Membran mit ihrer selbst-angeordneten Regularität und Gleichmäßigkeit eignet sich hervorragend als ein Templat für die Herstellung von vertikal gerichteten CNTs. Das bekannteste und häufig eingesetzte Verfahren lautet in diesem Fall die katalytische Chemische Gasphasenabscheidung (englisch chemical vapor deposition, CVD). Hierbei wird die katalytische Zersetzung von

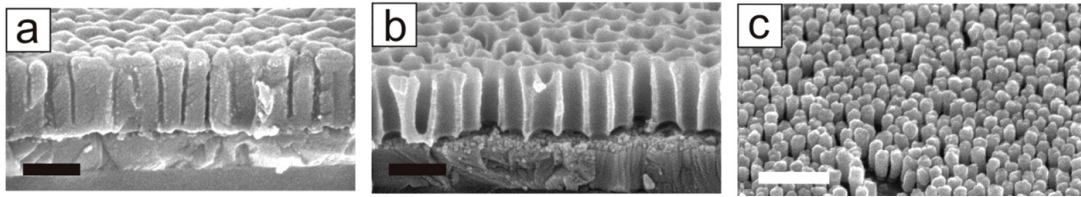


Abbildung 2.17: REM-Aufnahmen der porösen AAO-Membran auf ITO vor (a) und nach (b) dem Ätzschritt in 5 wt % H₃PO₄ und daraus gewachsenen CdSe Nanostäbchen mit einer Durchschnittslänge von 240 ± 45 nm (c) nach Schierhorn. Die Maßstabsskala beträgt 500 nm.[94]

gasförmigen Kohlenstoffvorläufern an nanostrukturierten Übergangsmetallkatalysatoren (typischerweise Eisen, Nickel, Kobalt) platziert auf der Oberfläche eines Substrats verstanden, bei der Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffnanoröhren aus dem Katalysatorkorn ausgeschieden werden kann.[112]

Bevor in diesem Kapitel weiter mit der katalytischen CVD-Synthese von CNTs in einer AAO-Membran fortgeführt wird, werden zunächst generelle Aspekte des CVD-Verfahrens unter dem Einsatz eines AAO-Templaten kurz angesprochen. Eine wichtige Herausforderung in der CVD-Synthese der Materialien in den AAO-Poren involviert das Erreichen einer gleichmäßigen Materialabscheidung auf der ganzen Oberfläche der Porenwände. Eine schnelle Rate der Abscheidung kann die Blockade der Poren hervorrufen, bevor das mit dem Precursor gefüllte Gas in die Poren eindringt.[113] Die gleichmäßige Abscheidung des Kohlenstoffs gelang zum ersten Mal Kyotani et al. durch die thermische Zersetzung von Propylen bei 800 °C.[114] Pyrolytische Kohlenstoffabscheidung aus Propylen ergab Kohlenstoffröhren innerhalb der AAO-Poren, in denen die Wanddicke der Kohlenstoffröhren eine Abhängigkeit von der Abscheidungsdauer zeigte. Die Kohlenstoffröhren erhalten mit dieser Methode wiesen eine niedrige kristalline Qualität auf. In einer anderen Studie wendeten Chu et. al. die pyrolytische Kohlenstoffabscheidungsmethode für die Präparation der Kohlenstoffnanoröhren an, in der die poröse AAO-Membran entweder dem Ethylen- oder Pyrengasfluss bei 900 °C für 10 min ausgesetzt wurde.[115] Sie zeigten, dass die erforderliche Temperatur für CVD auf 500 °C gesenkt werden konnte, wenn die Oberfläche von AAO-Porenwänden mit Nickelkatalysatorpartikeln dekoriert war.[115] Abgesehen von der Erniedrigung der CVD-Temperatur wurde festgestellt, dass die metallischen Katalysatoren die kristalline Qualität von resultierenden Kohlenstoffnanostrukturen deutlich verbesserten. Mehrwändige Kohlenstoffnanoröhren eingebettet in einer porösen AAO-Membran wurden ebenfalls mittels CVD-Verfahren hergestellt, bei dem ein gasförmiger Precursor, Acetylen, bei einem Temperaturbereich zwischen 550 bis 650 °C in Anwesenheit von

den elektrochemisch abgeschiedenen Kobaltkatalysatoren umgewandelt wurde (siehe Abbildung 2.18).[98],[116],[117],[41],[118] In der Tabelle 2.3 sind einige Substratbeispiele für das CNT-Wachstum aus den AAO-Poren wiedergegeben. Die geordneten CNT Arrays werden z.b. entweder als Feldemitter[41] oder als Elektroden für Superkondensatoren[42] eingesetzt.

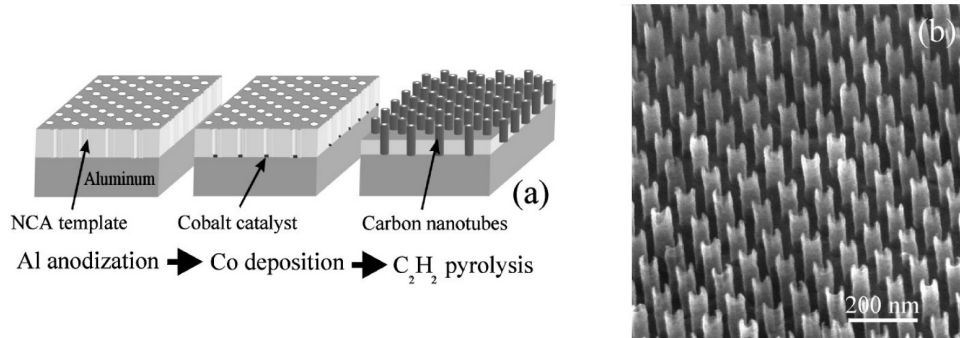


Abbildung 2.18: (a) Schematischer Herstellungsprozess von CNTs aus dem AAO-Templat. NCA = nanochannel alumina. (b) REM-Aufnahme der geordneten CNT Arrays hergestellt nach der Methode gezeigt in (a).[116]

Substrat	AAO-Schichtdicke [nm]	Katalysator	Abscheidung des Katalysators	Ref.
Si/Ti/Au	1200	Ni-Nanodrähte	elektrochemisch	[43]
Si/Co	500	dünner Co-Film unterhalb der AAO-Membran	aufgedampft	[119]
Si/Nb	300	Co-Partikel	elektrochemisch	[44]
n^+ -Si	500	Co-Partikel	elektrochemisch	[45]

Tabelle 2.3: Substratbeispiele für die CNT-Synthese aus den AAO-Poren.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Angaben

3.1.1 Geräte für die Synthese

Elektrochemische Abscheidung

- Potentiostat: HEKA Potentiostat/Galvanostat PG 310
- Steuerungssoftware: PotMaster, Version 2.32
- ITO/Glas-Substrate: Aluminiumsilicatglas 20 mm x 20 mm, ITO-Beschichtung ($20 \pm 5 \text{ Ohm/sq.}$), PGO GmbH

Synthese von MWCNTs

- CVD-Rohröfen: Carbolite GmbH
- CVD-Massenflusskontroller: MKS Instr. Deutschland GmbH

3.1.2 Geräte für die Charakterisierung

Rasterkraftmikroskopie

- AFM-Gerät: NanoWizard II der Firma JPK Instruments
- Optisches System: JPK TOPViewOpticsTM
- Steuerungssoftware: SPM Control Software v.3
- Bildbearbeitungssoftware: SPM Image Processing v.3

Rasterelektronenmikroskopie

- FEI FEG Quanta 3D

Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie

- Individueller Aufbau unter Verwendung eines Ar⁺-Ionen Lasers und eines Acton SP2500 Spektrographen

3.1.3 Chemikalienliste

Die folgende Tabelle 3.1 listet nur die Chemikalien auf, bei denen es auf die Reinheit besonders geachtet werden soll.

Name	Kurzform	Reinheit in %	Lieferant
Cadmiumoxid	CdO	99.99	Aldrich
Selen	Se	99.999	Aldrich
Indiumtriiodid	InI ₃	99.999	Alfa Aesar
Tri(diethylamino)- phosphin	(Et ₂ N) ₃ P	97	Alfa Aesar
Tri- <i>n</i> - octylphosphinoxid	TOPO	98	Merck
Tri- <i>n</i> -octylphosphin	TOP	99	ABCR
Oktansäure	OCA	99	Aldrich
Bismuttrichlorid	BiCl ₃	99.99	Acros
Eisen(II)sulfat	Fe(II)SO ₄	99.999	Aldrich

Tabelle 3.1: Chemikalienliste.

3.2 Elektrochemische Metallabscheidung auf einem ITO-Träger

3.2.1 Bismut

Vor der Bismutabscheidung wurden die 0.145 mm dünnen ITO-Substrate in Aceton, Isopropanol und deionisiertem Wasser nacheinander für 15 Minuten in einem Ultraschallbad gereinigt. Um den elektrischen Widerstand und die Sensibilisierung gegen die Säuren zu reduzieren wurden die Träger anschließend in einem Quarzrohr bei 250 °C für 30 Minuten unter Argonatmosphäre getempert. Nach dem Temperprozess wurde ein Kupferband mit einem elektrisch leitfähigen Kleber zur einfachen Kontaktierung der leicht zerbrechlichen ITO-Substrate auf der ITO-Oberfläche aufgeklebt, der nachfolgend mit einem Schutzlack übergestrichen wurde.

Zur Herstellung der sauren Elektrolytlösung wurden 79.0 mg BiCl_3 (1.00 mM) als Metalllieferant, 932 mg KCl (50.0 mM) zur Erhöhung der Ionenwanderung und 20 mL konz. 37 % HCl (1.00 M) in 250 mL ultra-reinem Wasser gelöst.[28] Zur Bi-Abscheidung in die AAO-Poren wurde zusätzlich 2 % wt Polyvinylpyrrolidon (PVP) als Netzmittel zum Elektrolyten hinzugefügt. Die Elektrolytlösung wurde anschließend in eine Teflonzelle eingefüllt. Die elektrochemische Abscheidung sollte unter Sauerstoffausschluss stattfinden, da Sauerstoff sehr leicht reduziert wird, dadurch den Strom erhöht und zusätzlich mit erzeugten Zwischenstufen reagieren kann. Um eine inerte Atmosphäre in der Zelle zu gewährleisten, wurde 20 min lang ein leichter Stickstoffstrom in die Elektrolytlösung eingeleitet und somit der Sauerstoff ausgetrieben. Die Bismutabscheidung wurde in einer Dreielektrodenkanordnung mittels eines Potentiostaten ausgeführt. Hierbei fungierten das ITO-Substrat als Arbeitselektrode, die gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode und die Platinelektrode als Gegenelektrode. Die Referenzelektrode wurde nahe der Arbeitselektrode positioniert. Mit der Software Potmaster wurde die gewünschte Spannung angelegt. Die Bismutpartikel wurden zum einen mittels einer potentiostatischen Doppelpulsmethode und zum anderen mittels einer einfachen Pulsmethode abgeschieden. Der schematische Aufbau der Bismutabscheidung ist in der Abbildung 3.1 dargestellt. Nach der Abscheidung wurde die Probe mit ultra-reinem Wasser gewaschen.

Parameter für die Doppelpulsmethode: E_{Nucl} = von 600 bis 400 mV vs. SCE; t_{Nucl} = 20 ms; E_{Gr} = 210 mV vs. SCE; t_{Gr} = von 250 ms bis 2 s.

Parameter für die einfache Pulsmethode: E_{On} = von 600 bis 400 mV vs. SCE;

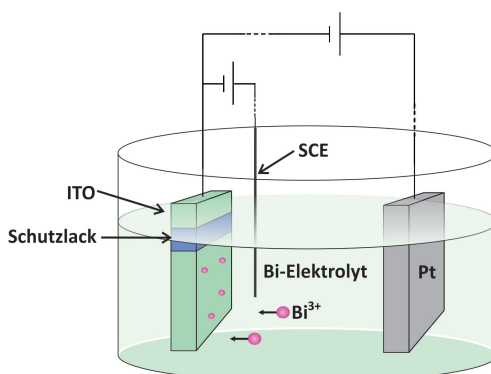


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer Bismutabscheidung.

3.2.2 Eisen

Die Eisenabscheidung auf den ITO-Substraten erfolgte analog zu der Bismutabscheidung ebenfalls mittels eines Potentiostaten, allerdings in einem galvanostatischen Modus. Zur Herstellung des sauren Elektrolyten ($\text{pH} = 3$) wurden 608 mg FeSO_4 (40.0 mM), 202 mg (30.0 mM) Borsäure und 5.00 mg (0.30 mM) Ascorbinsäure zur Stabilisierung der Eisenionen in 100 mL ultrareinem Wasser gelöst.[120]

Parameter für die galvanostatische, reverse Pulsabscheidung: $I_{\text{cath}} = -500 \mu\text{A}$ und -5 A ; $I_{\text{anod}} = +100 \mu\text{A}$ und $+1 \text{ A}$

3.3 SLS-Synthese der Halbleiter-Nanodrähten

Die CdSe und InP Nanodrähte wurden aus den elektrochemisch erzeugten Bismutkatalysatoren nach der SLS-Wachstumsmethode synthetisiert.[18],[28],[121],[122],[79],[71]

3.3.1 CdSe Nanodrähte

Vor der CdSe Nanodrahtsynthese wurden Konzentrate aus Cadmium- und Selen-Vorläuferverbindungen frisch zubereitet. Eine 2 M TOPSe Konzentratlösung wurde erhalten, indem Selen im Trioctylphosphin (TOP) unter den luftfreien Bedingungen gelöst wurde. Zur Herstellung der Cadmium-Vorläuferverbindung wurden 0.0025 M CdO und 1.5 mL Octansäure (OCA) in einen 50 mL Dreihalskolben transferiert, der dreimal unter dem Vakuum entgast und mit Stickstoff wieder befüllt wurde. Anschließend erfolgte die Zugabe von 3.5 mL TOP und die Lösung wurde bis zu 250°C erhitzt. Die Lösung wurde klar und farblos bei der Bildung eines $\text{Cd}(\text{OCA})_2$ -Komplexes. Die Lösung mit dem Cd-Precursor wurde

auf die Raumtemperatur abgekühlt und für die weitere Verwendung im Glovebox aufbewahrt. Nach den Zubereitungen von den Precursor-Konzentratlösungen wurden 4 g Trioctylphosphinoxid (TOPO) in einen Vierhalskolben überführt und im Laufe einer Stunde bei 100 °C evakuiert. Anschließend wurde TOPO mit Stickstoff wieder befüllt und bis zur erforderlichen Wachstumstemperatur von 220 °C bis 270 °C bezogen auf die jeweilige Größe von Bi NPs erhitzt. Bei der entsprechenden Reaktionstemperatur wurden zunächst 200 μL der 0.5 M $\text{Cd}(\text{OCA})_2$ -Lösung gelagert im Glovebox in die heiße TOPO-Lösung eingespritzt. Im Anschluss wurde das mit den elektrochemisch abgeschiedenen Bismutkatalysatoren bedeckte ITO-Substrat mittels einen selbst-entworfen Teflonhalter in die heiße TOPO-Lösung eingetaucht. Unmittelbar danach folgte die Injektion von 50 μL 2 M TOPSe-Lösung, so dass das Verhältnis von Cd/Se 1:1 gehalten wurde. Nach 2 min Reaktionszeit wurde das Substrat aus der Lösung herausgeholt und mit Toluol zur Entfernung von TOPO und anderen Nebenprodukten wie CdSe Nanopartikel abgespült.

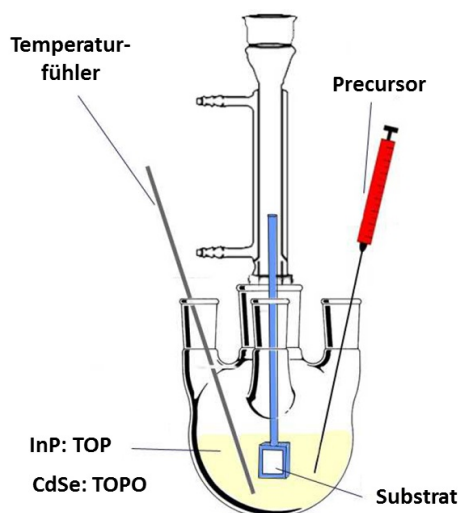


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer Nanodrahtsynthese.

3.3.2 InP Nanodrähte

Zur Darstellung von InP-Nanodrähten wurden 10 mL Trioctylphosphin (TOP) in einem 50 mL Vierhalskolben langsam auf 285 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das mit Bismut beschichtete Substrat in das heiße TOP-Lösung eingetaucht und nach wenigen Sekunden Schmelzzeit der Bismutpartikel die Precursormenge langsam eingespritzt. Zur Herstellung des Precursors wurden 248 mg Indiumtriiodid mit 2 mL Oleylamin und 557 μL

Tri(diethylamino)phosphin unter Schutzgasatmosphäre versetzt. Nach vorgegebener Reaktionszeit von 3 min wurde das Reaktionsgemisch auf 80 °C heruntergekühlt, das Templat aus der Lösung herausgezogen und mit Toluol gewaschen. In der Abbildung 3.2 ist schematisch der Syntheseaufbau dargestellt.

3.4 Herstellung einer porösen AAO-Schicht auf dem ITO-Träger

Poröses Aluminiumoxid ist eines der meistgenutzten Templatmaterialien und weist selbstgeordnete Poren-Domänen auf. Durch eine geeignete Wahl der Oxidationsbedingungen können Porengröße sowie Porenabstände eingestellt werden. Aufgrund dieser Vorstrukturierung der Templatoberfläche ist es möglich Katalysatorpartikel einheitlicher Größe herzustellen und so ein ausgerichtetes, vertikales Wachstum von Nanodrähten zu gewährleisten.

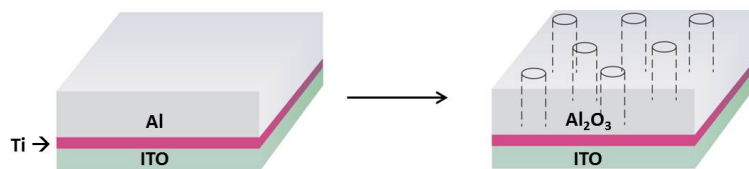
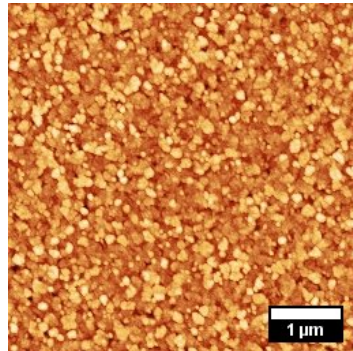


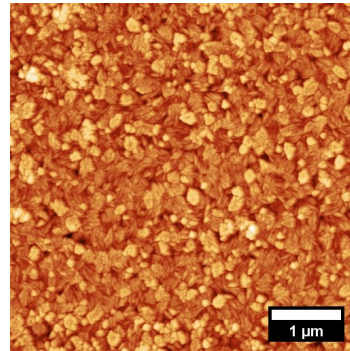
Abbildung 3.3: Ziel: Herstellung einer porösen AAO-Schicht auf ITO.

3.4.1 Substratvorbehandlung

Die kommerziell erhältlichen 0.7 mm dicken, ITO-beschichteten Glas-Substrate von der Firma Präzisions Glas und Optik GmbH wiesen unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten auf. Die ITO-Substrate aus der ersten Lieferung hatten einen R_{RMS} -Wert von 3.8 nm, der R_{RMS} -Wert aus der zweiten Lieferung betrug 7.2 nm. Die ITO-Schicht wurde während der Aluminiumoxidation durch eine dünne Titanschicht geschützt, die zusätzlich auch als eine Haftschicht zwischen ITO und Aluminium fungierte. Da eine 2 nm dünne Titanschicht für die ITO-Substrate mit dem R_{RMS} -Wert von 7.6 nm nicht ausreichend war, wurde eine 10 nm Titanschicht als Schutzschicht eingesetzt, die vor der Aluminiumbedampfung zwei Stunden auf 400 °C und anschließend zwei Stunden auf 500 °C erhitzt wurde, um ein kristallines Titanoxid zu erhalten. Nach dem Tempern wurde eine 200 nm Aluminiumschicht im Hochvakuum (10^{-6} mbar) auf die ITO/ Ti_xO_y -Substrate aufgedampft.

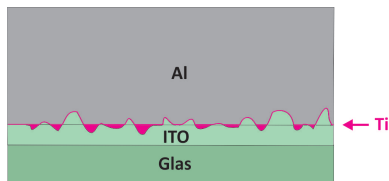


(a) erste Lieferung R_{RMS} -Wert von 3.8 nm

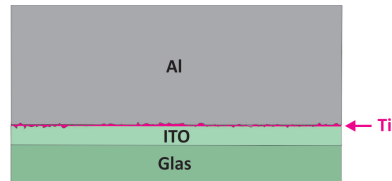


(b) zweite Lieferung R_{RMS} -Wert von 7.6 nm

Abbildung 3.4: ITO Rauigkeit.

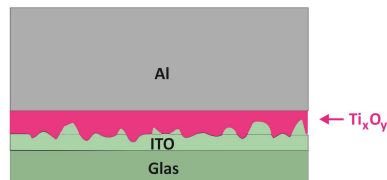


(a) Rauhe ITO-Oberfläche

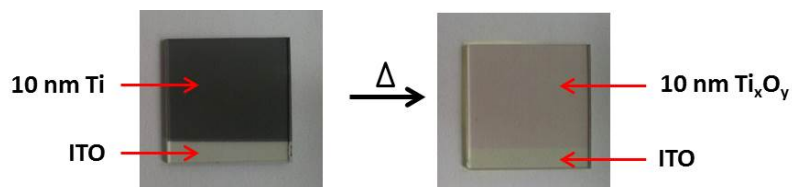


(b) Glatte ITO-Oberfläche

Abbildung 3.5: Einfluss der ITO-Rauigkeit auf die 2 nm Titanzwischenschicht.



(a) Rauhe ITO-Oberfläche



(b) Umwandlung der Ti-Schicht in eine transparente Ti_xO_y -Schicht

Abbildung 3.6: Einfluss der ITO-Rauigkeit auf die 10 nm Titanzwischenschicht.

3.4.2 Die milde anodische Aluminiumoxidation

Für die Bildung hochgeordneter poröser AAO-Template wird die milde anodische Oxidation (Anodisation) in sauren Elektrolyten wie Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure oder ihren Gemischen durchgeführt. Jeder Elektrolyt hat sein eigenes Prozessfenster. Dies bedeutet die Tatsache, dass durch die Spannung die mittlere Porengröße D_p und der mittlere Porenabstand D_{int} festgelegt werden und nur innerhalb bestimmter Spannungsfenster geordnete Porensysteme erhalten werden. Bei der Verwendung von 0.3 M Schwefelsäure bei 25 Volt wird ein geordnetes Porenwachstum mit einem Porenabstand von $D_{int} = 65$ nm erhalten, bei 0.3 M Oxalsäure bei 40 Volt $D_{int} = 103$ nm und bei 0.3 M Phosphorsäure bei 195 Volt $D_{int} = 500$ nm.[36]

In der vorliegenden Arbeit wurde die 0.3 M Oxalsäure für die Anodization von 200 nm dicken Aluminium auf einem ITO-Träger verwendet. Die dünne Aluminiumschicht und der säureempfindlicher ITO-Untergrund schließen den Einsatz der Phosphorsäure aus, da eine sehr hohe Spannung das AAO-Templat sofort zerstören würde. Die Oxalsäure ($pK_{s1} = 1.23$, $pK_{s2} = 4.19$) ist im Gegensatz zur Schwefelsäure ($pK_{s1} = -3$, $pK_{s2} = 1.9$) eine mildere Säure, so dass die Gefahr der reizenden Wirkung der Schwefelsäure vermieden werden kann. Der geeignete Temperaturbereich der Reaktion liegt bei 2 °C. Höhere Temperaturen führen zur massiven Entstehung des Sauerstoffs resultierend durch die Wasserelektrolyse, so dass das Aluminium zerstört wird, bevor es oxidiert wird. Niedrigere Werte bringen hingegen die Anodisation zum Erliegen und rufen das Einfrieren des Elektrolyten hervor.

Vor der anodischen Aluminiumoxidation wurde zunächst die freie ITO-Fläche auf dem mit Aluminium beschichteten ITO-Substrat großflächig mit einem Kupferband bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kleber kontaktiert. Als zweiter Schritt wurde eine wasserunlösliche Lackschicht als Schutzschicht direkt auf das Aluminium und auf dem Kupferband aufgetragen. Die Lackschicht unterdrückt zum einen die Oxidation an der Luft/Elektrolyt-Phasengrenze (siehe die Abbildung 3.7) und zum anderen verhindert sie die Bildung von Kondenswasser am Kupferband.

Bei der Anodisation wurden die $Al/Ti_xO_y/ITO$ -Substrate gegenüber einer Platin-Arbeits Elektrode bei 60 V in 0.3 M Oxalsäure bei 2 °C oxidiert. Der schematische Aufbau ist in der Abbildung 3.8 veranschaulicht.

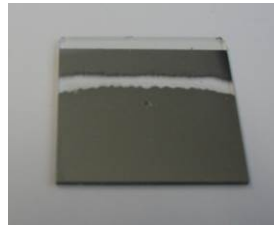


Abbildung 3.7: Rapide Aluminiumoxidation bevorzugt an der Luft/Elektrolyt-Phasengrenze, die zur Zerstörung der ITO-Unterschicht und somit zum Kontaktverlust führt. Der Rest des Aluminiums bleibt unoxidiert.

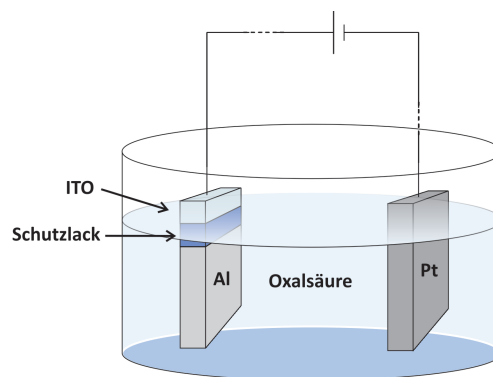


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau der Apparatur für die anodische Aluminiumoxidation.

Zur rechtzeitigen Unterbrechung der Aluminiumoxidation, um die Zerstörung der unter dem Aluminium liegenden Titanoxid- und ITO-Unterschichten zu verhindern, und zur Überprüfung, ob sich tatsächlich Poren gebildet haben, wurden die Strom-Zeit-Kurven während der Oxidation verfolgt. Die Interpretation des Stromverlaufes mit den zugehörigen Schritten während der Aluminiumoxidation veranschaulicht die Abbildung 2.15. In der Abbildung 3.9 sind die repräsentative Strom-Zeit-Kurven für die Aluminiumoxidation dargestellt, die bei verschiedenen Spannungen 50, 60 und 70 V aufgenommen wurden. Alle drei Verläufe weisen ein Maximum auf, das der dritten Phase laut Abbildung 2.15 entspricht und der wichtigste Indikator für die Entstehung der Poren ist. Je höher die angelegte Spannung ist, umso früher kommt das Maximum. Unmittelbar nach Abklingen des Maximums wurde die Anodization unterbrochen.

Das Ergebnis der Anodisierung bei den unterschiedlichen Spannungen wird in der Abbildung 3.10 präsentiert. Die REM-Aufnahmen zeigen ein typisches, poröses AAO-Templat. Aus den Histogrammen aus der Abbildung 3.11 wird ersichtlich, dass der Porendurchmesser mit der Zunahme der Anodisierungsspannung kaum zunimmt.

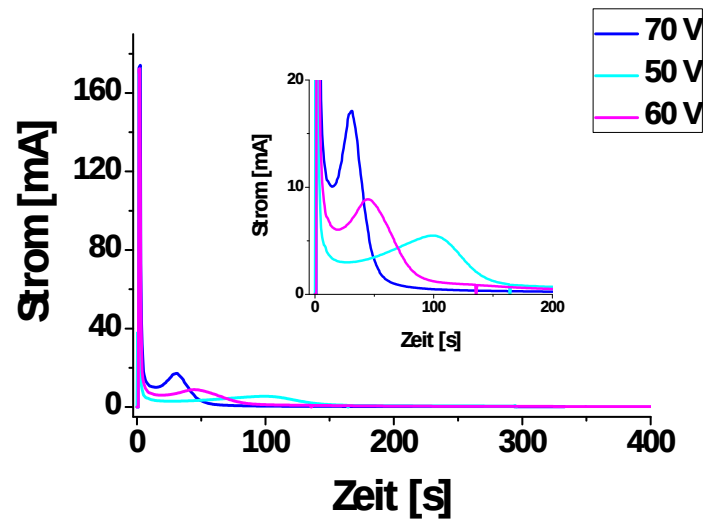


Abbildung 3.9: Strom-Zeit-Kurven der anodischen Aluminiumoxidation bei den verschiedenen angelegten Spannungen 50, 60 und 70 V.

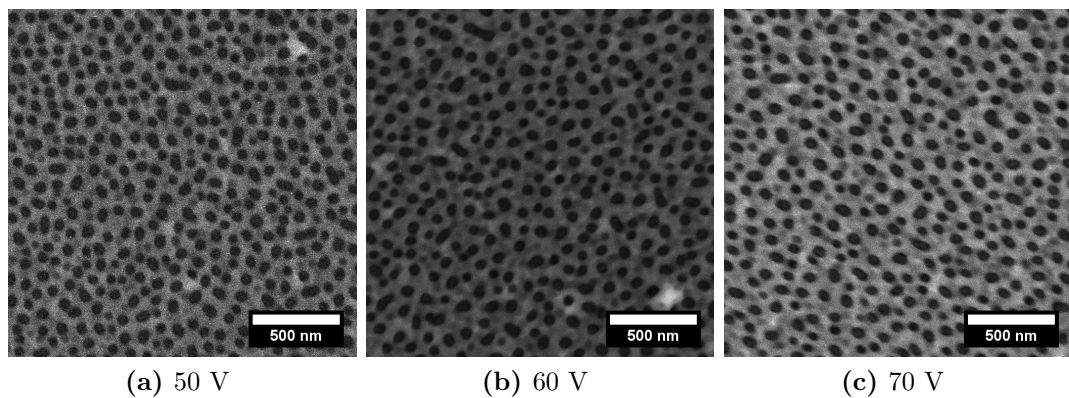


Abbildung 3.10: AAO-Templatherstellung bei unterschiedlichen Spannungen.

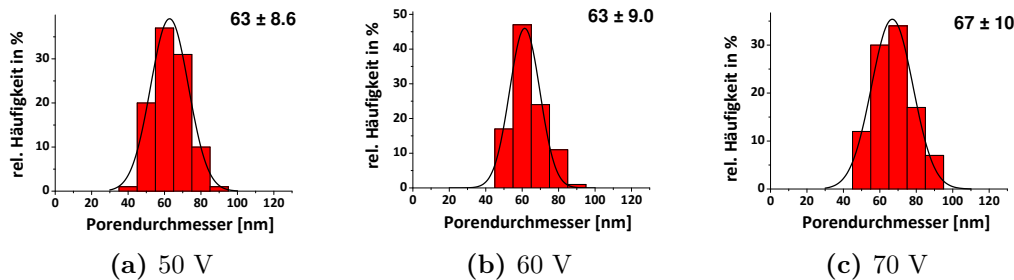


Abbildung 3.11: AAO-Templatherstellung bei unterschiedlichen Spannungen. Histogramme von AAO-Durchmesser.

3.4.3 Porenerweiterung und Entfernung der Barrierschicht

Nach dem milden Anodisationsprozess bleibt eine Al_2O_3 Barrierschicht zwischen dem Porenboden und der Titanschicht übrig, die einen elektrischen Kontakt zum ITO verhindert. Um Partikel elektrochemisch in die AAO-Poren abzuscheiden, ist es daher notwendig diese Sperrschicht zu entfernen. Ist die anodische Oxidation bis zum Titan vorgedrungen und hat Titan zum amorphen, elektrisch nicht leitfähigen Titanoxid oxidiert, so zählt das Titandioxid auch zu einer Barrierschicht und muss ebenfalls entfernt werden. In der Abbildung 3.12 ist der bekannteste Prozess des chemische Ätzens mit 5 %iger Phosphorsäure schematisch dargestellt. Alternativ kann die Barrierschicht über einen RIE (Reactive Ion Etching, Reaktive-Ionen-Ätzen)-Prozess abgetragen werden. Die 5 % Phosphorsäure löst nicht nur die Barrierschicht aus Aluminiumoxidschicht, sondern auch die dünne amorphe Titanoxidschicht bis 2 nm und führt zusätzlich zu einer Porenerweiterung.

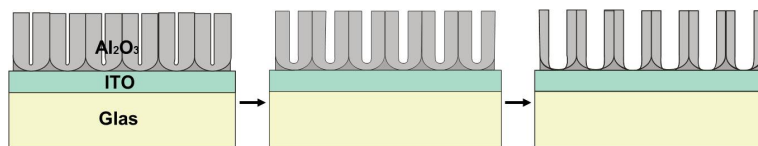


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Entfernens der Barrierschicht mittels Ätzprozesses mit 5 %iger H_3PO_4 .

Die Abbildung 3.13 veranschaulicht die zeitliche Abhängigkeit der Porenerweiterung nach 15, 30, 45 und 90 min des chemischen Ätzens mit der Phosphorsäure. Nach 15 min sind kaum Poren zu erkennen. Mit der Zeit nimmt der Durchmesser der Poren stetig zu. Erst nach 45 min ist ein poröses AAO-Templat einsatzfähig.

In Abbildung 3.14 sind REM Aufnahmen von porösem Aluminiumoxid nach 45 min, 60 min und 90 min nach der Behandlung mit der Phosphorsäure gezeigt. Mit zunehmender Zeit werden die Poren nicht nur größer, sondern auch die Größenverteilung nimmt zu.

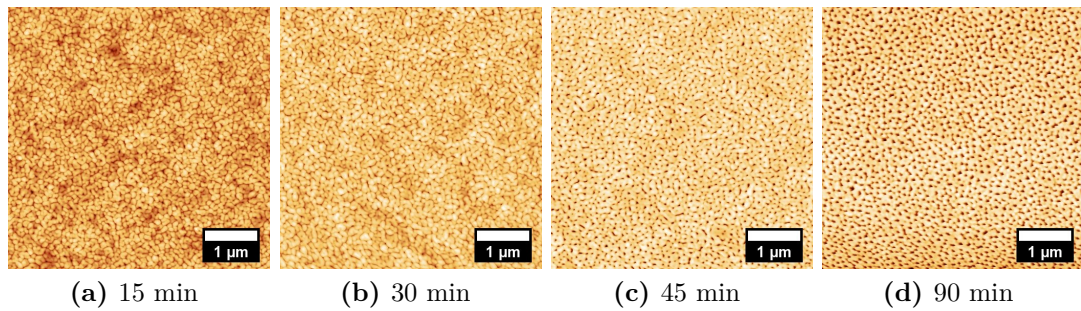


Abbildung 3.13: Porenerweiterung in Abhängigkeit von der Eintauchdauer im Phosphorsäurebad. AFM-Bilder von AAO-Templaten.

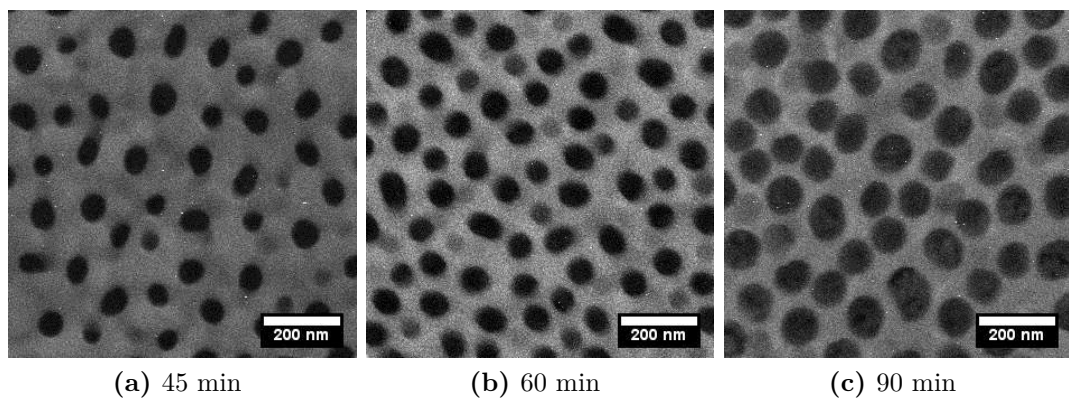


Abbildung 3.14: Porenerweiterung in Abhängigkeit von der Eintauchdauer. REM Aufnahmen von AAO-Templaten.

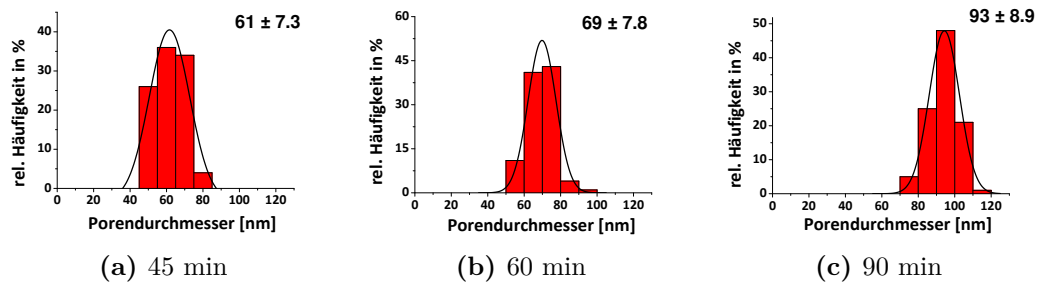


Abbildung 3.15: Histogramme von AAO-Porendurchmesser für die REM-Aufnahmen aus der Abbildung 3.14 zur Porenerweiterung in Abhängigkeit von der Eintauchdauer.

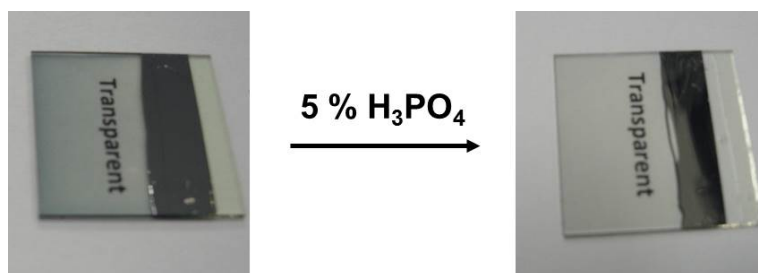


Abbildung 3.16: AAO-Transparenz durch die Entfernung der Barrierschicht.

3.5 CVD-Synthese von Kohlenstoffnanoröhren

Das CNT Wachstum wurde in einem CVD - Röhrenofen durchgeführt. Auf die ITO Substrate mit und ohne Aluminiumtemplat wurde zuvor das Eisen elektrochemisch abgeschieden. Die ITO Substrate mit den Eisenpartikeln wurden auf einem Quarzträger in die Mitte des Quarzrohres innerhalb des Heizofens geschoben und dort für 15 min unter Luftzufuhr bei 550 °C kalziniert. Dabei wurden die Eisenhydroxide entwässert und es bildeten sich Eisenoxide. Im nächsten Schritt wurde der Ofen 5 min lang evakuiert und anschließend mit Argon, Flussrate 400 sccm, geflutet. Da für die Synthese reines Eisen benötigt wurde, wurde zum Argon Wasserstoff mit einer Flussrate von 15 sccm gemischt und das Eisenoxid bei 550 °C 10 min lang reduziert. Im Anschluss an die Reduktion wurde zum Wasserstoff und Argon noch Acetylen als Kohlenstoffquelle hinzugeschaltet. Die Flussrate von Acetylen betrug 10 sccm. Die Reaktion ging 20 min lang und wurde durch Herausziehen des Quarzträgers aus dem Ofen und Abstellen des Acetylens gestoppt.

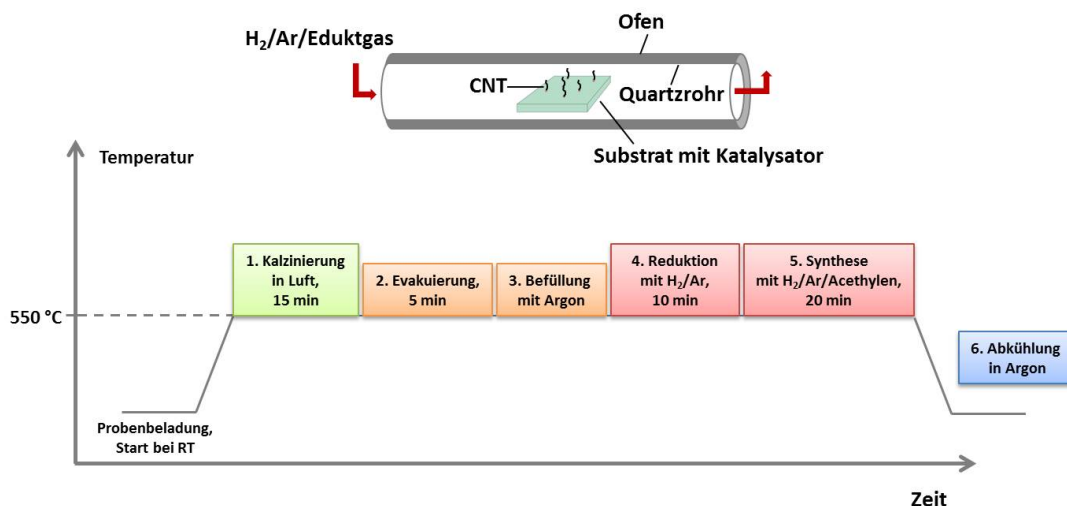


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung einer CVD-Synthese.

3.6 Charakterisierung

3.6.1 Rasterkraftmikroskopie

Zur genauen Erfassung der Oberflächentopographie der elektrochemisch erzeugten Bismut- und Eisennanokatalysatoren auf dem ITO-Substrat auf der Nanometerskala stellte das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic force microscope,

AFM) ein wichtiges Instrument dar. Bei der Rasterkraftmikroskopie werden die Kräfte zwischen einer atomar feinen Spitze (AFM-Tip), die als Sonde dient, und den Atomen der Oberfläche gemessen und als Höhenunterschiede in der Oberfläche interpretiert. Das Funktionsprinzip ist schematisch in der Abbildung 3.18 illustriert. Bei der Bildaufnahme wird diese Spitze, die sich am Ende einer Blattfeder, dem sogenannten Cantilever, befindet, rasterförmig über die abzubildende Probenoberfläche geführt. Dies kann durch Bewegen des Cantilevers durch eine Piezokristallanordnung geschehen. Aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche wirkt eine Kraft zwischen Spitze und Probenoberfläche, die zu einer Verbiegung der Blattfeder führt. Diese wird detektiert, indem ein Laserstrahl auf die Spitze gerichtet und der reflektierte Strahl mit einem Photodetektor detektiert wird (Lichtzeigerprinzip), und dann zu einem Bild der Oberfläche umgerechnet. Ein wichtiges Element eines Rasterkraftmikroskops ist der Controller, der die Bewegung des Scanners und der Spitze steuert sowie die Signale auswertet. Die Bedienung des Geräts wird erleichtert, wenn die Positionierung des Lasers und der Spitze durch ein lichtoptisches Mikroskop unterstützt werden.[123]

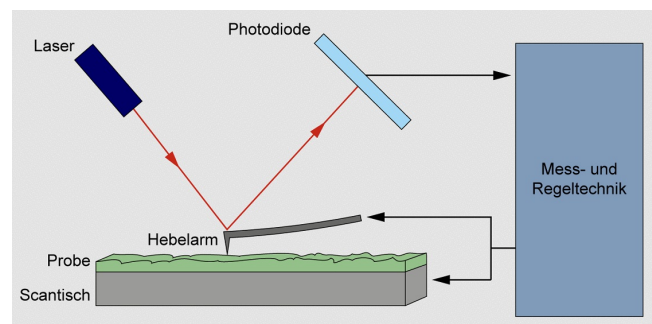


Abbildung 3.18: Schematische Skizze der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops.[123]

Die Bestimmung der Dichte und der Partikelgröße der Nanokatalysatoren erfolgte im Tapping Modus am AFM-Gerät Nanowizard II der Firma JPK Instruments. Im Tapping Modus oder intermittierenden Modus wird ein Cantilever mit einem Piezo-Aktuator zum Schwingen bei seiner Resonanzfrequenz angeregt und nahe an die Probe herangefahren, so dass die Spitze im unteren Umkehrpunkt der Schwingung in den Bereich der repulsiven Wechselwirkung mit der Probenoberfläche kommt. Die Spitze „tippt“ also nur kurzzeitig auf die Probe, anstatt ständig in mechanischem Kontakt mit ihr zu sein.[123]

3.6.2 Rasterelektronenmikroskop

Das Rasterelektronenmikroskop (kurz REM, engl. scanning electron microscope, SEM) ermöglicht die optische Darstellung der Oberflächentopographie. REM bietet gegenüber AFM einen entscheidenden Vorteil, wenn AFM-Messung aufgrund der hohen Oberflächenrauigkeit oder der Komplexität der Oberflächenbeschaffenheit zu aufwendig wird. Die Bildaufnahme der Nanodrähte oder CNTs gewachsen aus den AAO-Poren erfolgte daher ausschließlich mit REM. Der schematische Aufbau von REM ist in der Abbildung 3.19 präsentiert. Im Hochvakuum wird ein durch Magnetspulen oder Kondensatoren fokussierter Elektronenstrahl mit Hilfe einer Ablenkungseinheit über die Probe geführt bzw. gerastet. Beim Auftreffen auf die Oberflächenatome der Probe erzeugt der hochenergetische Elektronenstrahl Sekundärelektronen (SE), Rückstrahlelektronen, Auger-Elektronen sowie Röntgenstrahlung. Je nach Detektor können die unterschiedlichen Signale erfasst und ausgewertet werden. Für die Bilderzeugung der Oberflächentopographie werden SE Signale detektiert.[124]

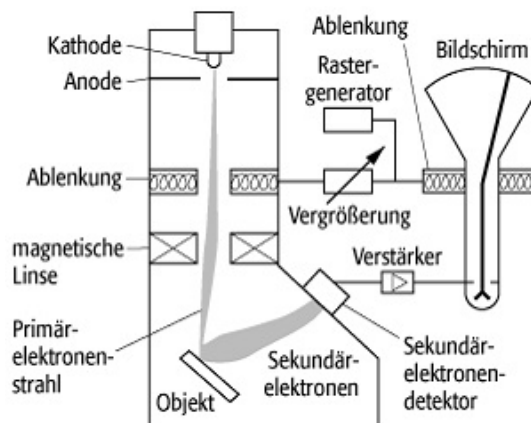


Abbildung 3.19: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. Durch Erhitzen eines Wolframdrahtes, der als Kathode dient, wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt und mittels einer Anode beschleunigt. Der Strahl wird fein gebündelt, indem er durch elektromagnetische Spulen gelenkt wird und trifft so fein fokussiert die Probe. Der Primärstrahl tastet sich über die Probe, wodurch SE erzeugt werden, die von einem Detektor, der seitlich schräg angebracht ist, abgefangen werden. Das hierbei entstehende elektrische Signal wird auf dem Bildschirm eines Monitors übertragen.[125]

3.6.3 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie gehört zur der Familie der Schwingungsspektroskopie und ist eine berührungsfreie Analysenmethode zur Materialcharakterisierung, die auf dem gleichnamigen Raman-Effekt basiert. Unter dem Raman-Effekt wird eine inelastische Streuung von Licht an Molekülen verstanden. Die Frequenz des gestreuten Lichtes kann gegenüber der des einfallenden Lichtes erhöht oder verringert sein. Die Stokes-Linien besitzen eine kleinere Frequenz, die Anti-Stokes-Linien eine höhere. Das Spektrum aus den Komponenten der Streustrahlung ergibt das Raman-Spektrum der untersuchten Spezies. Das Phänomen des Raman-Effektes beruht darauf, dass ein ankommendes Photon entweder Energie an die inneren Bewegungsmoden eines der Moleküle der Probe abgibt oder Energie daraus entnimmt und dadurch eine andere Frequenz erhält. In Schwingungs-Raman-Spektren in der Gasphase werden die Schwingungsübergänge von Rotationsübergängen begleitet. Dadurch ergeben sich im Schwingungsspektrum verschiedene Zweige. Die Ramanspektroskopie diente in der vorliegenden Arbeit als Nachweismethode für die hergestellten CdSe und InP-Nanodrähte.[124]

3.6.4 Photolumineszenz

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie (PL) werden die emittierten Photonen von strahlenden Rekombinationsmechanismen detektiert. In der vorliegenden Arbeit wurden die CdSe-Halbleiternanodrähte mit dieser Methode untersucht. Bei der PL an Halbleitern werden durch optische Anregung Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband gehoben, wodurch Elektron-Elektronloch-Paare erzeugt werden, die nach einer gewissen Lebensdauer rekombinieren. Die dabei frei werdende Energie wird in Form eines Photons abgegeben und registriert. Der spektrale Schwerpunkt des Emissionsspektrums liegt im Allgemeinen langwellig von der Anregungswellenlänge (Stokes-Regel). Bei der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie wird die Intensität einer bestimmten Emissionsbande in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge bei konstanter Anregungsintensität gemessen. Die so erhaltenen Anregungsspektren ähneln im Allgemeinen den Absorptionsspektren und geben Aufschluss über die Mechanismen, mit denen das obere Lumineszenzniveau bevölkert werden kann.[124]

PL- und Ramanspektren wurden bei Raumtemperatur an einem individuellen, konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop aufgenommen. Die Proben wurden am oberen Ende eines inversen Mikroskops (Zeiss Axiovert 200) platziert und von ihrer Rückseite mit einem fokussierten Ar⁺-Laser betrieben bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm beleuchtet und abgerastet.[126]

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit war das Ziel ITO-substratgebundene 1D Nanostrukturen unterschiedlicher Dicke und Dichte, horizontaler und vertikaler Ausrichtung herzustellen, wobei die vertikale Orientierung mit Hilfe eines porösen AAO-Templaten produziert direkt auf einem ITO-Träger ermöglicht werden sollte. Zur Verankerung mit dem Substrat wurden die Katalysatorpartikel elektrochemisch abgeschieden, deren Größe den Durchmesser und deren räumliche Verteilung die Dichte der 1D Nanostrukturen bestimmt hatten. Für die SLS-Synthese der CdSe- und InP-Nanodrähte wurde Bismut als Katalysator verwendet, während für die CNT-Synthese nach CVD-Methode Eisen als Katalysator diente. Vor der eigentlichen Synthese von 1D Nanostrukturen ist daher die Einstellung der Größe und/oder Dichte von Katalysatorpartikeln über die elektrochemische Abscheidung von zentraler Bedeutung.

Die Elektrodeposition bietet zwei Hauptwege entweder in einem potentiostatischen Modus, wenn eine Spannung angelegt wird, oder in einem galvanostatischen Modus, wenn ein Strom angelegt wird, für die Metallabscheidung an. Der Hauptvorteil mit der galvanostatischen Methode ist, dass die Abscheidungsrate präzise kontrolliert werden kann, da der Strom eine definierte Ladungsmenge, die über die Elektroden fließt, bedeutet. Die potentiostatische Methode hingegen ist besser für die Kontrolle über die Morphologie des abzuscheidenden Materials geeignet.[127],[128] Zur gleichzeitigen Einstellung der Dichte und der Größe der Katalysatorpartikel eignet sich daher am besten die potentiostatische Elektrodeposition, die mit einer Doppelpulsmethode bestehend aus einem Nukleations- und Wachstumspuls ausgeführt wird. Das Potential des ersten Nukleationspulses wird so gewählt, dass dieses unter der kritischen Keimbildungsspannung E_{crit} liegt und die Keimbildung erfolgen kann. Der zweite Puls liegt oberhalb von E_{crit} , so dass nur noch das Wachstum von stabilen Keimen stattfindet (siehe Kapitel 4.1.1).

Die Separation des Nukleationspulses vom Wachstumspuls liefert einen erheblichen Vorteil gegenüber der Elektrodeposition bei einer konstanten Spannung, indem sie die progressive Keimbildung verhindert, die für eine breite Größenverteilung verantwortlich ist.[35] Bei einer progressiven Keimbildung werden die Keime kontinuierlich während des Kristallwachstums gebildet, die demnach unterschiedlich schnell wachsen und zusätzlich noch in gegenseitiger Konkurrenz stehen.[129] In einer AFM-Aufnahme aus der Abbildung 4.1 wurden unterschied-

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

lich große Bismutkristalle abgeschieden bei einer konstanter Spannung $E_{\text{konst}} = -1$ V beobachtet. Des Weiteren hängt der Nukleationsvorgang von der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, d.h. von der Anzahl aktiver Stellen ab. Die ITO-Leitfähigkeit fällt entlang der Substratoberfläche unterschiedlich aus, d.h. der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche ITO/Elektrolyt ist an einigen Stellen stärker, an anderen wiederum schwächer ausgeprägt. Dies verstärkt den Effekt der inhomogenen Abscheidung.

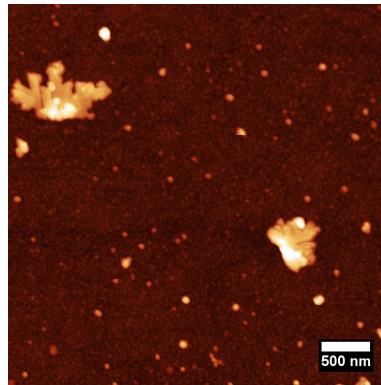


Abbildung 4.1: Bismutabscheidung bei konstanter Spannung $E_{\text{konst}} = -1$ V.

Da mit der Doppelpulstechnik nicht nur die Einstellung der Partikelgröße, sondern auch der Dichte möglich ist, lag ein weiteres Hauptaugenmerk dieser Arbeit daher eine möglichst geringe Dichte an Katalysatorpartikeln und somit an CdSe Nanodrähten zu erhalten, um die Charakterisierung der einzelnen Nanodrähte zu ermöglichen (siehe Abbildung 4.2).

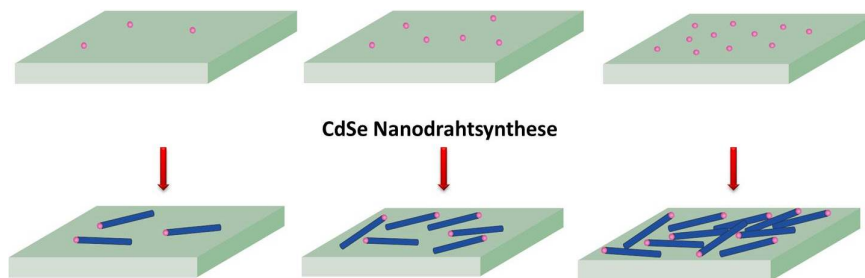


Abbildung 4.2: Ziel: Elektrodeposition von Bi NPs unterschiedlicher Größe und Dichte und daraus folgender Durchmesser und Dichte der Nanodrähte.

Zur vertikalen Ausrichtung der 1D Nanostrukturen sollten die AAO-Poren eines Templaten hergestellt direkt auf dem ITO mit dem Bi NPs für CdSe- und InP-Nanodrahtsynthese und mit Fe NPs für CNT-Wachstum befüllt werden. Der Durchmesser der AAO-Poren bestimmte hierbei die Grenze der ma-

ximalen Partikelgröße und somit die des maximalen Durchmessers der 1D Nanostrukturen. Bei der Befüllung der AAO-Poren mit den Katalysatorpartikeln sollte eine elektrochemische Methode gefunden werden, die Besetzung jeder Pore mit einem Katalysatorteilchen realisieren kann. Zusätzlich sollten die Bi Katalysatoren mit unterschiedlicher Größe in die AAO-Poren abgeschieden werden, um anschließend CdSe- und InP-Nanodrähte unterschiedlicher Dicke herzustellen (siehe Abbildung 4.3). Da es mit der konstanten Spannung nicht möglich war, die Partikelgröße zu kontrollieren, sollte eine gepulste Abscheidung für die Einstellung der Katalysatorgröße angewandt werden. Hierfür sollte zunächst die Optimierung der Pulsparameter auf einem templat-freien ITO-Substrat erfolgen und anschließend auf AAO-Templat übertragen werden.

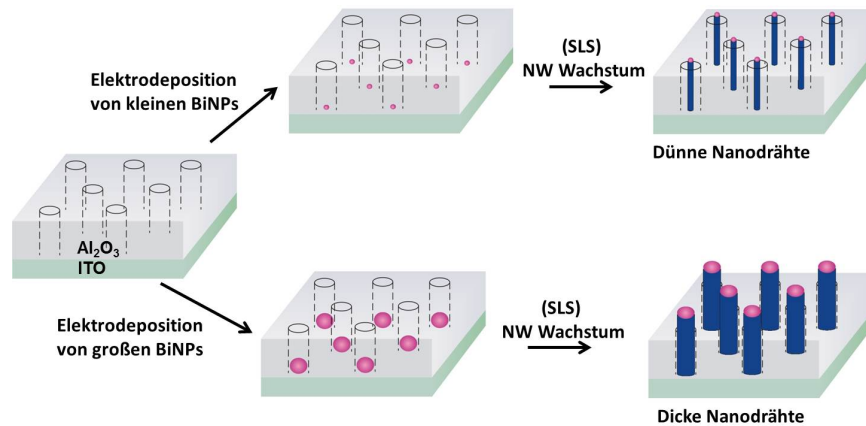


Abbildung 4.3: Ziel: Elektrodeposition von Bi NPs unterschiedlicher Größe in die AAO-Poren mit anschließender SLS-Synthese der CdSe- und InP-Nanodrähte.

Die Länge der Poren betrug 200 nm, demnach sollte die Länge der 1D Nanostrukturen zwischen 300 und 500 nm liegen, um ein stabiles Aufrechtstehen der Drähte oder CNTs zu gewährleisten. Daraus folgt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit, die Reaktionsparameter für SLS- und CVD-Verfahren zu optimieren.

4.1 Doppelpulsmethode

4.1.1 Herstellung von Bismutpartikeln mittels Doppelpulsmethode

Die Dichte und der Durchmesser von Nanodrähten, die direkt auf den ITO-Substraten gewachsen wurden, hängen von der Dichte und Größe der Bismutanokatalysatoren. Demzufolge stellt die kontrollierte Elektrodeposition einen

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

effizienten Weg zur Herstellung von Bi NPs mit diverser Dichte und Größe auf den elektrisch leitfähigen Oberflächen dar und kann mittels einer potentiostatischen Doppelpulsmethode erreicht werden. Wie im Kapitel 2.1.2 bereits beschrieben basiert die Doppelpulsmethode auf die Separation zwischen dem Nukleierungspuls und Wachstumspuls, die durch ihre Spannungen ($E_{\text{Nucl}} > E_{\text{Gr}}$) und entsprechenden Pulsdauer ($t_{\text{Nucl}} < t_{\text{Gr}}$) charakterisiert sind. Zur Bestimmung der Nukleierungs- und Wachstumsspannung wurde ein Zyklovoltogramm unter den ähnlichen experimentellen Bedingungen wie für die Herstellung von Bi NPs aufgenommen. Die Abbildung 4.4 zeigt ein aufgenommenes Zyklovoltogramm zur Deutung der elektrochemischen Interaktion der ITO-Arbeits Elektrode mit der Elektrolytlösung bestehend aus 1 mM BiCl_3 und 50 mM KCl bei pH-Wert 0.

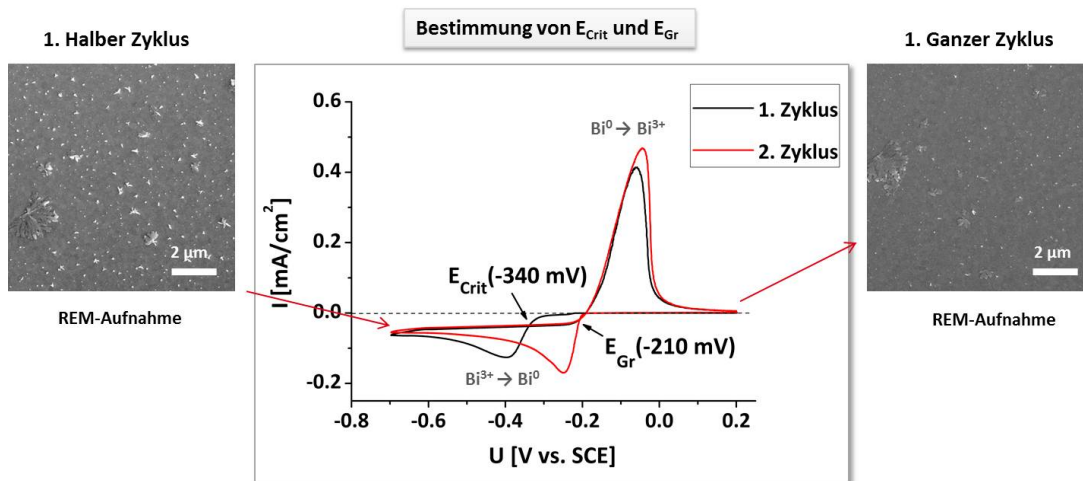


Abbildung 4.4: Zyklovoltogramm von mit ITO beschichtetem Glas in 1 mM BiCl_3 bei einer Tastrate von 50 mV s^{-1} (von +200 bis -700 mV). E_{crit} kennzeichnet die kritische Keimbildungsspannung und E_{Gr} die Wachstumsspannung.

Das Zyklovoltogramm mit einem angelegten Potentialfenster von +200 mV bis -700 mV vs. SCE als Referenzelektrode weist zwei zyklische Verläufe auf: die schwarze Kurve für den ersten Durchlauf und die rote für den nachfolgenden zweiten Zyklus. Für jeden Durchlauf resultieren die negativen Stromsignale bei den negativen Spannungen unter -200 mV aus der reduktiven Deposition vom Bismutonen auf die ITO-Oberfläche, während die positiven Strommaxima bei mehr positiveren Spannungen über -200 mV auf die oxidative Auflösung von Bismut in die Lösung zurück zu führen sind. Aus dem ersten Durchlauf wird es ersichtlich, dass die kathodische Deposition von Bismut auf die ITO-Oberfläche erst bei einem kritischen Potential $E_{\text{crit}} \approx -340 \text{ mV}$ startet. Andererseits deutet der zweite Durchlauf auf die reduktive Deposition von Bismut bereits bei

den Spannungswerten weniger als -200 mV. Diese Tatsache kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Keimbildung von Bismutteilchen in der ersten Schleife eine größere (negative) Überspannung benötigt als das Wachstum von Bismut auf den bereits bestehenden Teilchen während des zweiten Durchlaufs. Dies ist überraschend, da die positiven Stromsignale bei positiveren Potentialen oberhalb -200 mV darauf hinweisen, dass die Bismutteilchen sich zumindest teilweise durch die anodische Oxidation auslösen. Die Verschiebung der reduktiven Abscheidungspeaks zu weniger negativen Werten deutet jedoch darauf hin, dass nur instabile Kristalle sich auflösen könnten und die stabilen Kerne während des zweiten Zyklus weiter wachsen würden. Die REM-Aufnahmen in der Abbildung 4.4 untermauern diese Annahme. Nach dem ersten ganzen Durchlauf blieben die stabilen Kristalle weitgehend erhalten, während sich die instabilen mehr oder weniger auflösten. In jedem Fall ermöglicht insbesondere die Form der kathodischen Abscheidungspeaks eine klare Unterscheidung zwischen den Spannungsregimen für die Keimbildung und das Wachstum. Diese Bereiche werden in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der Kreuzungspunkte der jeweiligen Strom-Spannungskurve festgelegt. Der Kreuzungspunkt der schwarzen Kurve (erste Aufnahme) bei -340 mV wird als die kritische Keimbildungsspannung E_{crit} definiert, weil die Keimbildung nur bei negativeren Potentialen erreicht werden kann. Der Kreuzungspunkt der roten Schleife (zweite Aufnahme) bei -210 mV wird als das minimale Wachstumspotenzial definiert, weil die Auflösung bei positiveren Potentialen beginnt. Demzufolge sollte die Spannung für den Nukleierungspuls bei negativeren Werten mehr als -340 mV eingestellt werden, während die Wachstumsspannung zwischen -210 und -340 mV betragen sollte. Da aber die Wachstumsspannung bei $E_{\text{Gr}} = -210$ mV nahe dem Gleichgewichtspotential liegt und ein Schwellenbereich zwischen Reduktion und Auflösung darstellt, wird daher die Wachstumsspannung $E_{\text{Gr}} = -210$ mV hier bevorzugt. Yu et. al. lieferten analoge Interpretation für die Doppelpulsabscheidung von Silber NPs.[33]

Im Folgenden werden die Ergebnisse der elektrochemischen Abscheidung der Bismutpartikel auf den ITO-Substraten präsentiert, bei denen die Keimbildungsspannung E_{Nucl} im Bereich von -400 bis -600 mV bei einer feststehenden Nukleierungspulsdauer von $t_{\text{Nucl}} = 20$ ms systematisch variiert wurde. Für jede Keimbildungsspannung wurde die Wachstumszeit von 0.25 bis 1 s variiert, während die Wachstumsspannung bei -210 mV konstant gehalten wurde.

Die AFM-Bilder von den Proben mit Bi NPs auf den ITO Substraten, die mittels Doppelpulsabscheidung erhalten wurden, werden in der Abbildung 4.7 präsentiert, während die entsprechenden Höhenhistogramme von den gleichen Proben in der Abbildung 4.8 vorgestellt werden. Die Probe mit den Parametern $E_{\text{Nucl}} = -400$ mV und $t_{\text{Gr}} = 0.25$ s wurde bei der Histogrammerstellung nicht berücksichtigt, da die einzelnen abgeschiedenen Partikel durch die Ober-

flächenrauigkeit schwer zu identifizieren waren. Zwei wichtige Trends ragen aus der Interdependenz zwischen angelegter Spannung und Wachstumszeit hervor. Eine Erhöhung der (negativen) Keimbildungsspannung führt zu einer Erhöhung der Partikeldichte und einer Erniedrigung der Partikelgröße. Zum Beispiel wurden bei einer Wachstumszeit von $t_{Gr} = 0.5$ s (siehe Abbildungen 4.7 (i), (j), (k) und 4.8 (g), (h), (i)) nur wenige Teilchen auf einer Fläche von $25 \mu\text{m}^2$ bei der Keimbildungsspannung von $E_{Nucl} = -400$ mV beobachtet. Die Dichte erhöht sich auf etwa 230 Partikel/ $25 \mu\text{m}^2$, wenn die Keimbildungsspannung auf $E_{Nucl} = -600$ mV steigt. Gleichzeitig sinkt der mittlere Durchmesser von etwa 95 nm auf 20 nm, wie es aus der jeweiligen AFM-Höhe zu beurteilen ist. Die Erhöhung der Partikeldichte auf der Oberfläche kann durch die Annahme einer Aktivierung mehrerer Stellen bei höheren Keimbildungspotentialen erklärt werden. Da die benachbarte Teilchen um die Bismutationen während der Wachstumsperiode konkurrieren, führt dies zu einer Abnahme der Partikelgröße bei höheren Dichten.

Die Homogenität der Partikeldichte und -größe von den abgeschiedenen Partikeln unter der Verwendung der gepulsten Technik wurde auch von diversen anderen Autoren untersucht. Zum Beispiel haben Ustarroz et. al. die frühen Stadien der elektrochemischen Abscheidung der Nanopartikel analysiert.[51] Ihre Ergebnisse weisen darauf hin, dass das frühe Nanopartikelwachstum durch Nanoclusterbewegung und -aggregation auf der Oberfläche hervorgerufen wird. Während des Keimbildungspulses überlappen sich die Diffusionszonen der kleinen Cluster, was die Oberflächenbewegung der Cluster bewirkt. Die kleinen Cluster lagern sich zu einem neuen großen Partikel zusammen oder wachsen durch die direkte Anlagerung der Ionen. Dies hat zur Folge, dass diese viele kleine Keime die großen satellitartig umgeben, was zur einer heterogenen Partikelgröße und -dichte führt. In dem vorliegenden Fall wurde daher eine Nukleierungszeit von nur 20 ms ausgewählt, damit das satellitartige Wachstum und die Neubildung der Keime verhindert werden können.

Die endgültige Partikeldimension ist durch die Wachstumszeit bei -210 mV nach den jeweiligen Keimimpulsen bei den verschiedenen Potentialen und auch durch die Partikeldichte gegeben. Wenn beispielsweise die Ausgangsdichte bei Keimbildungspotentialen von -400 mV relativ niedrig ist, wachsen die Bismutteilchen bis zu Größen größer als 100 nm. Bei hohen Dichten, z.B. bei der Keimbildungsspannung von -600 mV, liegt die finale Partikelhöhe nur im Bereich von 30 nm. Dieser Effekt wurde im Detail von Penner et. al.[130],[63] untersucht, die eine Theorie basierend auf der Diffusionskopplung zwischen benachbarten Metallteilchen auf der Elektrodenoberfläche entwickelt haben. Im Wesentlichen beinhaltet sie, dass die Partikel in dicht keimhaltigen Flächen langsamer wachsen als in den Regionen mit weniger Partikeln. Die Ursache liegt in stärkerer Ionenverarmung, wenn die einzelnen Diffusionszonen um einzelne Partikel sich

zu überlappen beginnen. Wenn ein kleines Teilchen innerhalb der Diffusionszone eines größeren Partikels liegt, kann die Untersättigung sogar die Auflösung der Teilchen begünstigen. Das Wachstum für ein individuelles Metallpartikel hängt dementsprechend von der Anzahl und Lage der Nachbarpartikel ab. Während des Wachstumspulses kann daher die interpartikuläre Diffusion auch die Verbreiterung der Größenverteilung fördern, was sich ebenfalls auf unsere Ergebnisse übertragen lässt. Die Histogramme in den Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Partikelgrößenverteilungen zu den entsprechenden AFM-Aufnahmen aus der Abbildung 4.7. Die Breite der Größenverteilung nimmt mit der Wachstumszeit zu. Daraus lässt sich schließen, dass der Wachstumspuls stärkeren Einfluss auf die Verbreiterung der Größenverteilung ausübt als Keimbildungspuls.

Die AFM-Beobachtungen können anhand der aufgenommenen Stromkurven gegen die Zeit während des Keimbildungs- und Wachstumspulses, die in der Abbildung 4.5 wiedergegeben sind, interpretiert werden. Der Keimbildungspuls innerhalb der ersten 20 Sekunden kann in drei Phasen unterteilt werden. In der ersten Phase entspricht der anfängliche hohe Strompeak der Aufladung der Doppelschicht. Die ganze elektrochemische Zelle verhält sich wie ein Kondensator. Sobald sich die geladenen Teilchen ausgerichtet und separiert haben, steigt der Widerstand der Zelle sprunghaft an, was zum Abfall der Stromstärke führt. In der zweiten Phase wird die Reduktion von Bi-Ionen zu Bismut eingeleitet. Die Stromstärke steigt wieder aufgrund der Zunahme der elektroaktiven Stellen auf der Oberfläche hervorgerufen durch die Keimbildung der Bismutionen an (Nukleierungsphase I). Je höher die Spannung angelegt wird, umso schneller reichert sich die Oberfläche mit Bismutkeimen an, der zweite Strompeak bzw. das Strommaximum wird viel früher bei -600 mV als bei -400 mV erreicht. Bei -400 mV nimmt der zweite Strompeak nur minimal zu, es werden sehr wenig Oberflächenstellen aktiviert und somit wenig Keime erzeugt (siehe Abbildung 4.6). In der Nukleierungsphase II steigt der Widerstand wieder bedingt durch die zunehmend geringere Angriffsfläche und die Stromstärke sinkt. Die Keime fangen die Diffusionszonen auszubilden. Mit voranschreitender Zeit interagieren diese Diffusionsfelder solange miteinander, bis das Wachstum durch die lineare Diffusion entlang der ganzen Elektrodenoberfläche kontrolliert wird. Der Strom klingt entsprechend der Cottrell-Gleichung langsam ab, während die Diffusionsschicht an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zunimmt. In der Nukleierungsphase II verstärkt sich also der Anteil des Wachstums im Verhältnis zur Nukleation. Um eine enge Keimgrößenverteilung zu erzielen, sollte die Nukleierungsphase II kurz gehalten werden. In 2014 untersuchten Huynh et. al. die Nukleations- und Wachstumsmechanismen von elektrochemisch abgeschiedenem Manganoxid mittels Chronoamperometrie (= Strommessung bei einem konstanten Potenzial) und beobachteten den ähnlichen Stromverlauf, dessen Interpretation mit der

Deutung der Stromkurven aus dieser Arbeit vergleichbar ist.[131]

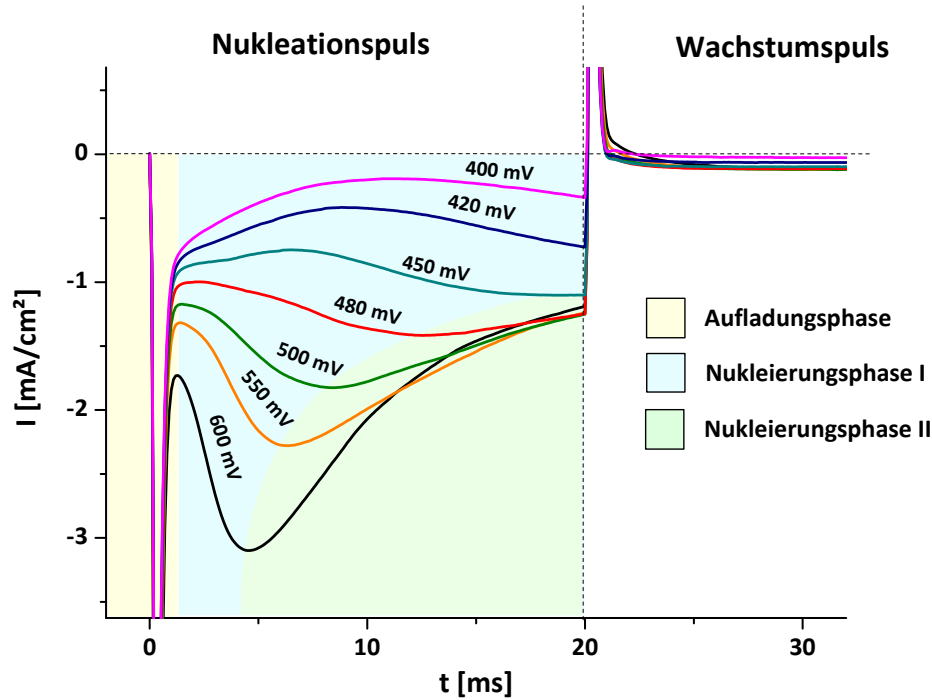


Abbildung 4.5: Repräsentative Stromverläufe aufgenommen während der Doppelpulsabscheidung. Transformation des Stromverlaufs mit steigender Nukleationsspannung von -0.4 V bis 0.6 V während des Keimpulses. Die Stromverläufe in der Region des Wachstumspulses werden nach dem anodischen Peak konstant.

Aus dem Stromprofil in der Abbildung 4.5 wird ebenfalls ersichtlich, dass der Strom beim Wechsel vom Nukleierungspotential ($E_{\text{Nucl}} > -400 \text{ mV}$) auf das Wachstumspotential ($E_{\text{Gr}} = -210 \text{ mV}$) kurz in den anodischen Bereich springt und wieder in den kathodischen zurückkehrt. Dieser positive Strom wurde auch von Plieth et. al. beobachtet und als Ergebnis der Destabilisierung der Partikel infolge der Überlappung der Diffusionszonen interpretiert. Im Wesentlichen haben sie ein Modell vorgeschlagen, das auf den Einfluss des Übergangsmoments zwischen Keimbildungspuls und Wachstumspuls auf die Gaußsche Größenverteilung beruht. Beim Umschalten von E_{Nucl} auf die niedrigere E_{Gr} fangen nur die stabilen Keime an zu wachsen, während die Partikel, die notwendige kritische Größe nicht erreicht haben, sich auflösen. Der weitere Stromverlauf während des Wachstumspulses bleibt im kathodischen Bereich annähernd konstant. Die richtige Wahl an Wachstumsspannung ist der entscheidende Faktor, um die

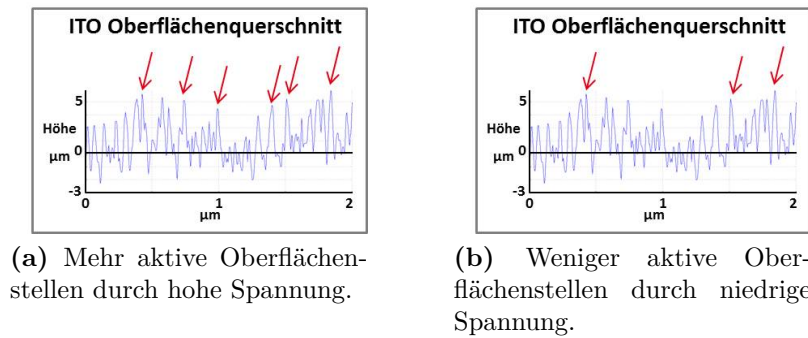


Abbildung 4.6: Einfluss der Spannung auf die Oberflächenaktivierung.

Homogenität der Partikeldichte und -Größe zu gewährleisten. Höhere Wachstumsspannung würde die Generation der neuen Keime induzieren, was sich in einem starken Stromanstieg widerspiegeln würde. Die niedrigere Spannung würde dagegen die Auflösung der Partikel fördern, der Strom würde demzufolge zum anodischen Bereich gelenkt werden.

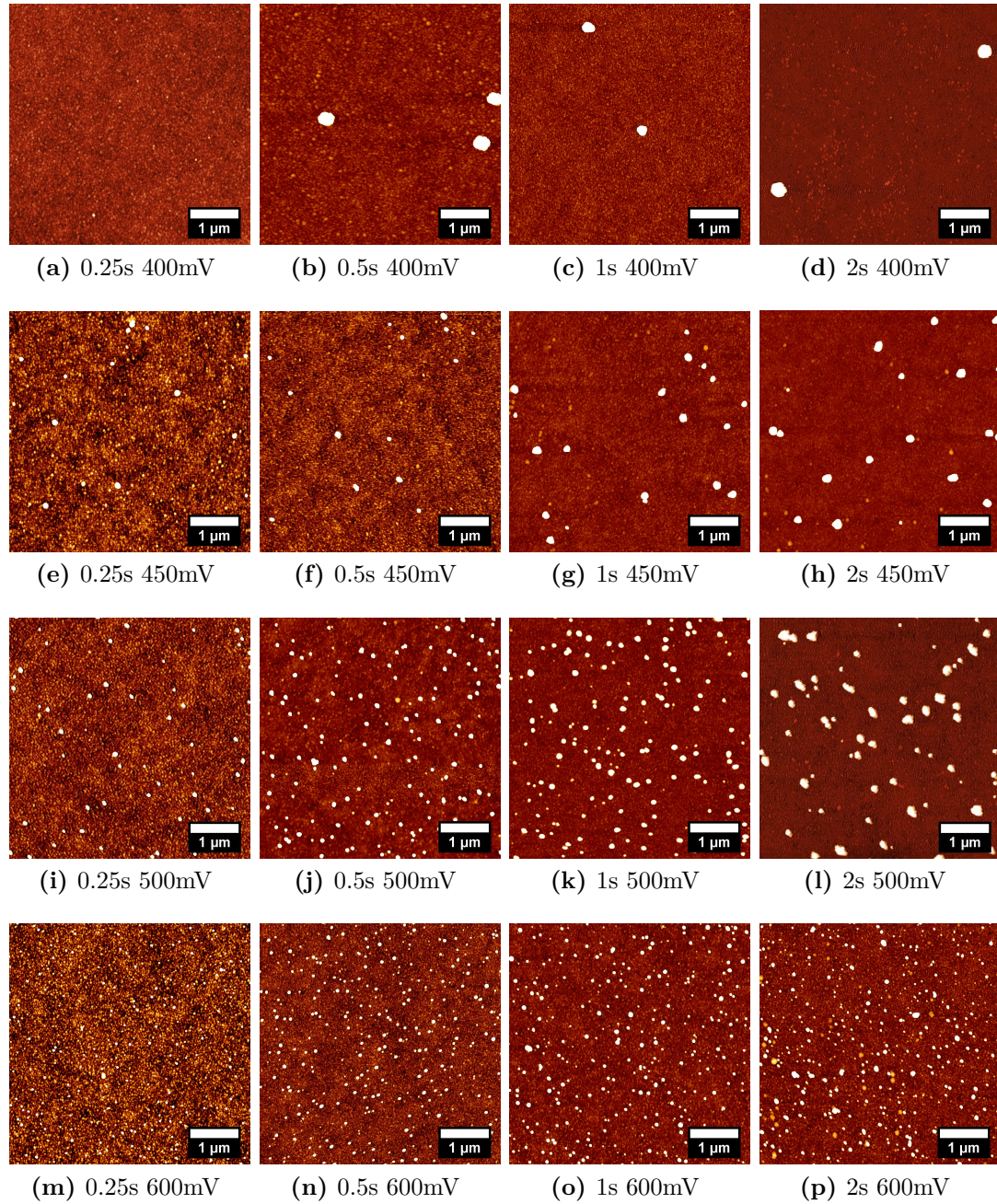


Abbildung 4.7: AFM Bilder von Bi NPs auf ITO Substraten abgeschieden in Abhängigkeit von E_{Nucl} und t_{Gr} ; $t_{\text{Nucl}} = 20 \text{ ms}$ und $E_{\text{Gr}} = -210 \text{ mV}$ wurden konstant gehalten. Parameter für die Elektrodeposition von Bi NPs: $E_{\text{Nucl}} = -600, -500, -450 \text{ mV}$ und $t_{\text{Gr}} = 0.25, 0.5, 1, 2 \text{ s}$.

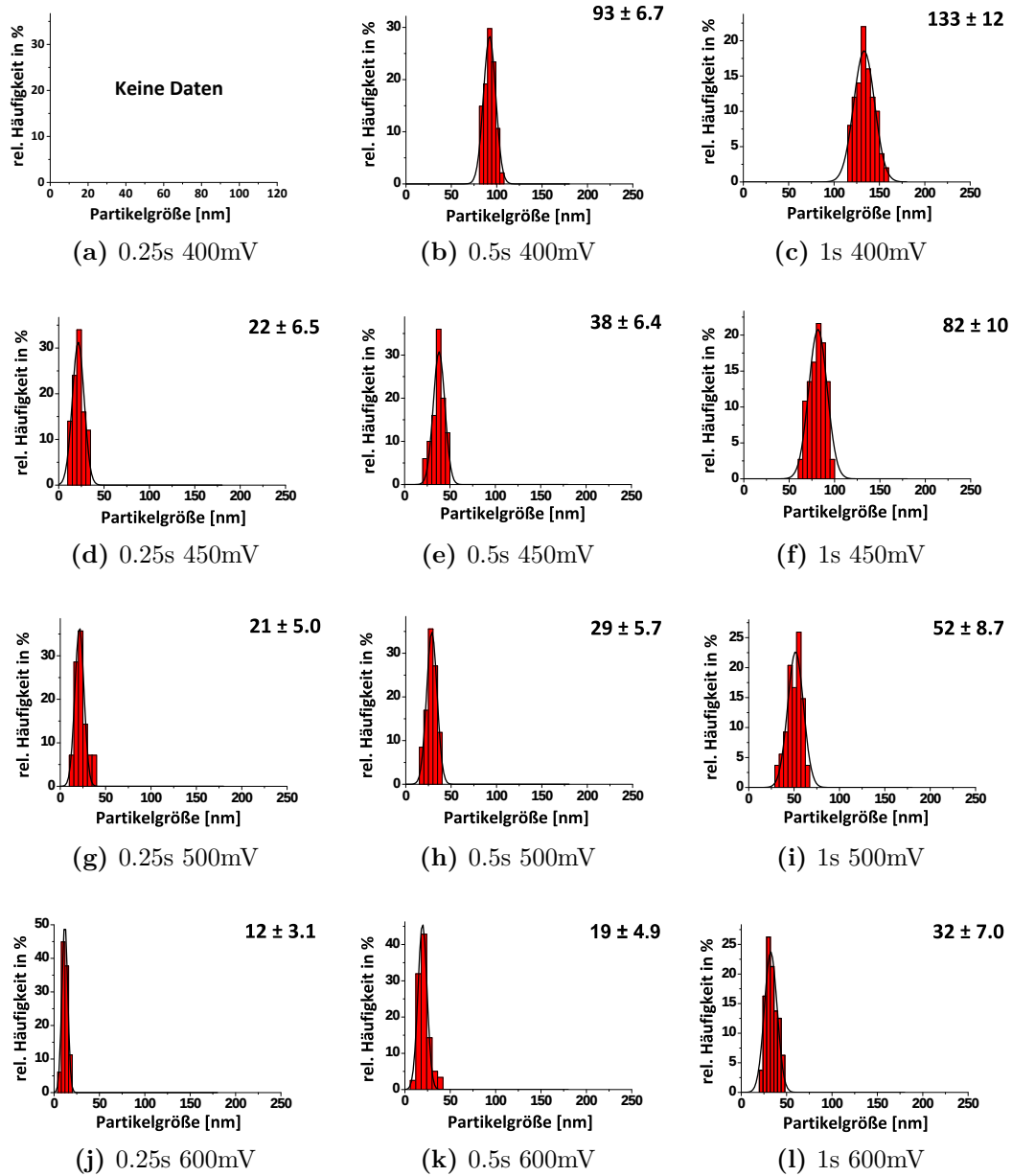


Abbildung 4.8: Partikelgröße-Histogramme von abgeschiedenen Bi NPs für die Proben mit den entsprechenden AFM-Bildern aus der Abbildung 4.7. Parameter für die Elektrodeposition von Bi NPs: $E_{\text{Nucl}} = -600, -500, -450 \text{ mV}$ und $t_{\text{Gr}} = 0.25, 0.5, 1 \text{ s}$.

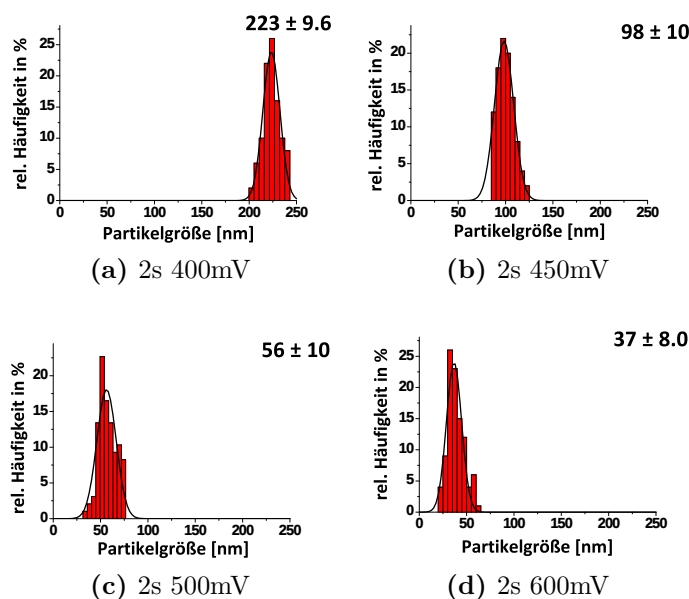


Abbildung 4.9: Partikelgröße-Histogramme von abgeschiedenen Bi NPs gewachsen 2 s lang für die Proben mit den entsprechenden AFM-Bildern aus der Abbildung 4.7 (d), (h), (l), (p).

4.1.2 CdSe SLS-Synthese aus den Bismutpartikeln hergestellt mittels Doppelpulsmethode

Im Folgenden wird es gezeigt, dass die elektrochemisch abgeschiedene Bi NPs auf der ITO-Oberfläche als Katalysatoren für die Nanodrahtsynthese nach dem SLS-Verfahren fungieren können. Hierfür musste zunächst die Reaktionstemperatur vorsichtig angepasst werden. Wenn die Reaktionstemperatur zu niedrig gewählt wird, bleiben die Bi NPs fest und weisen keine katalytische Aktivität für das SLS-Wachstum auf. Wenn die Temperatur zu hoch eingestellt wird, lösen sich die Partikel von der Oberfläche ab. Grundsätzlich sind die Anforderungen an Bi NPs die katalytische Aktivität und bleibende Haftung an der Oberfläche, die durch den Schmelzpunkt bestimmt werden. In den früheren Artikeln hat Mews et.al. gezeigt, dass beide Anforderungen bei unterschiedlichen Temperaturen abhängig von der Größe der Bi NPs erfüllt werden. Vor dem Einsatz der Substrate mit den abgeschiedenen Bi NPs für das katalysierte Nanodrahtwachstum wurden daher die optimierten Reaktionstemperaturen ermittelt. Hierfür wurden die ITO Substrate mit diversen abgeschiedenen Bi NPs jeweils bei den verschiedenen Temperaturen 220 °C, 250 °C und 270 °C in die heiße TOPO Lösung eingetaucht, für eine Minute gehalten und anschließend aus der Lösung herausgeholt und mit

AFM überprüft. Die Partikel mit einer Größe unter 20 nm lösen sich bereits bei 220 °C von der Oberfläche ab, während die Partikel zwischen 20 und 30 nm zwischen 220-250 °C in die Lösung gehen und die Partikel größer als 30 nm bis zu 270 °C stabil bleiben. (siehe Tabelle 4.1).

	220 °C	250 °C	270 °C
$x < 20 \text{ nm}$	-	-	-
$20 \text{ nm} < x < 30 \text{ nm}$	+	-	-
$x > 30 \text{ nm}$	+	+	-

Tabelle 4.1: Schmelzverhalten der abgeschiedenen Bi NPs bei den unterschiedlichen Temperaturen. Das negative Zeichen bedeutet, dass keine Partikel auf der ITO-Oberfläche beobachtet wurden, während das positive Zeichen darauf hinweist, dass die Partikel noch auf dem Substrat hafteten.

Anhand der in der Tabelle 4.1 festgehaltenen Beobachtungen wurde die Reaktionstemperatur von 220 °C für die Substrate mit ganz kleinen Bi NPs (Abbildung 4.7 (m)) ausgewählt, während die Temperatur von 250 °C für die Substrate 4.7 (i), (e), (n) und (j) eingesetzt wurde. Das Nanodrahtwachstum auf den verbleibenden Substraten mit den Bi NPs größer als 30 nm wurde bei der Reaktionstemperatur von 270 °C nah an dem Schmelzpunkt vom makroskopischen Bismut von 271 °C ausgeführt.

Ein wichtiger Syntheseschritt der Nanodrähte auf einem Substrat ist die Abfolge der Zugabe von Cd- und Se-Vorläuferverbindungen, um die lokale erhöhte Konzentration an beiden Vorläuferverbindungen zu vermeiden und damit die Bildung von CdSe-NP weitgehend zu unterdrücken. Als erstes wurde der Cd-Vorläufer zügig eingespritzt, anschließend wurden die Bi-ITO-Substrate in die Lösung eingetaucht und erst zum Schluss wurde Se-Vorläufer langsam injiziert. Bei niedrigerer Dichte an Katalysatorpartikeln, aber gleicher Menge an Vorläuferverbindungen wurden verzweigte Nanodrähte wie bei der Zugabe von hoher Konzentration an den Vorläuferverbindungen beobachtet.

Die AFM-Bilder in der Abbildung 4.11 zeigen einen Ausschnitt (10 μm x 10 μm) der mit CdSe-Nanodrähten bewachsenen ITO-Substrate. Die Anwesenheit der Bismutpartikel am Ende der Nanodrähte bestätigt eindeutig das Nanodrahtwachstum nach SLS-Mechanismus. Aus den AFM-Bildern wird es jedoch ersichtlich, dass die Dichte der Nanodrähte viel geringer ist als die Anzahl der anfangs abgeschiedenen Katalysatorpartikel. Dies könnte teilweise an der Ablösung der

einigen Bi NPs von der Oberfläche bei der notwendigen Nanodrahtwachstumstemperatur liegen oder die Nanodrähte wurden durch den Reinigungsschritt der Substrate mit Toluol nach der Synthese von der Oberfläche separiert. Andererseits wurde auf mehreren AFM-Bildern mit niedrigen Nanodrahtausbeute (z.B. in der Abbildung 4.7 (e), (f) and (g)) beobachtet, dass nicht alle abgeschiedene Bi Partikel katalytisch aktiv sind. Möglicher Grund dafür ist die Bildung einer passivierenden Oxidschicht auf den Bi-Teilchen während der Substratreinigung zwischen dem Elektroabscheidungsverfahren und der anschließende Nanodrahtsynthese.

Die Dichte der Nanodrähte wird hauptsächlich durch die Dichte des anfänglich abgeschiedenen Bi NPs bestimmt. Dies kann aus dem Vergleich der AFM-Bilder der CdSe- Nanodrähte in der Abbildung 4.11 mit den entsprechenden AFM - Bilder der Bi-Teilchen in der Abbildung 4.7 gesehen werden, wenn die CdSe-Nanodrähte auf den identischen ITO-Substraten gewachsen wurden. Zum Beispiel ergibt eine große Dichte von Bi -Teilchen bei hohen negativen Keimbildungsspannungen (z.B. -600 mV) dichte CdSe Nanodrahtnetzwerke. Auf der anderen Seite führen geringe Keimbildungsspannungen von -400 bzw. -450 mV zu einer geringen Dichte von Bi-Teilchen, von denen einzelne unterscheidbare CdSe Drähte gezüchtet werden können.

Aus den entsprechenden AFM-Histogrammen in den Abbildungen 4.8 und 4.12 wird es ersichtlich, dass nicht nur die Dichte sondern auch der Durchmesser von CdSe Nanodrähten durch die elektrochemische Justierung der Größe von den Bi NPs gesteuert werden können. Alle resultierende CdSe Nanodrähte wurden mit relativ enger Durchmesser-Verteilung von 10-20 % präpariert, während der mittlere Durchmesser im Bereich von 100 nm bis zu 7 nm eingestellt wurde. Besonders die dünnen Nanodrähte (4.7 (m), (i), (e)) erstrecken sich über die Länge mehrerer Mikrometer. Ein direkter Vergleich der AFM-Histogramme der Nanodrähte in der Abbildung 4.12 mit den entsprechenden Bi Partikeln aus der Abbildung 4.8 legt offen, dass besonders die dünnen Nanodrähte um 80 % in Durchmesser kleiner sind als die zugehörigen Bi Partikel. Als Ergebnis konnten CdSe Nanodrähte mit einem Durchmesser von weniger als 7 nm beobachtet werden, der deutlich unter dem Durchmesser des Bulkexzitons (11 nm) liegt. Daher erlaubt die elektrochemische Abscheidungsmethode die Herstellung von Bi Nanopartikeln, die die Quantendrähte produzieren können, wobei die optischen Eigenschaften deutlich durch die Quantisierungseffekte bestimmt werden (siehe unten).

Für die dicken Nanodrähte zwischen 15-30 nm, die bei 250 °C gewachsen wurden, und solche mit einem Durchmesser von über 30 nm, die bei 270 hergestellt wurden, ist der Durchmesser der Nanodrähte immer noch etwas 20-30 % kleiner als die Größe der zugehörigen Bi Partikel. Es wurden auch mehrere

dünne Drähte mit einem Durchmesser um 10 nm wachsend aus einem großen Bismutteilchen beobachtet (e.g. in den Abbildungen 4.11 (e), (c) und 4.12 (e)). Mögliche Gründe dafür sind, dass die entsprechenden Katalysatorteilchen nicht vollständig geschmolzen waren oder die katalytische Aktivität durch die passivierende Oxidschicht herabgesetzt wurde, sodass nur bestimmte Stellen noch katalytisch aktiv übrig blieben. Jedoch als allgemeine Tendenz kann beobachtet werden, dass die dicken Nanodrähte wesentlich kürzer als die dünneren sind. Dies kann einfach aufgrund der Tatsache sein, dass das Volumen von solchen dicken Nanodrähte viel größer bei einer vorgegebenen Länge ist, was zu einem kürzeren Draht bei einer vorgegebenen Vorläufermenge führt. Ein weiterer Grund könnte die Konkurrenzreaktion von CdSe-Nanokristall-Bildung in Lösung sein, die sehr viel schneller bei hohen Temperaturen abläuft.

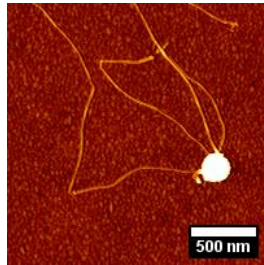


Abbildung 4.10: Mehrere dünne Drähte mit einem Durchmesser um 10 nm wachsend aus einem großen Bismutteilchen. Ausschnitt aus der Abbildung 4.11 (c).

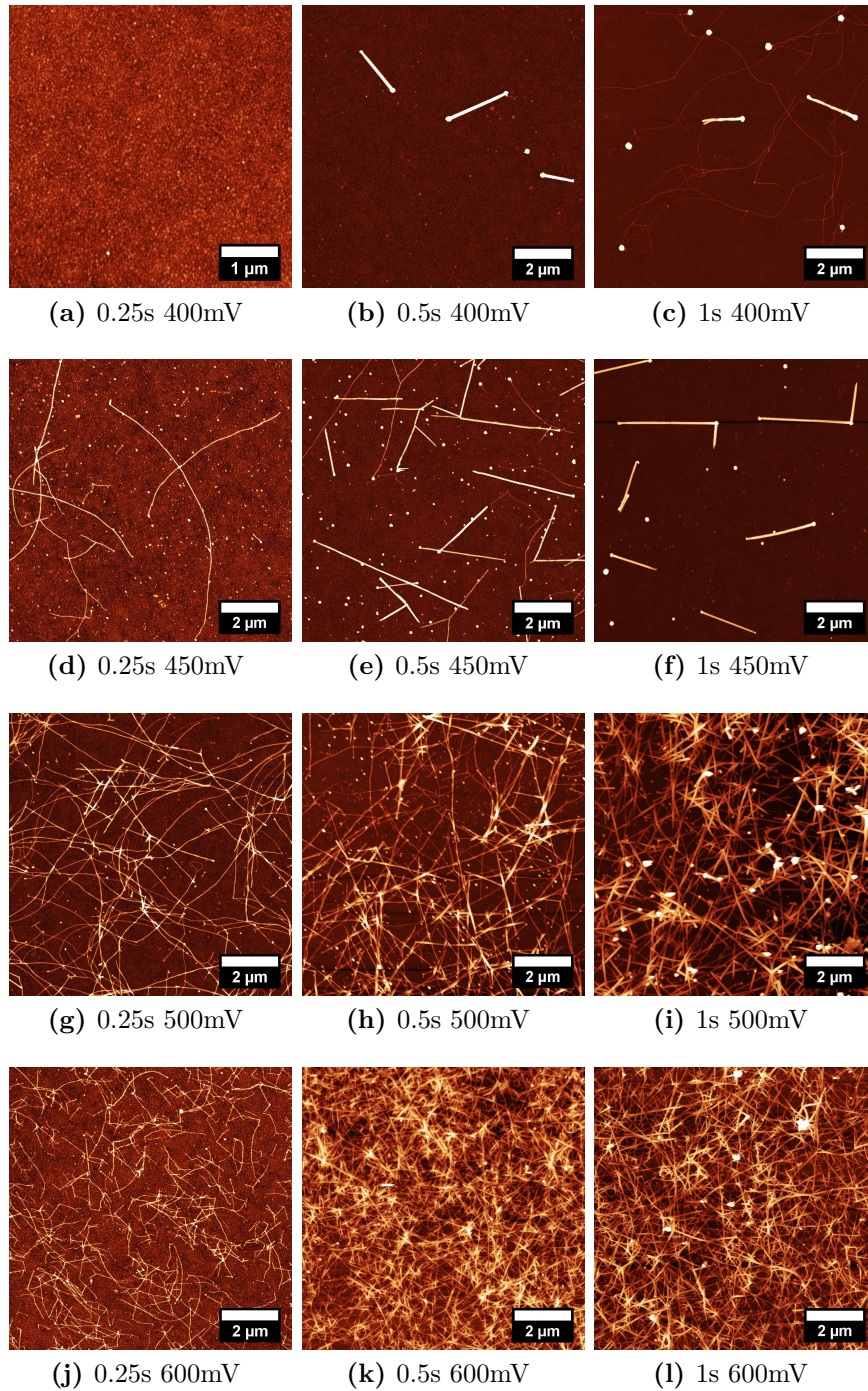


Abbildung 4.11: AFM-Bilder von CdSe Nanodrähten auf den ITO-Substraten gewachsen aus den entsprechenden Bi NPs aus der Abbildung 4.7. Parameter für die Elektrodeposition von Bi NPs als Katalysator: $E_{\text{Nucl}} = -600, -500, -450$ mV und $t_{\text{Gr}} = 0.25, 0.5, 1$ s.

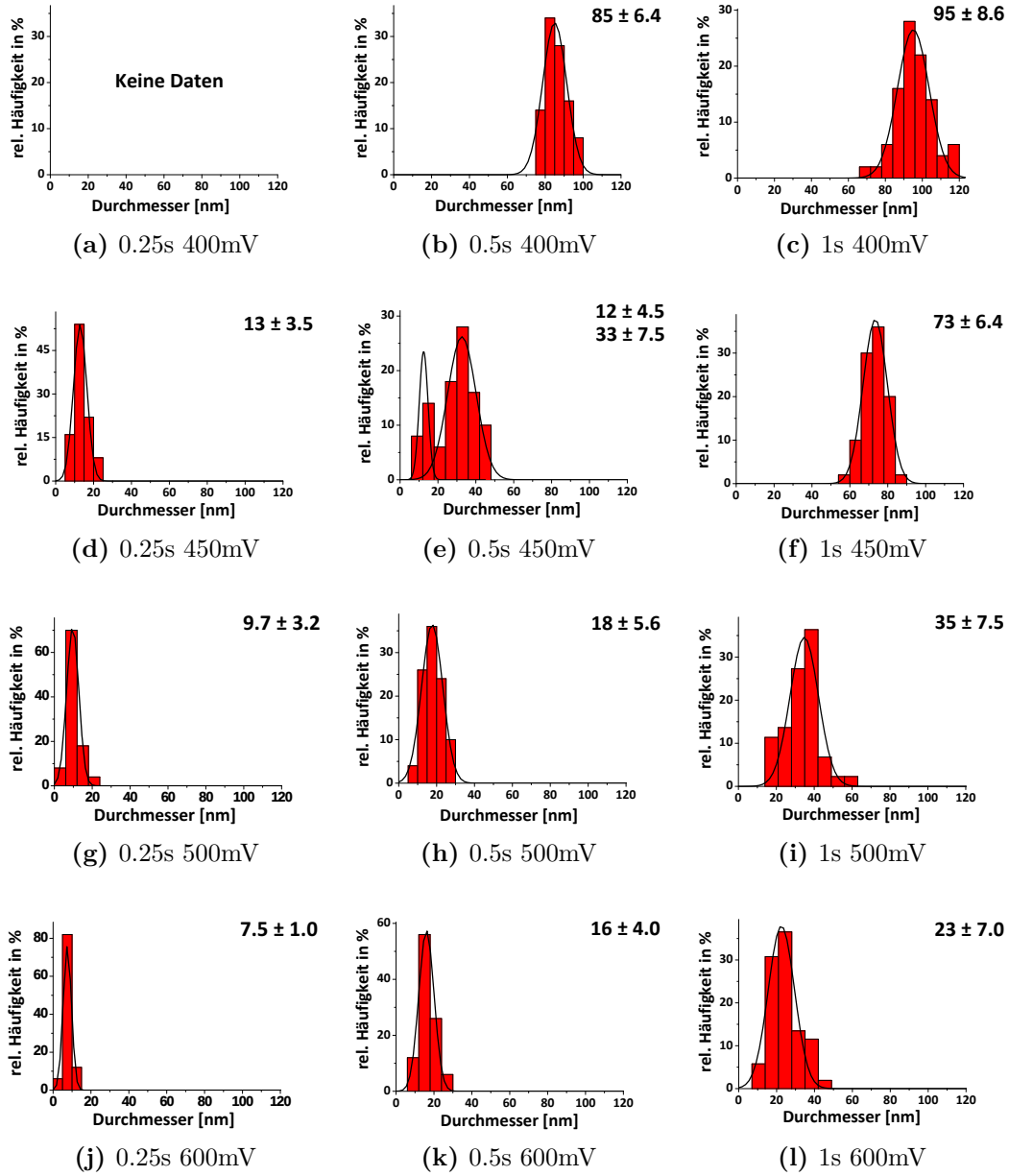


Abbildung 4.12: Histogramme von den Durchmessern der gewachsenen CdSe Nanodrähten für die Proben mit den entsprechenden AFM Bildern in der Abbildung 4.11. Parameter für die Elektrodeposition von Bi NPs als Katalysator: $E_{\text{Nucl}} = -600, -500, -450 \text{ mV}$ und $t_{\text{Gr}} = 0.25, 0.5, 1 \text{ s}$.

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

Neben der Morphologie (Durchmesser und die Länge der Nanodrähte) wurden auch die spektroskopischen Eigenschaften von CdSe Nanodrähte mittels Fluoreszenz- und Ramanspektroskopie untersucht. Hierfür wurde ein konfokales Mikroskop verwendet und nur die Proben vermessen, die durch die Anlegung einer hohen Keimbildungsspannung von -600 mV während der galvanischen Abscheidung von Bi-Nanopartikeln hergestellt wurden, um die durchschnittlichen, spektroskopischen Eigenschaften zu bestimmen. Diese hohe Keimbildungsspannung von -600 mV gewährleistet eine hohe Dichte von Bi-Teilchen und damit auch eine hohe Dichte der nachfolgend gewachsenen CdSe Nanodrähte.

In der Ramanspektroskopie weisen alle Proben zwei charakteristische Peaks bei 206 und 411 cm^{-1} auf, die aus dem Spektrum in der Abbildung 4.13 entnommen werden können. Der stärkste Mode bei 206 cm^{-1} wird zum longitudinalen optischen (LO) Phonon erster Ordnung und 411 cm^{-1} zum Oberton zweiter Ordnung zugewiesen.[132] Während die Ramanspektroskopie einen zusätzlichen Beleg für die Anwesenheit von CdSe Nanodrähte auf der Oberfläche liefert, zeigt sie auch, dass die Ramanspektren sich nur geringfügig mit dem Durchmesser der Nanodrähte ändern.

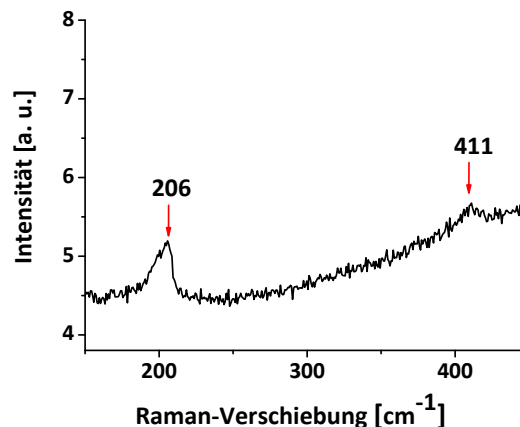


Abbildung 4.13: Typisches Ramanspektrum von CdSe Nanodrähten.

Da die Nanodrähte auf einem leitfähigen ITO Glas hergestellt wurden, konnte die PL Spektren der einzelnen Drähte nicht aufgenommen werden. Die Bandkante des Leitungsbandes vom ITO liegt tiefer als die vom CdSe, daher ist der photoinduzierte Elektronentransfer von CdSe auf ITO energetisch erlaubt. Als Folge davon wird die Intensität der Photolumineszenz vom ITO stark gedämpft. Bei einem Ensemble von Nanodrähten war es möglich, die PL-Messungen durchzuführen. Im Gegensatz zur Ramanspektroskopie unterscheiden sich die PL Spektren von den verschiedenen Substraten bedeckt mit den Nanodrähten unter-

schiedlicher Dicke wesentlich voneinander, da die entsprechende Nanodrähte durchmesser-charakteristische Photolumineszenz als Ergebnis des Quanten-Confinement-Effektes in der radialen QW Dimension aufweisen. Daher sind die PL-Peaks von den dünnen Nanodrähten in Bezug auf die Wellenlänge von 716 nm blau verschoben, die der Photonenenergie wie erwartet für die Rekombination der Elektronen-Loch-Paar über die Bandlücke im makroskopischen CdSe entsprechen würde. Zum Beispiel resultiert das blau verschobene Maximum bei 656 nm aus den Nanodrähten mit einem Durchschnittsdurchmesser von 7.5 nm, wie es in den Abbildungen 4.11 (j) und 4.12 (j) präsentiert ist. Die entsprechenden Bi-Nanopartikel wurden mit einer Wachstumszeit von nur 250 ms abgeschieden und hatte eine mittlere Höhe von 12 nm wie in den Abbildungen 4.7 (m) und 4.8 (j) gezeigt. Mit steigender Wachstumszeit werden die Bi-Nanopartikel größer und folglich die Nanodrähte dicker. Die 12 nm dicken Nanodrähte wurden aus den Bismutpartikeln erhalten, die bei einer angelegten Spannung von -600 mV 350 ms lang beim Abscheidungsprozess wuchsen (AFM Bild nicht gezeigt). Der zugehörige PL-Peak liegt bei 709 nm. Eine repräsentative Probe für Bulk-Nanodrähte erhalten bei der Wachstumszeit von 1 s enthält Nanodrähte mit dem Durchmesser von 23 nm (siehe in den Abbildungen 4.11 (l) und 4.12 (l)). Die Elektrodeposition ist demzufolge eine zuverlässige Methode zur Steuerung von Durchmesser der Nanodrähte über die Wachstumszeit der Bismutpartikel.

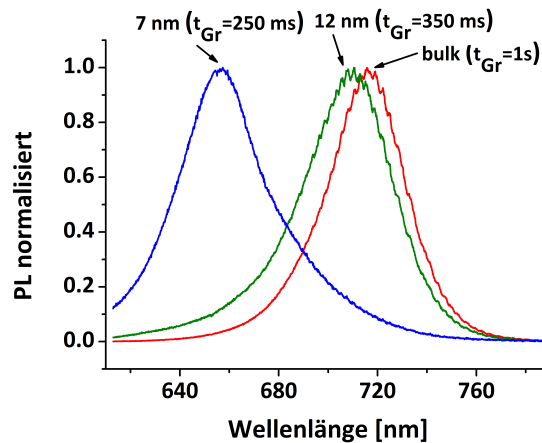


Abbildung 4.14: Normierte, bei RT aufgenommene PL-Spektren für die CdSe Nanodrähte mit den Durchmessern von 7, 12 und 23 nm gewachsen aus den abgeschiedenen Bi-Katalysatoren. Die entsprechenden PL-Peaks (Energie) sind 656 nm (1.89 eV), 709 nm (1.75 eV), 716 nm (1.73 eV).

4.2 Einfache Pulsmethode

4.2.1 Herstellung von Bismutpartikeln mittels einfacher Pulsmethode

Zusätzlich zu der Doppelpulsmethode, bei der sich gleichzeitig die Dichte und die Größe von den abgeschiedenen Nanopartikeln einstellen lassen, stellt die Pulsabscheidung eine weitere Methode zur Herstellung von Nanopartikeln bestimmter Größe dar und wird für die Metallbeschichtung der inhomogenen Oberflächen wie z.B. poröses AAO-Templat eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode gesucht, die die AAO-Poren nicht komplett mit dem Metall ausfüllt, sondern nur die Metallnanopartikel für die nachfolgende Nanodrahtsynthese auf dem ITO-Substratboden innerhalb einer AAO-Pore bildet. Damit in jeder AAO-Pore ein Katalysatorpartikel sitzt, muss die Abscheidungsmethode eine sehr hohe Dichte an Partikeln erzeugen, wobei die Partikelgröße sich nicht zu stark variieren darf. Da nur die Größe der Katalysatorpartikel gesteuert werden muss, aber nicht die Dichte, wurde hier die Pulsabscheidung gegenüber der Doppelpulsmethode bevorzugt.

Die durchschnittliche AAO-Porenweite beträgt je nach der Behandlungsdauer der AAO-Template in 5 % Phosphorsäure (siehe Kapitel 3.3.3) zwischen 60 und 90 nm und die durchschnittliche Porentiefe beträgt 200 nm. Die maximale Größe der gebildeten Nanopartikel darf die AAO-Porenweite nicht übersteigen. Um die AAO-Poren optimal mit den Katalysatorpartikeln auszufüllen, müssen die Konzentration und die Pulsparameter an die Bedingungen des AAO-Templaten angepasst werden. Um die Größe der Nanopartikel besser beurteilen zu können, wurde die Pulsabscheidung auf den reinen ITO-Substraten ohne AAO-Templat durchgeführt. Im Folgenden wird der Einfluss von angelegter Spannung, Konzentration des Elektrolyten, Pulszeiten des On/Off-Zustandes auf die Partikelbildung auf dem reinen ITO-Substrat vorgestellt. Die Spannung im Off-Zustand betrug stets 0 V. Hierbei werden die Keimbildung und -wachstum unterbrochen und der Elektrolyt durch die Diffusion nachgeliefert, da durch die Abscheidung die Elektrolytverarmung in der unmittelbaren Nähe der Arbeitselektrode, im vorliegenden Fall die ITO-Oberfläche, zunimmt.

Als erstes wurde die Auswirkung der Konzentration des Elektrolyten auf die Bismutelektrodeposition untersucht. Je höher die Konzentration, desto schneller läuft die Metallelektrodeposition und somit die Befüllung von AAO-Poren ab. Je kleiner die Konzentration, umso höher steigt das Risiko, niedrigere Dichte an Partikeln zu erhalten und somit nicht jede Pore gleichmäßig zu füllen. Die Abbildung 4.15 zeigt AFM-Aufnahmen von der Bismutabscheidung bei 0,1, 1 und 5 mM BiCl_3 und die Abbildung 4.16 die entsprechenden Histogramme.

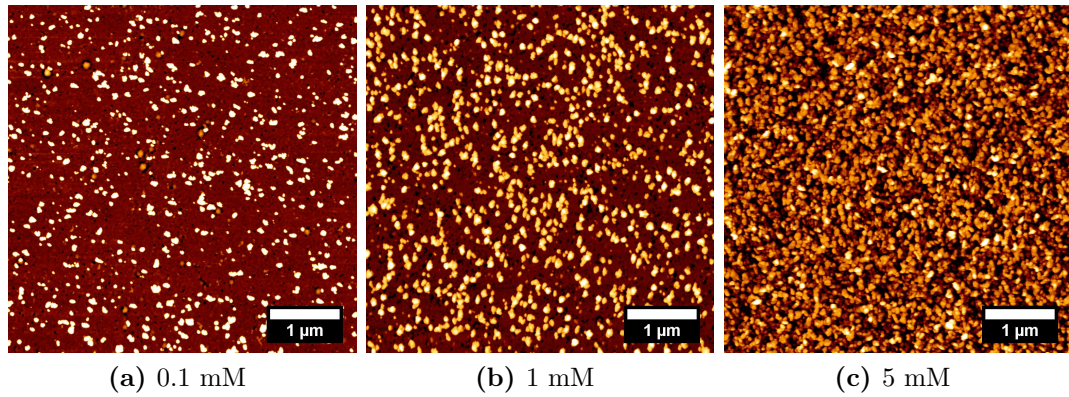


Abbildung 4.15: Einfluss der Konzentration auf die Bismutabscheidung bei den Pulsparametern: $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -1.5/0 V und $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 30/100 ms.

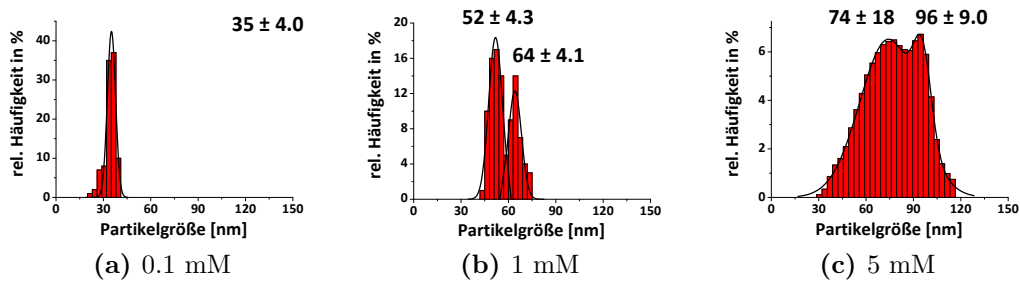


Abbildung 4.16: Histogramme für die AFM-Aufnahmen aus der Abbildung 4.15.

Der hochkonzentrierte Elektrolyt mit 5 mM BiCl_3 ergibt zwar eine flächendeckende Bismutbeschichtung, führt jedoch gleichzeitig zu einer ausgeprägten breiten Größenverteilung der Partikel. Im Vergleich hierzu ist die Konzentration mit 0.1 mM BiCl_3 nicht ausreichend, um eine hohe Dichte zu erzielen, obwohl eine enge Größenverteilung vorliegt. Die Konzentration 1 mM BiCl_3 wurde für weitere Versuche zur Einstellung der Pulsparameter auserwählt. Die zugehörigen Pulsstromverläufe aufgenommen bei den Konzentrationen 0.1 mM, 1 M und 5 mM BiCl_3 werden in der Abbildung 4.17 präsentiert. Da die Pulssequenz bestehend aus On- und Off-Zustand sich immer wieder wiederholt, wird hier nur ein repräsentativer Ausschnitt der Pulsströme innerhalb einer Pulssequenz gezeigt. Bei der Konzentration 5 mM BiCl_3 ist die Ladungsfläche viel größer als bei 0.1 und 1 mM. Da die Ladungsfläche ein Indikator für die Menge der Ladungsträger ist, lässt sich aus den Stromverläufen ableiten und somit die Beobachtung bestätigen, dass bei einer hohen Konzentration viel mehr Bismutionen reduziert

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

werden, als bei den niedrigeren. Der Unterschied zwischen den negativen Stromverläufen bei 0.1 mM und 1 mM BiCl_3 ist zwar minimal, jedoch mit sinkender Konzentration an Bismutionen steigt die Umwandlung der H^+ -Ionen zum Wasserstoff als konkurrierende Reaktion zur Bismutabscheidung.

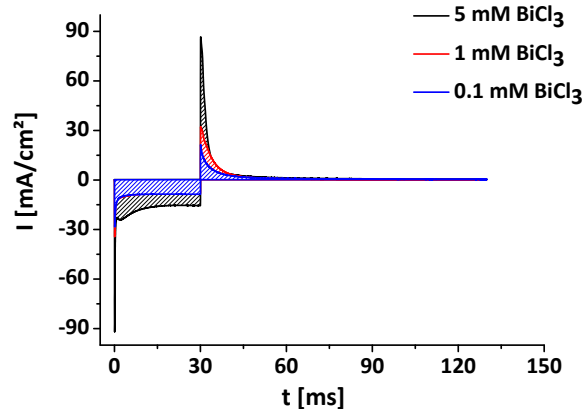


Abbildung 4.17: Pulsstromverläufe aufgenommen bei den unterschiedlichen Konzentrationen von BiCl_3 . Schwarze gestrichelte Ladungsfläche ergab sich bei 5 mM, rote bei 1 mM und blaue bei 0.1 mM.

Bei einer festgelegten Konzentration von 1 mM BiCl_3 und bei den konstanten angelegten Spannungen von -1.5 V und 0 V im On- und Off-Zustand wurde als nächster Schritt der Einfluss der Pulszeiten im On- und Off-Zustand näher untersucht. Hierzu wurde eine Matrix erstellt, in der die On-Pulszeit von 5, 10, 30 bis 50 ms und die Off-Zeit von 50, 100 bis 150 ms variiert wurden. Die Abbildung 4.19 zeigt die AFM-Aufnahmen der Bismutabscheidung bei der Variation der Pulszeiten und die Abbildung 4.20 die zugehörigen Histogramme. Zwei wichtige Trends gehen aus der Matrix hervor. Mit steigender On-Zeit steigt die Partikelgröße und mit steigender Off-Zeit sinkt die Partikelgröße. Im On-Zustand finden Keimbildung und -wachstum statt, was zu einer Zunahme der Partikelgröße führt, während im Off-Zustand diese Vorgänge unterbrochen werden. Im vorliegenden Fall wird die Pulsabscheidung in einem potentiostatischen Modus ausgeführt, die Spannung wird von einem Potentiostaten nachjustiert. Im Off-Zustand bei einer Spannung von Null Volt fließt der Strom in umgekehrter Richtung, da sich die Elektrode wie ein Kondensator verhält und sich während der Off-Zeit entlädt. Die umgekehrte Flussrichtung des Stroms bewirkt eine leichte Auflösung der Keime. Im Vergleich zu der Pulsabscheidung im galvanostatischen Modus, wo statt der Spannung der Strom angelegt wird, beträgt der Strom Null Ampere im Off-Zustand, d.h. es finden keine Oxidationsprozesse

hervorgerufen durch Strom statt.

In der Abbildung 4.18 sind die Stromverläufe während der Variation der Off-Zeit illustriert. Als repräsentatives Beispiel wurden die Pulssequenzen $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 30/50, 30/100 und 30/150 ms ausgewählt. Die Ladungsmenge gekennzeichnet durch die Ladungsfläche, die während der On-Zeit und Off-Zeit hin und her fließt, ist bei allen aufgezeichneten Stromkurven identisch, obwohl sich die Partikelgröße mit der zunehmenden Off-Zeit abnimmt. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass nicht die positive Ströme der Grund für die Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Off-Zeit sein könnten. Es liegt die Vermutung nahe, dass die gebildeten Partikel während der Off-Zeit durch das saure Medium angegriffen werden. Die Körner, die keine thermodynamisch stabile Größe erreicht haben, lösen sich auf. Der Ätzeffekt ist kein kontrollierbarer Prozess und fällt bei jeder Probe unterschiedlich aus. Z.B. hat die Off-Zeit von 100 ms eine breitere Korngrößenverteilung im Vergleich zu 50 ms oder 150 ms zur Folge.

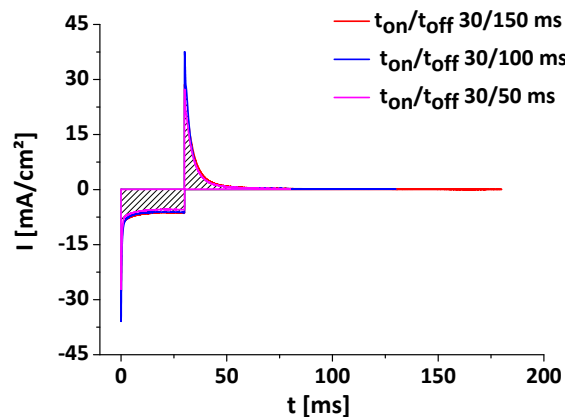


Abbildung 4.18: Pulsstromverläufe aufgenommen bei den unterschiedlichen Off-Zeiten. Die schwarz gestrichelte Ladungsfläche ist bei allen aufgezeichneten Stromkurven fast identisch.

Aus der Abbildung 4.20 wird außerdem ersichtlich, dass die durchschnittliche kleinste Größe um 20 nm erhalten aus den Pulszeiten $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 5/150 ms beträgt. Diese Partikelgröße erweist sich für die Synthese von den Nanodrähten mit den Quanten- Confinement- Eigenschaften als zu groß (siehe Kapitel 4.1). Um die noch kleinere Partikelgröße und somit dünnere Nanodrähte zu erhalten, wurde im nächsten Schritt die Spannung von -1.5 auf -0.8 und -0.6 V reduziert.

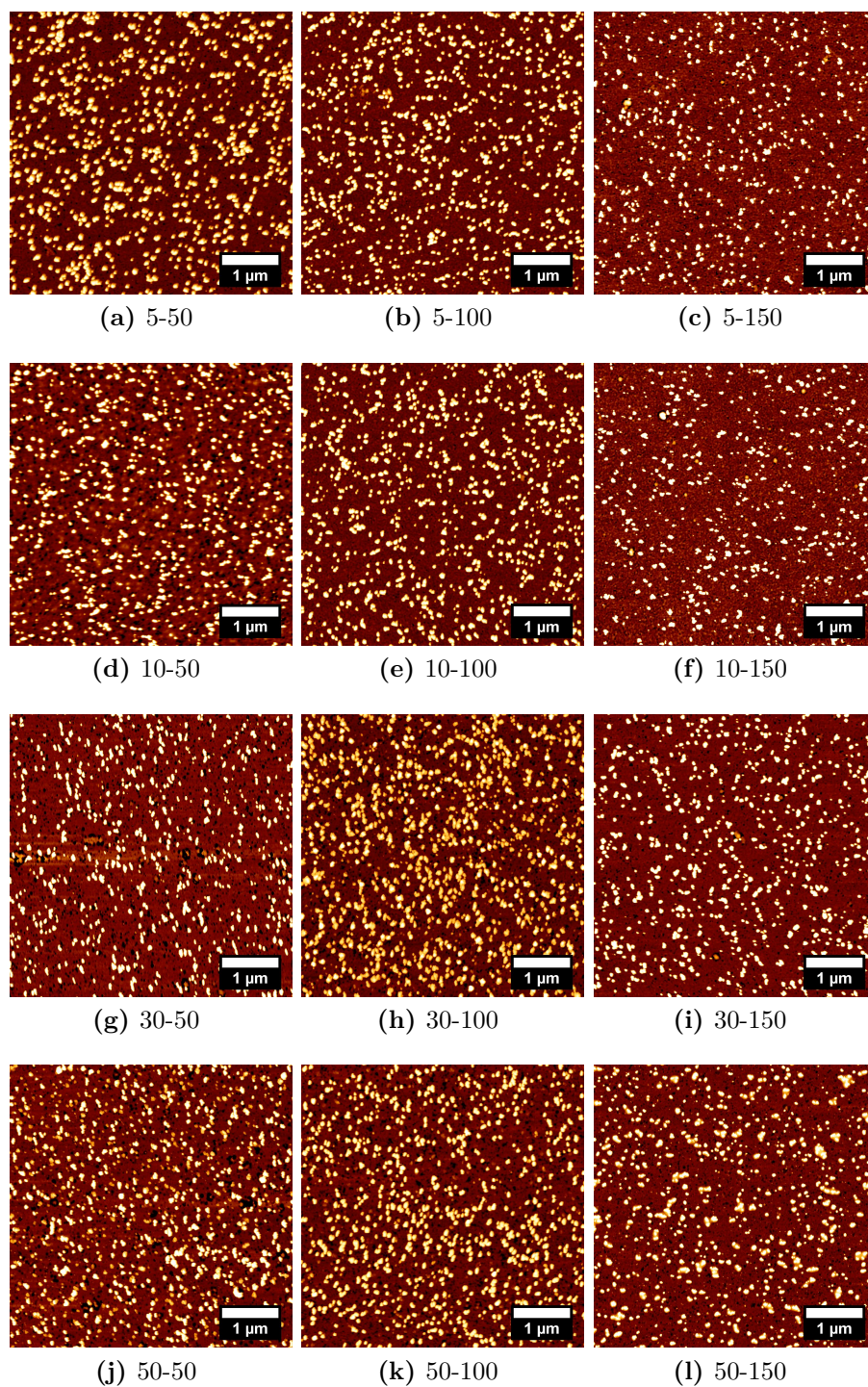


Abbildung 4.19: AFM-Aufnahmen von Bi NPs auf reinen ITO-Substraten abgeschieden bei den unterschiedlichen Pulszeiten. Weitere Parameter: 1 mM BiCl_3 , $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -1.5/0 V.

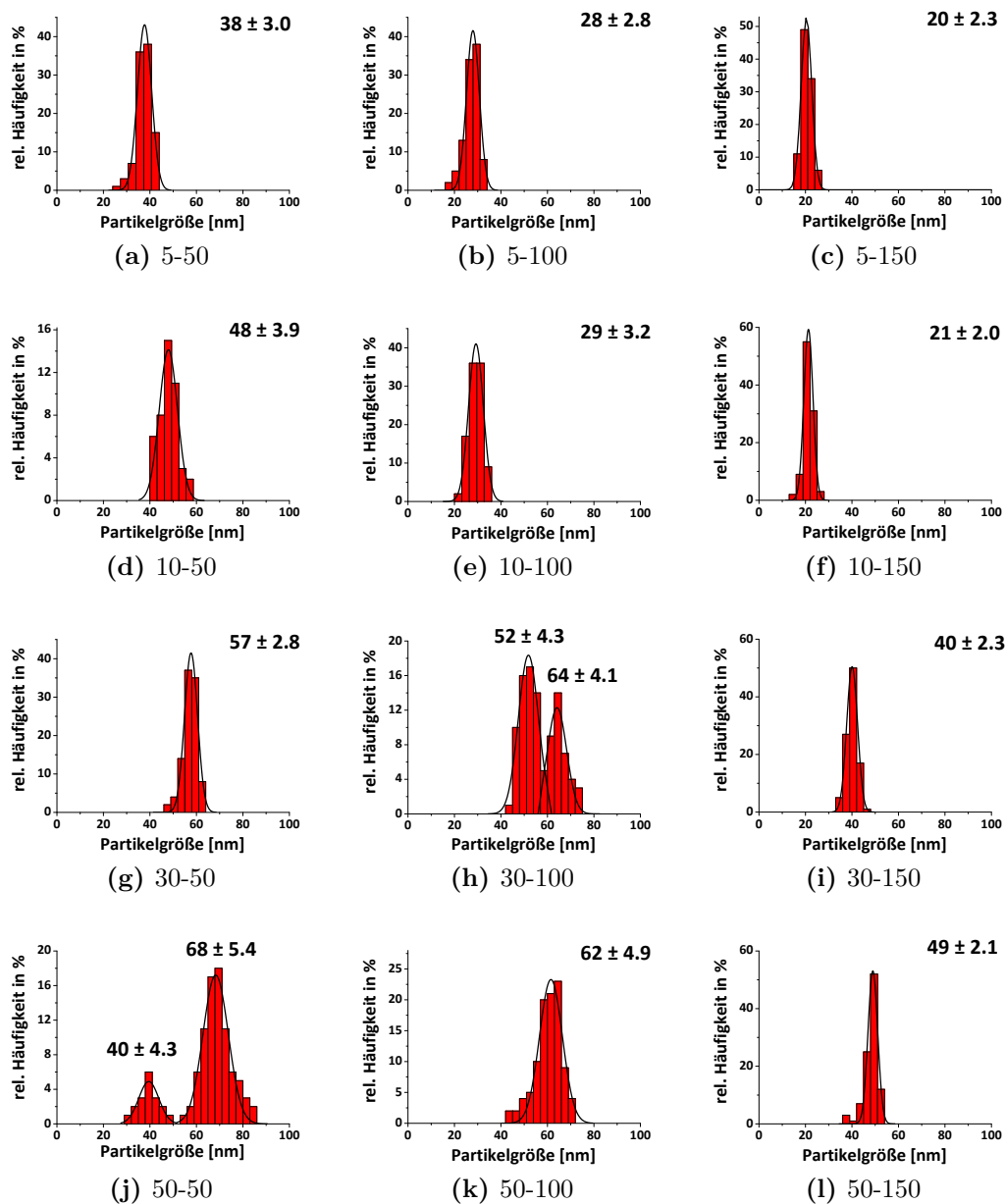


Abbildung 4.20: Histogramme für die AFM-Aufnahmen aus der Abbildung 4.19 mit Bi NPs abgeschieden mit unterschiedlichen Pulszeiten. Weitere Parameter: 1 mM BiCl₃, E_{on}/E_{off} -1.5/0 V.

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 4.21 präsentiert die Ergebnisse der Bismutabscheidung bei der Variation der Spannung von -1.5, -0.8 bis -0.6 V im On-Zustand. Aus den zugehörigen Histogrammen aus der Abbildung 4.22 lässt sich schließen, dass die Partikelgröße mit der Erhöhung der angelegten Spannung zunimmt. Die aufgenommenen Stromkurven dargestellt in der Abbildung 4.23 bestätigen diese Beobachtung. Je höher die angelegte Spannung ist, umso größer ist die Ladungsfläche und somit die Ladungsmenge, die Bismutionen zu Bismutkeimen reduziert. Der Unterschied in der Partikelgröße entsprechend der Abbildung 4.22 und der Unterschied in der Ladungsfläche entsprechend der Abbildung 4.23 zwischen -0.6 und -0.8 V fallen minimal aus.

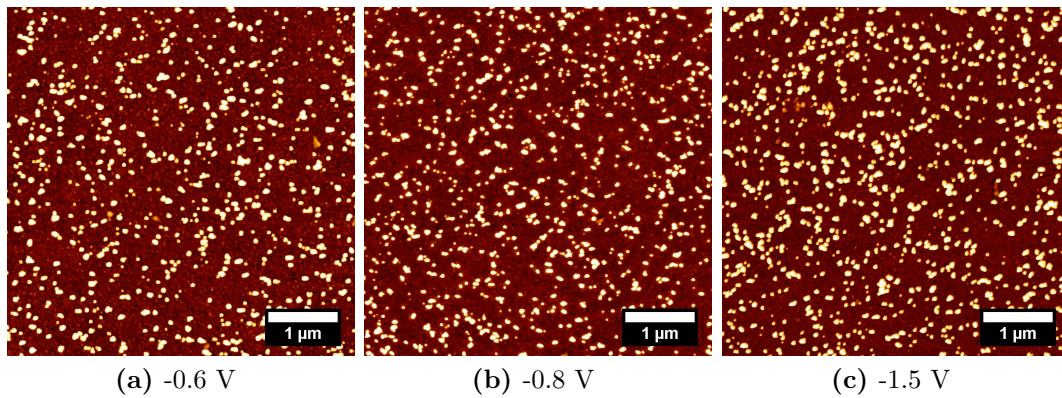


Abbildung 4.21: AFM-Aufnahmen von Bi NPs hergestellt bei den unterschiedlichen Spannungen im On-Zustand. Weitere Parameter: 1 mM BiCl₃, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 5/100 ms.

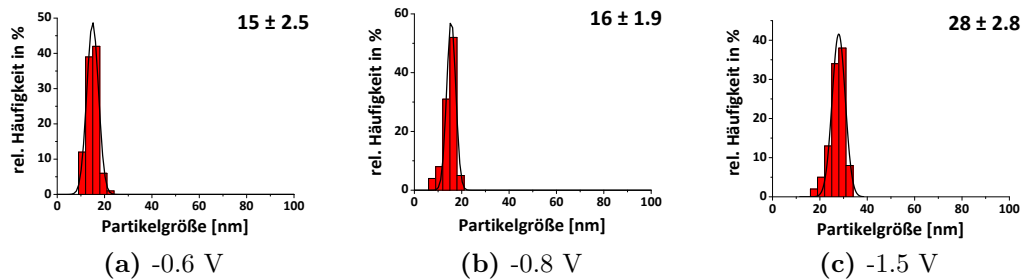


Abbildung 4.22: Histogramme für die AFM-Aufnahmen mit Bi NPs aus der Abbildung 4.21 abgeschieden bei den unterschiedlichen Spannungen im On-Zustand. Weitere Parameter: 1 mM BiCl₃, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 5/100 ms.

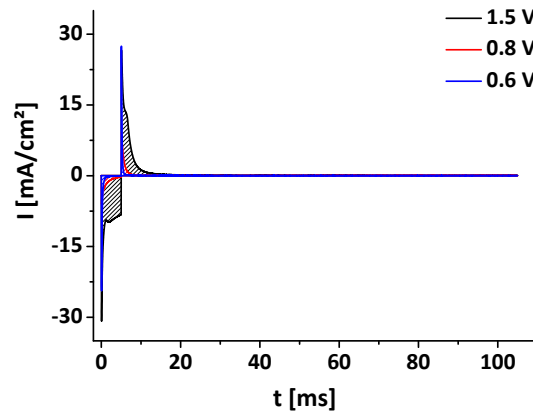


Abbildung 4.23: Stromkurven aufgenommen bei den unterschiedlichen Spannungen bei der Abscheidung von Bi NPs aus der Abbildung 4.21. Schwarze gestrichelte Ladungsfläche ergab sich bei -1.5 V, rote bei -0.8 V und blaue bei -0.6 V.

Die kleinste, durchschnittliche Partikelgröße gemäß der Abbildung 4.21 (a) liegt um 15 nm. Um noch kleinere Partikel herstellen zu können, wurde im weiteren Schritt die Konzentration von 1, 0.1 bis 0.01 mM BiCl_3 variiert. Die Ergebnisse der Bismutabscheidung bei den unterschiedlichen Konzentrationen und die zugehörigen Histogramme werden in den Abbildungen 4.24 und 4.25 vorgestellt. Wie oben bereits beschrieben und mit den aufgenommen Stromkurven belegt, sinkt die Partikelgröße mit der Konzentrationsabnahme. Bei der Konzentration von 0.01 mM wurde die kleinste, durchschnittliche Größe von 6.5 nm erreicht. Im Kapitel 4.1 wurden die dünnsten CdSe Nanodrähte mit den Quanten- Confinement- Eigenschaften und mit einem Durchmesser um 7.5 nm aus den Bismutkatalysatorteilchen mit der kleinsten, durchschnittlichen Größe von 12 nm synthetisiert. Demnach eignen sich die erhaltenen Partikelgrößen abgeschieden bei 0.1 mM und 0.01 mM BiCl_3 zur Herstellung von Nanodrähten, die Quanteneffekte aufweisen.

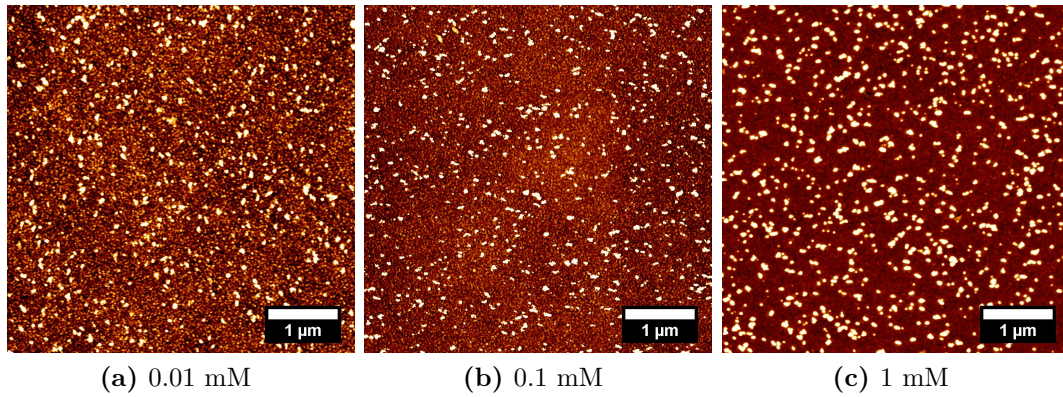


Abbildung 4.24: AFM-Aufnahmen mit den Bi NPs abgeschieden bei den unterschiedlichen Konzentrationen. Weitere Parameter: $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -0.8/0 V , $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 5/100 ms.

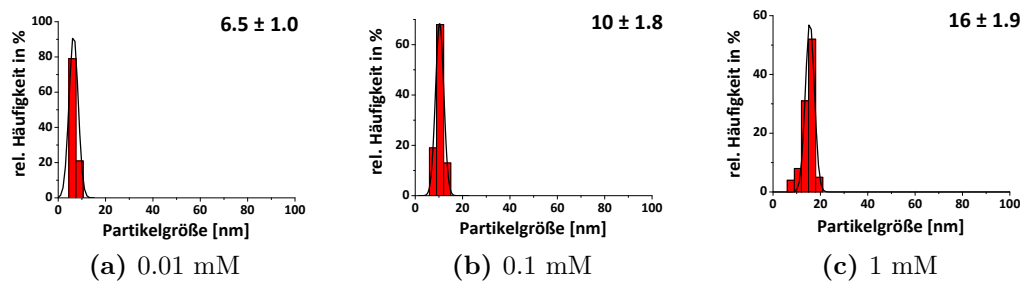


Abbildung 4.25: Histogramme für die AFM-Aufnahmen mit Bi NPs aus der Abbildung 4.24 abgeschieden bei den unterschiedlichen Konzentrationen. Weitere Parameter: $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -0.8/0 V , $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 5/100 ms.

4.3 Synthese von 1D Nanostrukturen aus dem AAO-Templat

Die horizontal orientierten 1D Nanostrukturen auf einem Substrat lassen sich aus den elektrochemisch abgeschiedenen Katalysatorpartikeln herstellen. Zum vertikalen Wachstum von 1D Nanostrukturen auf einem Substrat wird in der vorliegenden Arbeit ein poröses Templat aus Aluminiumoxid eingesetzt. Sowohl Nanodrähte als auch Kohlenstoffnanoröhrchen lassen sich aus den Poren eines AAO-Templaten wachsen. Voraussetzung hierfür ist das Vorhandensein eines Katalysatorpartikels, der auf der elektrisch leitfähigen ITO-Oberfläche im Inneren

einer Pore elektrochemisch abgeschieden wurde. Im Folgenden werden die Synthesen von CdSe und InP Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs nach SLS-Methode und die CVD-Synthese von Kohlenstoffnanoröhren aus den Eisenpartikeln unter dem Einsatz eines AAO-Templaten präsentiert.

4.3.1 Synthese von CdSe und InP Nanodrähten

Im vorherigen Kapitel 4.2 wurde die elektrochemische Synthese von den Bismutkatalysatorteilchen auf reinen ITO-Substraten vorgestellt. Die gewonnenen Parameter für die Elektrodeposition wurden auf die Substrate mit einem AAO-Templat übertragen. Wie bereits im Kapitel 4.1 beschrieben, dient Bismut als Katalysator für die Synthese von CdSe Nanodrähten, deren Existenz mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen wurde. Um die Katalysatorwirksamkeit von Bismut für die Synthese von InP Nanodrähten zu bestätigen, wurden als erstes die InP Nanodrähte auf einer AAO-freien ITO-Oberfläche gewachsen. Die Bismutpartikel wurden bei den folgenden Parametern abgeschieden: 1 mM BiCl_3 , $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -1.5/0 V, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 30/100 ms. Die Abbildung 4.26 zeigt ein dichtes Netzwerk an gewachsenen InP Nanodrähten und die Abbildung 4.27 belegt ihre Existenz mittels Raman-Spektralanalyse. Die erhaltenen Signale bei 305 nm und 344 nm liegen nahezu genau bei den von Shuzhen et al. publizierten Werten von 303 nm und 345 nm für Indiumphosphid.

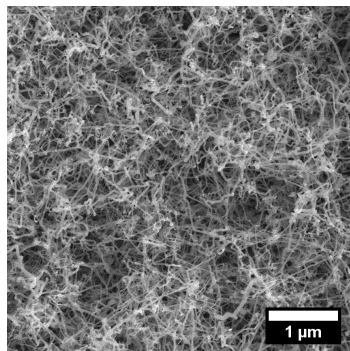


Abbildung 4.26: REM-Aufnahme von InP Nanodrähten auf ITO ohne AAO-Templat.

Im Vergleich zu InP Nanodrähten lassen sich die CdSe Nanodrähte bereits unter dem Schmelzpunkt vom massiven Bismut synthetisieren, während die Synthesereaktion von InP erst ab 285 °C starten kann, unabhängig davon, wie klein die Bismutpartikel vorliegen. Im Kapitel 4.1 wurde die CdSe-Nanodrahtsynthese bereits bei 220 °C unter dem Einsatz der kleinsten Katalysatorgröße durchgeführt. Um den Unterschied zwischen InP und CdSe-Nanodrahtwachstum zu verdeutlichen, wurde eine dichte Bismutpartikel-Schicht auf einem reinen ITO-Substrat

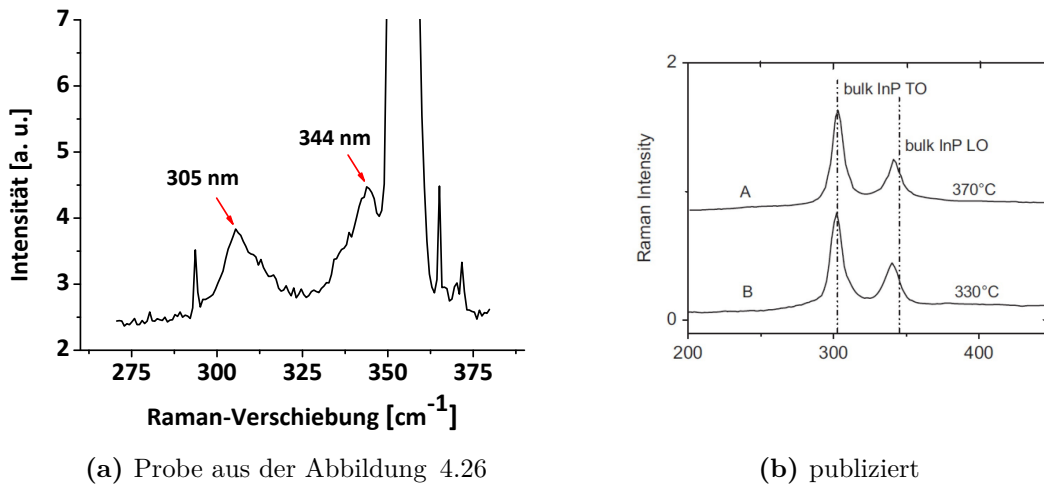


Abbildung 4.27: Raman-Spektrum der Probe aus der Abbildung 4.26 im Vergleich zum publizierten Raman-Spektrum von Yu et al.[133]

elektrochemisch erzeugt. Die Bismutpartikel wurden aus einer 5 mM BiCl_3 bei den Pulsparametern $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -1.5/0 V, $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 30/100 ms abgeschieden. Wie bereits im Kapitel 4.2 beschrieben, hat eine hohe Konzentration des Elektrolyten nahezu eine geschlossene Schicht bestehend aus Bi NPs zur Folge. Während der Nanodrahtsynthese schmelzen die abgeschiedenen Bismutkörner bei hoher Temperatur unter der Bildung von sphärischen Kugeln unterschiedlicher Größe. Die

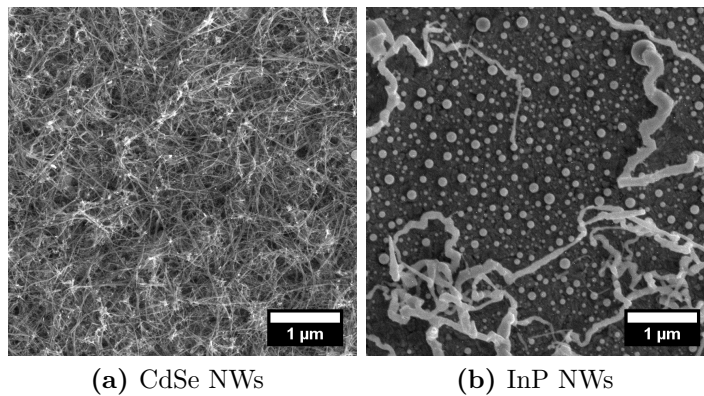


Abbildung 4.28: Nanodrähte gewachsen aus Bi NPs abgeschieden aus 5 mM BiCl_3 -Lösung.

Abbildung 4.28 zeigt deutlich, dass die elektrochemisch abgeschiedene, dichte Bismutpartikelschicht während der InP-Nanodrahtsynthese bei 285 °C viele in-

aktive sphärische Partikel bildet. Die Ausbeute an InP Nanodrähten fehlt daher sehr gering aus. Wenn jedoch aktive Bismutkeimzentren vorliegen, dann ragen sehr dicke, vereinzelte Nanodrähte aus den Bismutkatalysatoren hervor. Im Gegensatz hierzu hat eine solche dichte Bismutpartikelschicht viel höhere Affinität zum CdSe-Precursor, bereits bei 271 °C wächst ein dichtes Netzwerk von dünnen CdSe-Nanodrähten. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass für die InP-Nanodrahtsynthese die vereinzelt, aktiven Katalysatorpartikel viel besser als eine nahezu geschlossene Katalysatorschicht geeignet sind. Um das Risiko zu minimieren, dass die AAO-Poren ungleichmäßig mit dem Bismutmaterial bei der Elektrodeposition gefüllt werden, wurde für die nachfolgende Versuche 1 mM statt 5 mM BiCl_3 -Lösung für die Bismutabscheidung festgelegt.

Die Steuerung des Nanodrahtdurchmessers wird über die Einstellung der Bismutnanopartikelgröße erreicht. Je kleiner die Katalysatorpartikel, umso dünner sind die Nanodrähte. Für eine vertikale Ausrichtung eines Nanodrahtes ist der schmale Durchmesser nicht ausreichend. Je dicker die 1D Nanostrukturen, umso stabiler ragen sie aus den AAO-Poren hervor. Wie oben bereits erwähnt, liegt die durchschnittliche AAO-Porenweite je nach der Behandlungsdauer der AAO-Template in 5 % Phosphorsäure (siehe Kapitel 3.3.3) zwischen 60 und 90 nm. Die elektrochemisch erzeugten Bi NPs müssen demnach innerhalb einer Pore den ganzen Porenboden bedecken. Die geeigneten Parameter für die Pulsabscheidung in die Poren wurden aus der Bismutabscheidung auf den AAO-freien ITO Substraten entnommen (siehe Kapitel 4.2). Die Spannung $E_{\text{on}}/E_{\text{off}}$ -1.5/0 V und die Abscheidungsgesamtdauer von 6.5 s wurden bei den folgenden Versuchen konstant gehalten und die Pulszeiten $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 10/100, 30/100 und 50/100 ms variiert. In den Abbildungen 4.29 und 4.30 sind die Ergebnisse aus den mit Bismut katalysierten SLS-Synthesen von CdSe und InP Nanodrähten präsentiert.

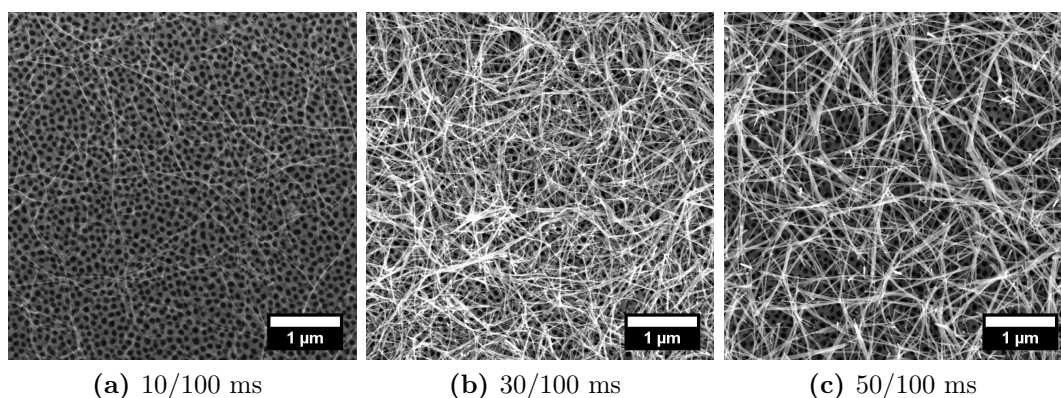


Abbildung 4.29: REM-Bilder von CdSe Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs abgeschieden bei den unterschiedlichen Pulszeiten $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$.

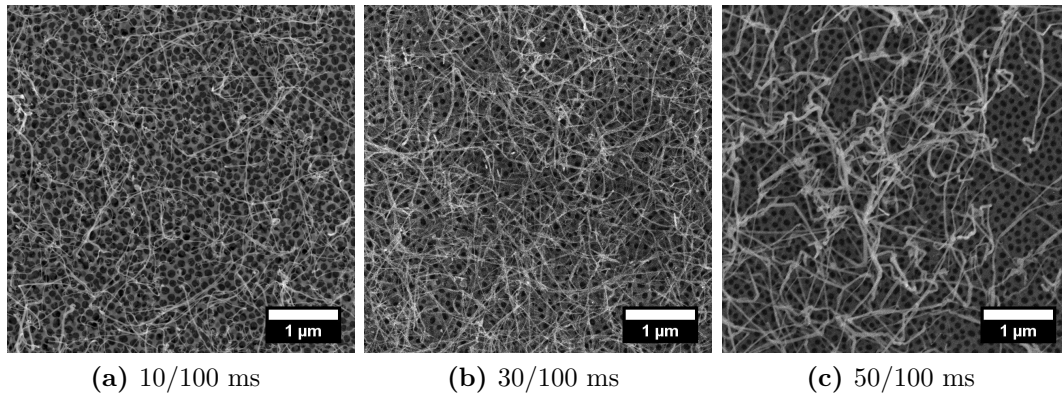


Abbildung 4.30: REM-Bilder von InP Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs abgeschieden bei den unterschiedlichen Pulszeiten $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$.

Aus den praktischen Ergebnissen aus dem Kapitel 4.2 lässt sich folgern, dass mit der Zunahme der On-Zeit während der Bismutabscheidung die Bismutpartikelgröße und somit der Durchmesser der Nanodrähte steigen. Der Durchmesser von den dünnen CdSe oder InP Nanodrähten liegt um 20 nm und erreicht max. 50 nm bei den dicken Nanodrähten. Die Poren mit einem Porendurchmesser zwischen 60 und 90 nm abhängig von der Templatherstellung werden nicht vollständig mit Nanodrähtmaterial ausgefüllt. Die dünnen Nanodrähte wurden bei allen On-Pulszeiten beobachtet. Die dicken Nanodrähte wuchsen primär aus den Bi NPs abgeschieden bei den höheren On-Zeiten. Aus den vorliegenden REM-Aufnahmen weisen alle Proben eine breite Durchmesserverteilung auf. Daraus lässt sich schließen, dass es kein direkter Zusammenhang zwischen den On-Zeiten und dem Durchmesser von Nanodrähten besteht. Die Bismutabscheidung in den AAO-Poren wird vor allem von der Güte des AAO-Templaten beeinflusst. Wenn die AAO-Poren nicht vollständig geöffnet vorliegen, bilden sich kleine Bismutpartikel trotz einer längeren On-Zeit. Aus allen REM-Aufnahmen wird außerdem noch ersichtlich, dass nicht aus jeder Pore ein Nanodraht wächst und die Dichte an gewachsenen Nanodrähten daher sehr gering ausfällt. Die Ursachen können in der Herstellung des AAO-Templaten, Bismutabscheidung, Synthese und im letzten Reinigungsschritt liegen:

- Die AAO-Pore wurde nicht bis zur ITO-Oberfläche während des Eintauchverfahrens in 5 % Phosphorsäure geöffnet.
- Die ITO-Oberfläche wurde von stark saurem Medium unter dem Verlust der elektrischen Leitfähigkeit angegriffen.
- Eine passivierende Oxidschicht um das Bismutkatalysator setzte seine Katalysatorwirkung außer Kraft.

- Die Nanodrähte haben keine Verankerung mit der ITO-Oberfläche, wenn der Bismutkatalysator während des Nanodrahtwachstums nach oben weg von der ITO-Oberfläche geschoben wird.
- Die Nanodrähte wurden vom Toluol im letzten Reinigungsschritt vom Substrat gespült.

Die oben genannten Ursachen zeigen noch einmal deutlich, dass viele Einflussfaktoren auf das Ergebnis des Nanodrahtwachstums auf einem Substrat eingreifen und jedes AAO-Templat mit darin abgeschiedenen Bi NPs ein Unikat ist. Um die elektrochemische Abscheidung von Bismutpartikeln und die Herstellung der AAO-Template auf ihre Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden die Strom-Zeit-Kurven hierfür herangezogen. Eine Strom-Aufnahme gibt Auf-

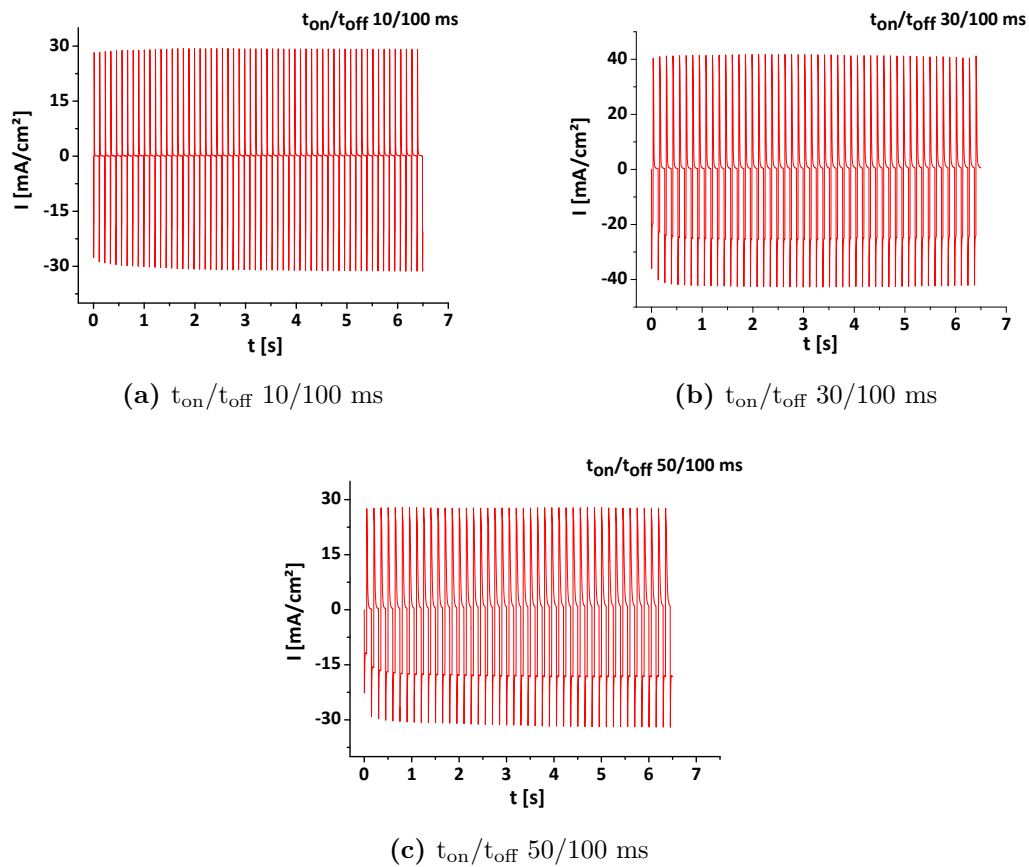


Abbildung 4.31: Repräsentative Strom-Zeit-Kurven aufgenommen während der Bismutabscheidung in die AAO-Poren bei den unterschiedlichen Pulszeiten.

schluss darüber, wie stabil eine Pulsabscheidung verlief. Radikale Stromabnahme, lange Aufladungszeiten der elektrischen Doppelschicht an der Grenzfläche Metall/Lösung beim Start der Abscheidung, lange Off-Zeiten sind ein Indikator dafür, dass die Bismutabscheidung nicht gelungen war. Die häufigsten Ursachen liegen in der Güte eines AAO-Templaten wie z.B. Vorhandensein einer Barriere-schicht, elektrischer Leitfähigkeit der ITO Oberfläche und der Kontaktierung. Beim Auftreten der Stromverluste während der Bismutabscheidung wurden die AAO Template aussortiert. Die Strom-Zeit-Kurven in der Abbildung 4.31 sind die repräsentativen Beispiele für eine erfolgreiche elektrochemische Abscheidung bei den Pulszeiten $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ 10/100, 30/100 und 50/100 ms. Bei allen Stromverläufen aus 4.31 (a), (b) und (c) sind die anfänglichen Aufladungseffekte der elektrischen Doppelschicht zu beobachten. Diese kennzeichnen sich durch die Abnahme der Stromamplitude nur nach wenigen Pulsen, danach stabilisiert sich die Pulsabscheidung und die Stromamplituden bleiben konstant.

Allein die Optimierung der Pulsabscheidung von Bismutkatalysatoren führt nicht zum Ziel eines vertikal gerichteten Nanodrahtwachstums. Die CdSe und InP Nanodrähte aus den Abbildungen 4.29 und 4.30 sind noch deutlich zu lang und bilden einen dichten, horizontal orientierten Netzwerk, so dass das AAO-Templat seine Bedeutung verliert. Kurze Nanodrähte, die vertikal in der Pore wachsen und gerade aus den Poren heraus schauen, würden dem AAO-Templaten wieder seine Funktion zurückgeben. Für die Synthese von kurzen Nanodrähten spielen nicht nur die Reaktionsdauer, sondern auch die Precusormenge eine entscheidende Rolle. Im nächsten Schritt wurde der Fokus auf die Optimierung der Precusormenge bei der InP Synthese gerichtet, während die Reaktionsdauer von 3 min und die Reaktionstemperatur von 285 °C konstant gehalten wurden. In der Abbildung 4.32 sind die REM-Aufnahmen von InP Nanodrähten gewachsen aus den Synthesen mit den verschiedenen Precusormengen von 250 bis 450 μL demonstriert.

Werden die REM-Aufnahmen aus der Abbildung 4.32 in Relation zur InP Precusormenge gesetzt, wird ein direkter Zusammenhang zwischen zunehmender Precusormenge und ansteigender Länge der einzelnen Drähte deutlich. In der Probe 4.32 (a) ragen nur wenige Bismutpartikel aus den Poren hervor. Die Precusormenge von 250 μL scheint nicht ausreichend zu sein, um ein poren-ausfüllendes oder stark in die Länge gehendes Wachstum zu ermöglichen. Es stellt sich die Frage, ob sich mit einem Unterschuss an Precursor prinzipiell ein flächen-deckendes Wachstum extrem kurzer aber ausgerichteter Nanodrähte erreichen lässt. Die Bismutpartikel, die mit InP Vorläuferverbindungen nicht reagieren, würden höchstwahrscheinlich schmelzen und die Poren verlassen. Die Erhöhung der Precusormenge auf 300 μL führt zu einer deutlich besseren Besetzung der Poren mit InP Nanodrähten (siehe Probe 4.32 (b)). Fast in jeder Pore sitzt ein

Bismutkatalysator als Kopf eines InP Nanodrahtes. Vereinzelt sind auch aus den Poren wachsende Drähte zu beobachten.

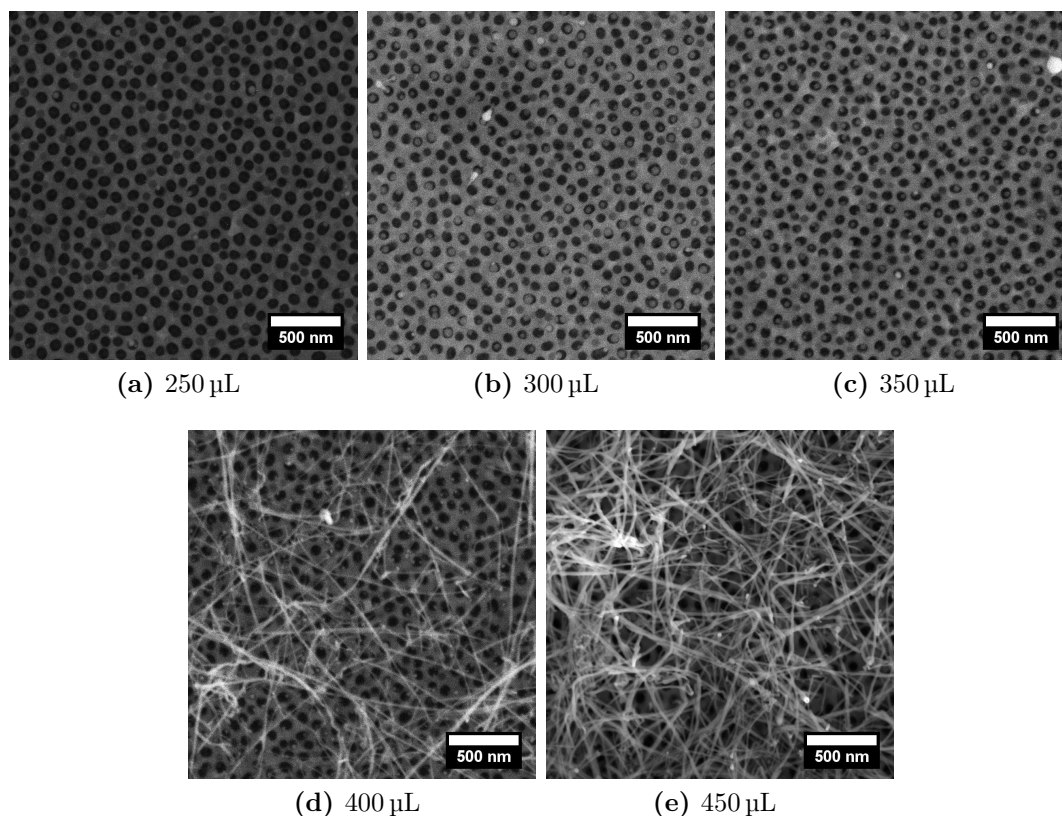


Abbildung 4.32: REM-Aufnahmen mit InP Nanodrähten gewachsen bei den unterschiedlichen Zugaben von Vorläuferverbindungen.

Eine weitere Steigerung der Precursormenge auf 350 μL bewirkt nahezu keine Verbesserung gegenüber der in Probe 4.32 (b) verwendeten 300 μL . Weitere Erhöhungen der Precursormenge auf 400 μL oder 450 μL verstärken nur das Drahtwachstum einzelner Nanodrähte (Proben 4.32 (d) und (e)). Diese können ganze Teppiche auf dem Substrat bilden oder zu extrem langen Drähten führen.

Anzunehmen ist, dass die Bismut-Teilchen unterschiedlich in ihrer Aktivität sind. Die aktiven Keimzellen, die bereits mit InP Vorläuferverbindungen gesättigt sind, zeigen eine höhere Affinität zum InP Precursor als die ungesättigten Bi-Katalysatorpartikel und reagieren schneller mit dem Precursor. Die mit einer Oxidschicht überzogenen Bismutteilchen sind weniger reaktiv, reagieren daher langsamer oder gehen in die Lösung. Weiterhin ist zu vermuten, dass TOP als Lösungsmittel eine reduzierende Wirkung auf das Bismut hat und die Aufnahme des Precursors bei den bereits keimenden, mit InP gesättigten Bismutpartikeln

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

mehr unterstützt als bei den neu aktivierten. Aus oben genannten Annahmen lässt sich schließen, dass die Nanodrähte unterschiedlich schnell aus den Bismutpartikeln je nach der Aktivität des Katalysators wachsen.

Um die gravierenden Katalysatorunterschiede zu minimieren, wurde der Fokus auf die Bismutabscheidung zurück geworfen. Anscheinend produziert die Pulsabscheidung in der Off-Zeit dünne passivierende Oxidschichten, die enorm die Katalysatoraktivität herabsetzten. Im nächsten Schritt wurden die Bismutpartikel bei einer konstanten Spannung von -1.5 V abgeschieden. Die Abbildung 4.33 präsentiert die Ergebnisse der CdSe und InP Nanodrahtsynthese aus Bi NPs abgeschieden 1.5 und 2 s lang.

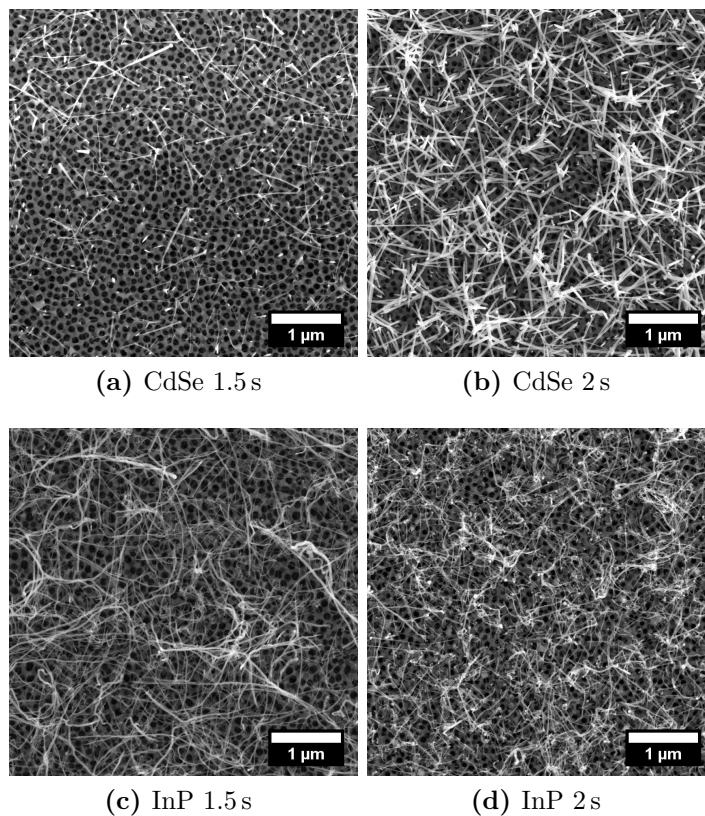


Abbildung 4.33: REM-Bilder von CdSe und InP Nanodrähten gewachsen aus Bi NPs abgeschieden bei einer konstanten Spannung. Die Bi Abscheidungsdauer betrug bei (a) 1.5 s und bei (b) 2 s. Die unteren Bilder sind vergrößerte Ausschnitte aus den oberen.

Bei einer konstanter angelegten Spannung werden die AAO-Poren ohne Unterbrechung durch die Off-Zeiten gefüllt. Da ITO-Oberfläche keine homogene elektrische Leitfähigkeit entlang der gesamten Oberfläche aufweist, liegt die Vermu-

tung nahe, dass jede Pore unterschiedlich schnell gefüllt wird. Dies führt zu den unterschiedlich großen Bismutpartikel und folglich zu den unterschiedlich dicken Nanodrähten, was gegen die Elektrodeposition bei einer konstanter Spannung spricht. Ein Vorteil entsteht jedoch, wenn es nur darum geht, die hohe Dichte an Nanodrähten zu erhalten. Hierfür müsste jedoch die Porentiefe viel mehr als 200 nm betragen, damit auch jede Pore gefüllt wird. Die Proben aus 4.33 (b) und (d) im Vergleich zu 4.33 (a) und (c) verfügen über eine höhere Dichte an Nanodrähten. Nichtsdestotrotz wächst nicht aus jeder Pore ein Nanodraht, dies hängt wiederum vermutlich mit der Qualität des AAO-Templaten zusammen (siehe Abbildung 4.34). Dieser Ausschnitt, der zu der REM-Aufnahme aus der Abbildung 4.33 (d) gehört, veranschaulicht außerdem noch, dass die CdSe-Nanodrahtsynthese nach einer Bottom-up-Methode verlief. Eine weitere Auffälligkeit stellen die verzweigten Nanodrähte dar, die darauf hinweisen, dass vermutlich zu eine große Menge an Vorläuferverbindungen eingesetzt wurde.

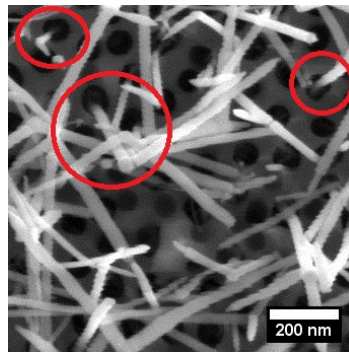


Abbildung 4.34: Ausschnitt einer REM-Aufnahme aus der Abbildung 4.33 (d).

Es wurde schon mehrfach erwähnt, dass die Qualität des AAO-Templaten auf das Nanodrahtwachstum einen entscheidenden Einfluss nimmt. Zum einen müssen die Poren für die Bismutabscheidung geöffnet sein, d.h. die Barrierschicht muss vollständig entfernt sein, sonst werden keine Katalysatorpartikel abgeschieden.

Ein weiteres Merkmal stellen die Oberflächenbeschaffenheit und die elektrische Leitfähigkeit des Untergrundes dar. In der Abbildung 4.35 ist deutlich die raue ITO-Oberfläche, auf dem porösen AAO-Templat liegt, zu erkennen. Die Rauigkeit der ITO-Oberfläche besteht aus sehr vielen Spitzen, an denen sich nur ein kleiner Partikel bilden kann (siehe Abbildung 4.36(b)). Je homogener und flacher die Oberfläche ist, umso größer breit flächiger können sich die Partikel abscheiden. Die elektrische Leitfähigkeit der ITO-Oberfläche kann durch die Säuren, Salzsäure während der Bismutabscheidung und Phosphorsäure während der Po-

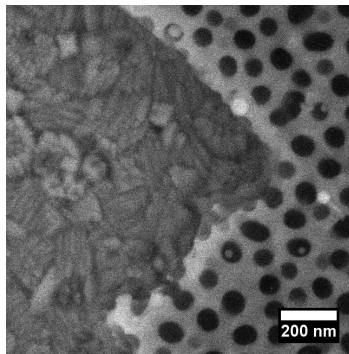
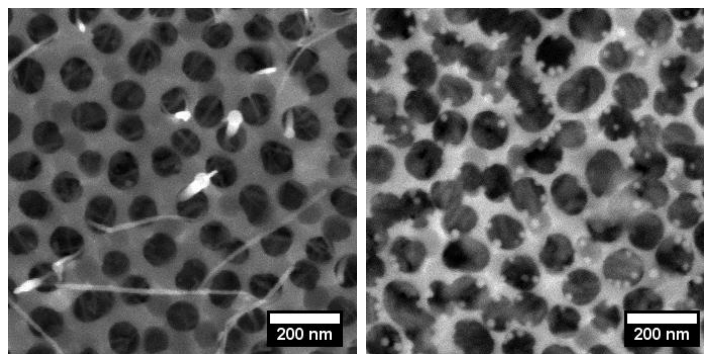


Abbildung 4.35: REM-Aufnahme von AAO-Templat und ITO-Oberfläche.

renenerweiterung, herabgesetzt werden. Besonders die Spitzen der ITO-Oberfläche werden zuerst angegriffen. Auch die Dauer der Porenerweiterung kann sich negativ auf die Qualität des AAO-Templaten auswirken. Es werden nicht nur die Wände der Poren erweitert, auch die tragenden Säulen der Poren werden entfernt, sodass die Nanodrähte unter dem Templat in die Länge wachsen (siehe Abbildung 4.36(a)).



(a) NWs unter den Poren (b) Inhomogene Leitfähigkeit von ITO

Abbildung 4.36: Effekt der Phosphorsäure auf die Poren während der Porenerweiterung.

4.3.2 Synthese von CNTs

Aus dem vorherigen Kapitel 4.3.1 geht hervor, dass die Metallabscheidung in die AAO-Poren von vielen Faktoren wie die Qualität des AAO-Templaten, ITO-Leitfähigkeit, Beschaffenheit der Oberfläche, aber auch Kontaktierung abhängt. Im potentiostatischen Modus bei gepulster oder konstanter Spannung muss darauf geachtet werden, dass die angelegte Überspannung hoch genug ist, um die Metallnukleation in den Gang zu bringen. Kleine Störungen wie Kontaktschwäche oder Aufladungseffekte im ersten Moment der Abscheidung verhalten sich wie ein Widerstand und schwächen die angelegte Überspannung. Besonders beim unedleren Metall wie Eisen ist es von Bedeutung, dass die tatsächliche Überspannung auch der erforderlichen Überspannung entspricht, um das Eisenion Fe^{2+} direkt in Eisen Fe^0 umzuwandeln. Der Spannungsabfall während der Pulsabscheidung in einem potentiostatischen Modus z.B. durch die anfängliche Aufladungseffekte würde zu keiner Reduktion der Eisenionen zu Eisen führen.

Die galvanostatische Methode arbeitet mit angelegtem Strom statt mit angelegter Spannung, d.h. dem elektrochemischen System werden kontinuierlich Ladungen hinzugeführt, so dass die Metallabscheidung beim Auftreten der Störungen wie z.B. Abfall der Stromdichte nicht zum Erliegen kommt. Aus diesem Grund wurde der galvanostatische Modus für die Eisenabscheidung in die AAO-Poren gewählt.

Während der Elektrodeposition der Nanokatalysatoren in die AAO-Poren tritt die Verarmung des Elektrolyten innerhalb der AAO-Poren ein. Um dies zu berücksichtigen, wurde die Eisenabscheidung in die AAO-Poren in der vorliegenden Arbeit mit einer galvanostatischen Pulstechnik, in der die anodischen Pulse für Wachstumsunterbrechung und Elektrolytaustausch innerhalb der Poren zwischen den Nukleationspulsen eingebaut wurden, ausgeführt.[52]

Vor der Eisenabscheidung in die AAO-Poren wurde zunächst die Elektrodeposition auf einem templat-freien ITO-Träger überprüft. Die Abbildung 4.37 präsentiert die Ergebnisse der Eisenabscheidung im gepulsten, galvanostatischen Modus auf einer ITO-Oberfläche und die Abbildung 4.38 dazugehörigen Histogramme. In der AFM-Aufnahme bei 30 s wird ersichtlich, dass die ITO-Oberfläche mit Eisenpartikeln um 20 nm nicht komplett bedeckt ist, während bei einer längeren Abscheidung nach 60 s die Dichte an Fe NPs zunimmt, was andererseits eine breitere Größenverteilung zur Folge hat. Mit Zunahme der Dichte an Partikeln steigt die Anzahl der Nachbarkeime, die beim Wachstum in gegenseitiger Konkurrenz stehen. Die einzelnen Diffusionszonen um einzelne Partikel beginnen sich zu überlappen und konkurrieren um Ionen. Wenn ein kleines Teilchen innerhalb der Diffusionszone eines größeren Partikels liegt, kann die Untersättigung sogar die Auflösung der Teilchen begünstigen (siehe Kapitel 4.1.1) Dies führt zu einer breiteren Größenverteilung. Allerdings sollte in einem solchen Fall

Kapitel 4. Ergebnisse und Diskussion

die Dichte an Partikeln sinken, wenn die kleinen zum Gunsten der großen Partikel verschwinden. Das trifft hier nicht zu, da mit dem nächsten kathodischen Puls neue Keime nachgebildet werden. Des Weiteren ist die progressive Nukleation wie z.B. im Falle einer konstanten Spannung oder auch eines konstanten Stroms häufig die Hauptursache für die breite Größenverteilung. Bei einer reversen (kathodischer und anodischer Puls) Pulsabscheidung kommt die progressive Nukleation wenig zum Ausdruck, da der kathodische Puls kurz gehalten wird und mit dem nachfolgenden anodischen Puls die kleinen, neu gebildeten Keime sich auflösen.

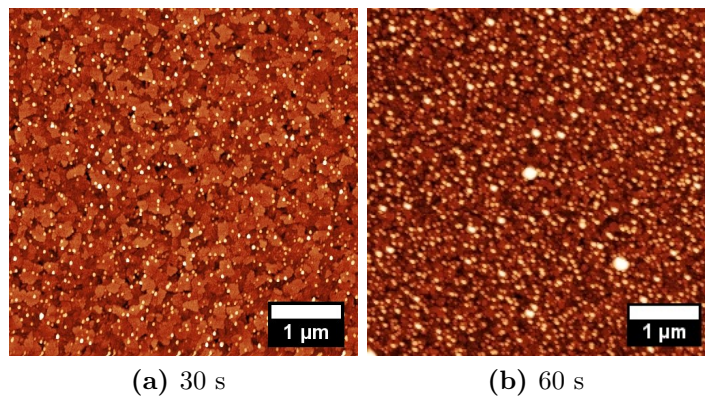


Abbildung 4.37: AFM-Aufnahmen von Eisennanopartikeln auf ITO abgeschieden mit dem Puls: $I_{\text{cath}}/I_{\text{anod}} -500 \mu\text{A}/+100 \mu\text{A}$.

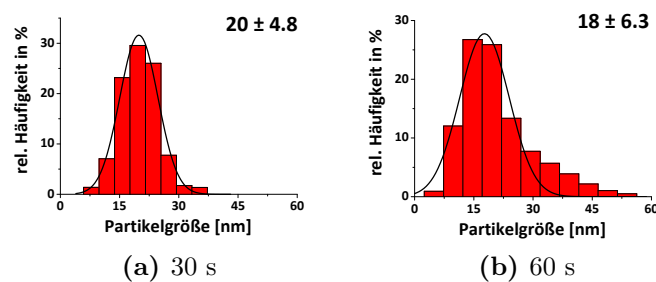


Abbildung 4.38: Histogramme von Eisennanopartikeln auf ITO abgeschieden mit dem Puls: $I_{\text{cath}}/I_{\text{anod}} -500 \mu\text{A}/+100 \mu\text{A}$.

Bevor die gefundenen Pulsparameter $I_{\text{cath}}/I_{\text{anod}} -500 \mu\text{A}/+100 \mu\text{A}$ aus der Fe Abscheidung auf einem reinen ITO-Träger für die Fe Abscheidung in die AAO-Poren für die nachfolgende CNT-Synthese übernommen wurden, wurde zunächst

überprüft, ob die Fe Abscheidung in die AAO-Poren überhaupt möglich ist. Hierfür wurde Fe mit einem 10 fach erhöhten Strom, jedoch mit einem unveränderten Verhältnis zwischen $I_{\text{cath}}/I_{\text{anod}}$ in die AAO-Poren abgeschieden. Die Erhöhung der Stromdichte hatte den Zweck, den Abscheidungsprozess zu beschleunigen. Die Abbildung 4.39 stellt das Ergebnis der AAO-Befüllung mit Fe dar. Aus der REM-Aufnahme wird ersichtlich, dass fast jede Pore mit dem Eisenmaterial gefüllt wurde. Wie oben schon erwähnt spielen die AAO-Qualität, d.h. die Poren liegen ohne einer Sperrschicht vor, leitfähiges ITO-Untergrund eine bedeutende Rolle bei der Metallabscheidung. Die Einstellung der Pulsparameter war in diesem Fall erfolgreich, jedoch die Qualität des AAO/ITO-Systems war noch nicht ausreichend.

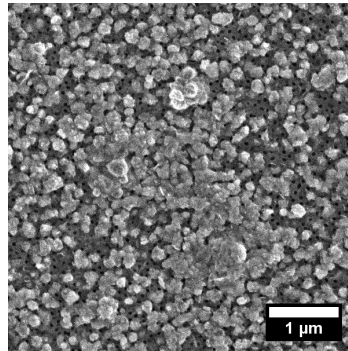


Abbildung 4.39: REM-Aufnahme von AAO-Templat gefüllt mit abgeschiedenen Eisen bei $I_{\text{cath}}/I_{\text{anod}}$ -5 A/ +1 A, 5 s lang.

Die Abbildung 4.40 präsentiert die REM-Aufnahmen von CNTs gewachsen nach CVD-Verfahren durch die AAO-Poren aus den Fe Katalysatorpartikeln, die mit den Pulsparametern $I_{\text{cath}}/I_{\text{anod}}$ -500 μA /+100 μA erzeugt wurden. Die REM-Aufnahmen weisen darauf hin, dass zum einen die AAO-Poren in 4.40 (b) größer als in 4.40 (a) sind und zum anderen die CNTs unterschiedlicher Dicke aus den AAO-Poren in 4.40 (b) herausragen. Die CNT Dichte (d.h. CNT pro AAO-Pore) ist schwierig zu beurteilen, da die CNTs über die Poren hinauswachsen und sich auf den AAO-Poren wie ein Netzwerk ausstrecken. Daher ist es schwierig den Qualitätsunterschied zwischen 30 s und 60 s festzustellen. Die Tatsache ist, dass das Ergebnis der CNT-Synthese vom Ziel abweicht, die CNTs sind viel zu lang und die CNT Dichte viel zu gering. Um an das vorgegebene Ziel näher zu kommen, müssen zunächst das Herstellungsverfahren der AAO-Template und anschließend die CNT-Syntheseparameter optimiert werden.

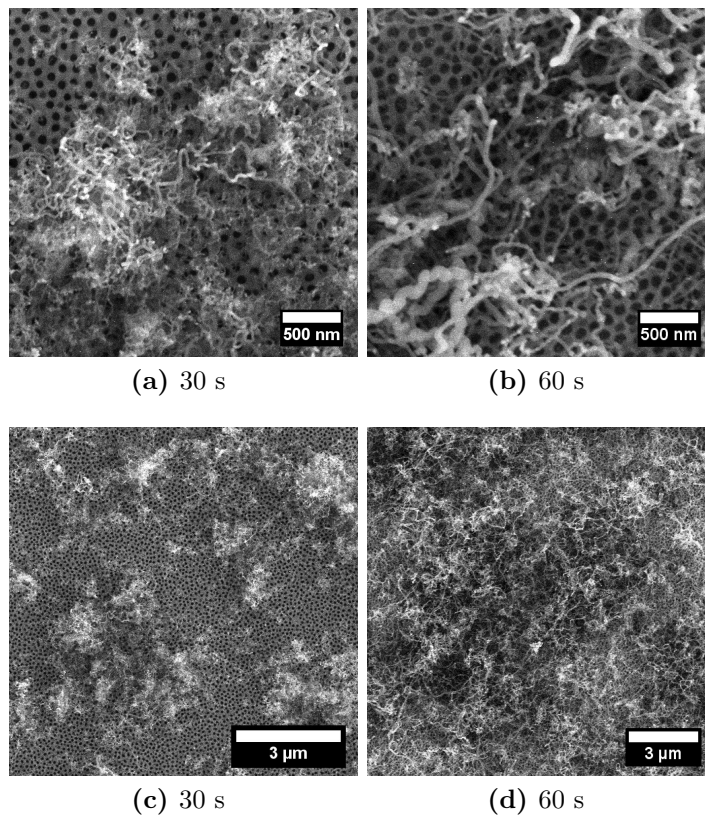


Abbildung 4.40: REM-Aufnahmen von CNTs gewachsen aus den Fe NPs durch die AAO-Poren auf ITO. Die Fe Abscheidungsdauer betrug bei (a) 30 s und bei (b) 60 s. Die oberen Bilder sind vergrößerte Ausschnitte aus den unteren.

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde es erfolgreich gezeigt, dass CdSe und InP Nanodrähte direkt auf einer ITO-Oberfläche aus den abgeschiedenen Bi Katalysatorpartikeln synthetisiert werden können. Mit Hilfe der Doppelpulstechnik war es möglich die Größe und die Dichte der Bi NPs und damit den Durchmesser und die Dichte der im Anschluss gewachsenen Nanodrähte zu kontrollieren. Im Prinzip kann dieses Verfahren auf alle verschiedenen Arten von Nanodrahtmaterialien, die aus den Bi Katalysatorteilchen gewachsen werden können, angewandt werden. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit, Nanodrähte mit unterschiedlichem Durchmesser und unterschiedlicher Größe ausschließlich auf leitenden Oberflächen (beispielsweise strukturierten Elektroden) wachsen zu lassen. Da die Nanodrähte elektrisch direkt zugänglich sind, weist diese Methode ein enormes Potential für den Bau der dünn-schicht-elektrischen oder elektrooptischen Module wie Sensoren, Fotodetektoren oder Solarzellen.

Die Herstellung von vertikal gerichteten 1D Nanostrukturen aus den AAO-Poren eines AAO-Templaten auf dem ITO-Träger hängt von sehr vielen Einflussfaktoren ab. Die folgende Abbildung 5.1 zeigt ein Ishikawa-Diagramm als Übersicht für die Fehleranalyse des gesamten Herstellungsprozesses von vertikal gerichteten 1D Nanostrukturen. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass ein solcher Herstellungsweg zahlreiche Störfaktoren bewältigen und jeder einzelner Prozessschritt optimiert werden muss. In dieser Arbeit wird daher empfohlen, eine alternative Methode für die Herstellung von vertikal gerichteten 1D Nanostrukturen zu finden.

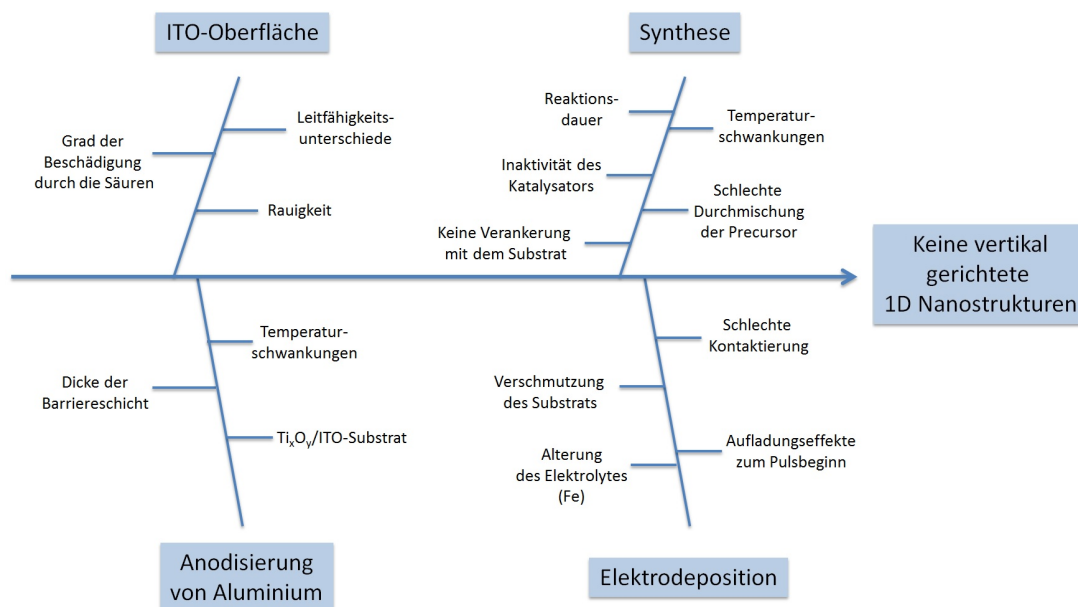


Abbildung 5.1: Ishikawa-Diagramm zur Analyse der Ursachen für die Herstellung von vertikal gerichteten 1D Nanostrukturen.

6 Literatur

- [1] N. Reim, A. Littig, D. Behn, A. Mews, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 18520–18527.
- [2] H. Borchert, F. Witt, A. Chanaewa, F. Werner, J. Dorn, T. Dufaux, M. Kruszynska, A. Jandke, M. Hoftig, T. Alfere u. a., *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *116*, 412–419.
- [3] H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 158.
- [4] F. Patolsky, B. P. Timko, G. Yu, Y. Fang, A. B. Greytak, G. Zheng, C. M. Lieber, *Science* **2006**, *313*, 1100–1104.
- [5] D. J. Sirbully, A. Tao, M. Law, R. Fan, P. Yang, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 61–66.
- [6] Q. Wan, Q. Li, Y. Chen, T.-H. Wang, X. He, J. Li, C. Lin, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 3654–3656.
- [7] A. Zhang, S. You, C. Soci, Y. Liu, D. Wang, Y.-H. Lo, *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 121110.
- [8] H. Choi, M. Kuno, G. V. Hartland, P. V. Kamat, *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 5487–5491.
- [9] M. T. Borgstrom, J. Wallentin, M. Heurlin, S. Falt, P. Wickert, J. Leene, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, *Selected Topics in Quantum Electronics IEEE Journal of* **2011**, *17*, 1050–1061.
- [10] Y. J. Hwang, A. Boukai, P. Yang, *Nano letters* **2009**, *9*, 410–415.
- [11] M. C. McAlpine, H. Ahmad, D. Wang, J. R. Heath, *Nature materials* **2007**, *6*, 379–384.
- [12] J. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. Huffman, I. Åberg, M. H. Magnusson, G. Siefert, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann u. a., *Science* **2013**, *339*, 1057–1060.
- [13] J.-i. Hahm, C. M. Lieber, *Nano Letters* **2004**, *4*, 51–54.
- [14] G. Zheng, W. Lu, S. Jin, C. M. Lieber, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1890–1893.

- [15] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nature biotechnology* **2005**, *23*, 1294–1301.
- [16] R. Wagner, W. Ellis, *Applied Physics Letters* **1964**, *4*, 89–90.
- [17] F. Wang, A. Dong, J. Sun, R. Tang, H. Yu, W. E. Buhro, *Inorganic chemistry* **2006**, *45*, 7511–7521.
- [18] Z. Li, Ö. Kurtulus, N. Fu, Z. Wang, A. Kornowski, U. Pietsch, A. Mews, *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3650–3661.
- [19] F. Wang, V. L. Wayman, R. A. Loomis, W. E. Buhro, *ACS nano* **2011**, *5*, 5188–5194.
- [20] L. Ouyang, K. N. Maher, C. L. Yu, J. McCarty, H. Park, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 133–138.
- [21] W.-C. Kwak, T. G. Kim, W. Lee, S.-H. Han, Y.-M. Sung, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1615–1619.
- [22] A. Dorn, C. R. Wong, M. G. Bawendi, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3479–3482.
- [23] Y.-M. Sung, W.-C. Kwak, T. G. Kim, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 389–392.
- [24] X. Lu, T. Hanrath, K. P. Johnston, B. A. Korgel, *Nano letters* **2003**, *3*, 93–99.
- [25] Y. Cui, L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, J. Wang, C. M. Lieber, *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 2214–2216.
- [26] D. Wang, H. Dai, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 4977–4980.
- [27] R. Laocharoensuk, K. Palaniappan, N. A. Smith, R. M. Dickerson, D. J. Werder, J. K. Baldwin, J. A. Hollingsworth, *Nature nanotechnology* **2013**, *8*, 660–666.
- [28] N. Fu, Z. Li, A. Myalitsin, M. Scolari, R. T. Weitz, M. Burghard, A. Mews, *small* **2010**, *6*, 376–380.
- [29] G. T. Martínez, G. Zavala, M. Videa, *Journal of the Mexican Chemical Society* **2009**, *53*, 7–11.
- [30] J.-C. Bian, Z. Li, Z.-D. Chen, H.-Y. He, X.-W. Zhang, X. Li, G.-R. Han, *Applied Surface Science* **2011**, *258*, 1831–1835.
- [31] T. Brülle, A. Denisenko, H. Sternschulte, U. Stimming, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 12883–12891.
- [32] T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, P. Behra, P. Gros, *Electrochimica Acta* **2012**, *73*, 15–22.

- [33] A. Yu, Q. Wang, J. Yong, P. J. Mahon, F. Malherbe, F. Wang, H. Zhang, J. Wang, *Electrochimica Acta* **2012**, *74*, 111–116.
- [34] G Sandmann, H Dietz, W Plieth, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *491*, 78–86.
- [35] M Ueda, H Dietz, A Anders, H Knepe, A Meixner, W Plieth, *Electrochimica acta* **2002**, *48*, 377–386.
- [36] W. Lee, S.-J. Park, *Chemical reviews* **2014**, *114*, 7487–7556.
- [37] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science* **1995**, *270*, 1791–1794.
- [38] *Carbon nanotubes: science and applications*, (Hrsg.: M. Meyyappan), **2004**.
- [39] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, H. C. Leventis, R. G. Compton, *Microchimica Acta* **2006**, *152*, 187–214.
- [40] B. L. Allen, P. D. Kichambare, A. Star, *Advanced Materials* **2007**, *19*, 1439–1451.
- [41] S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, Y. Jeong, *Applied physics letters* **2001**, *78*, 2052–2054.
- [42] Q.-L. Chen, K.-H. Xue, W. Shen, F.-F. Tao, S.-Y. Yin, W. Xu, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4157–4161.
- [43] J.-H. Yen, C. Leu, M.-T. Wu, C.-C. Lin, M.-H. Hon, *Electrochemical and solid-state letters* **2004**, *7*, H29–H31.
- [44] S.-H. Jeong, K.-H. Lee, *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 385–390.
- [45] W. Hu, D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C. A. Grimes, P. Kichambare, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 3083–3085.
- [46] W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, S. 195–205, Elsevier, 1. Aufl., **2008**.
- [47] J. Ustarroz, J. A. Hammons, T. Altantzis, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11550–11561.
- [48] M. Jak, C Konstapel, A Van Kreuningen, J Verhoeven, J. Frenken, *Surface science* **2000**, *457*, 295–310.
- [49] M Jose-Yacamán, C Gutierrez-Wing, M Miki, D.-Q. Yang, K. Piyakis, E Sacher, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 9703–9711.
- [50] M. Asoro, D Kovar, Y Shao-Horn, L. Allard, P. Ferreira, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 025701.
- [51] J. Ustarroz, X. Ke, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2322–2329.

- [52] W. E. G. Hansal, S. Roy, T. Green, P. Leisner, A. Reichenbach, *Pulse plating*, S. 27, Leuze, E G, **2012**.
- [53] L. Holmbom, B. Jacobson, *Plating and surface finishing* **1987**, 74, 74–79.
- [54] R. M. Penner, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 3339–3353.
- [55] G. Hills, A. K. Pour, B. Scharifker, *Electrochimica Acta* **1983**, 28, 891–898.
- [56] E Garcia-Pastoriza, J Mostany, B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, 441, 13–18.
- [57] P. V. Dudin, P. R. Unwin, J. V. Macpherson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 13241–13248.
- [58] P. L. Redmond, A. J. Hallock, L. E. Brus, *Nano letters* **2005**, 5, 131–135.
- [59] A Scheludko, M Todorova, *Izv. Bulg. Akad. Nauk. Otd. Fiz.–Mat. Tekh. Nauki Ser. Fiz.* **1952**, 3, 61–76.
- [60] M. Bayati, J. M. Abad, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 18439–18448.
- [61] J. Zoval, J Lee, S Gorer, R. Penner, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102, 1166–1175.
- [62] H Liu, R. Penner, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 9131–9139.
- [63] H Liu, F Favier, K Ng, M. Zach, R. Penner, *Electrochimica acta* **2001**, 47, 671–677.
- [64] W Plieth, H Dietz, G Sandmann, A Meixner, M Weber, P Moyer, J Schmidt, *Electrochimica acta* **1999**, 44, 3659–3666.
- [65] M. Bayati, J. M. Abad, C. A. Bridges, M. J. Rosseinsky, D. J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, 623, 19–28.
- [66] T. Brülle, W. Ju, P. Niedermayr, A. Denisenko, O. Paschos, O. Schneider, U. Stimming, *Molecules* **2011**, 16, 10059–10077.
- [67] G. Shen, Y. Bando, B. Liu, C. Tang, D. Golberg, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 20129–20132.
- [68] Y. Xiong, Y. Xie, Z. Li, X. Li, S. Gao, *Chemistry-A European Journal* **2004**, 10, 654–660.
- [69] S. Kan, T. Mokari, E. Rothenberg, U. Banin, *Nature materials* **2003**, 2, 155–158.
- [70] D. D. Fanfair, B. A. Korgel, *Crystal growth & design* **2005**, 5, 1971–1976.

- [71] A. Dorn, P. M. Allen, M. G. Bawendi, *ACS nano* **2009**, *3*, 3260–3265.
- [72] A. Leonhardt, G. Kühn, *Phasendiagramme von halbleitenden Verbindungen V. Löslichkeiten von A₃B₅-Verbindungen in metallischen Schmelzen*, J. Less-Common Met., 39. Aufl., **1975**.
- [73] Islamov, Evgenjev, Sorokina, Ufimtsev, Mikhailov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1984**, *29*, 1355–1357.
- [74] T. Strupeit, C. Klinke, A. Kornowski, H. Weller, *Acs Nano* **2009**, *3*, 668–672.
- [75] I. Shweky, A. Aharoni, T. Mokari, E. Rothenberg, M. Nadler, I. Popov, U. Banin, *Materials Science and Engineering: C* **2006**, *26*, 788–794.
- [76] J. W. Grebinski, K. L. Hull, J. Zhang, T. H. Kosel, M. Kuno, *Chemistry of materials* **2004**, *16*, 5260–5272.
- [77] C. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- [78] X. Peng, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 459–463.
- [79] Z. Wang, Z. Li, A. Kornowski, X. Ma, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2011**, *7*, 2464–2468.
- [80] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Bd. 5, ASM International: Materials Park, **1997**.
- [81] E. Olson, M. Y. Efremov, M Zhang, Z Zhang, L. Allen, *Journal of applied physics* **2005**, *97*, 034304.
- [82] G. D. Sulka, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, (Hrsg.: A. Eftekhar), Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing, Wiley-VCH, **2008**.
- [83] M. Lillo, D. Losic, *Journal of Membrane Science* **2009**, *327*, 11–17.
- [84] X. Zhu, J. Ma, Y. Wang, J. Tao, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, *Materials research bulletin* **2006**, *41*, 1584–1588.
- [85] S Thongmee, H. Pang, J Ding, J. Lin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2009**, *321*, 2712–2716.
- [86] O. Rabin, P. R. Herz, Y.-M. Lin, A. I. Akinwande, S. B. Cronin, M. S. Dresselhaus, *Advanced functional materials* **2003**, *13*, 631–638.
- [87] H. Shiraki, Y. Kimura, H. Ishii, S. Ono, K. Itaya, M. Niwano, *Applied surface science* **2004**, *237*, 369–373.
- [88] M Kokonou, A. Nassiopoulou, K. Giannakopoulos, *Nanotechnology* **2005**, *16*, 103.

- [89] H.-S. Seo, Y.-G. Jung, S.-W. Jee, J. M. Yang, J.-H. Lee, *Scripta Materialia* **2007**, *57*, 968–971.
- [90] M. S. Sander, L.-S. Tan, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 393–397.
- [91] X. Zhao, U.-J. Lee, S.-K. Seo, K.-H. Lee, *Materials Science and Engineering: C* **2009**, *29*, 1156–1160.
- [92] Y. Yang, H. Chen, Y. Mei, J. Chen, X. Wu, X. Bao, *Solid State Communications* **2002**, *123*, 279–282.
- [93] N Yasui, A Imada, T Den, *Applied physics letters* **2003**, *83*, 3347–3349.
- [94] M. Schierhorn, S. W. Boettcher, S. Kraemer, G. D. Stucky, M. Moskovits, *Nano letters* **2009**, *9*, 3262–3267.
- [95] T. R. B. Foong, A. Sellinger, X. Hu, eng, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2250–2256.
- [96] A Mozalev, M Sakairi, I Saeki, H Takahashi, *Electrochimica acta* **2003**, *48*, 3155–3170.
- [97] A. Mozalev, V. Khatko, C. Bittencourt, A. W. Hassel, G. Gorokh, E. Llobet, X. Correig, *Chemistry of materials* **2008**, *20*, 6482–6493.
- [98] T. Iwasaki, T. Motoi, T. Den, *Applied physics letters* **1999**, *75*, 2044–2046.
- [99] J. Oh, C. V. Thompson, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1368–1372.
- [100] J. Oh, Y. C. Shin, C. V. Thompson, *Journal of The Electrochemical Society* **2011**, *158*, K11–K15.
- [101] K. P. Musselman, G. J. Mulholland, A. P. Robinson, L. Schmidt-Mende, J. L. MacManus-Driscoll, *Advanced Materials* **2008**, *20*, 4470–4475.
- [102] M. M. Crouse, A. E. Miller, D. T. Crouse, A. A. Ikram, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, D167–D172.
- [103] N Holubowitch, L. C. Nagle, J. F. Rohan, *Solid State Ionics* **2012**, *216*, 110–113.
- [104] S. Z. Chu, K Wada, S Inoue, S Todoroki, *Journal of the electrochemical Society* **2002**, *149*, B321–B327.
- [105] S. e. Chu, K Wada, S Inoue, S Todoroki, *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3147–3153.
- [106] P. Liu, V. P. Singh, S. Rajaputra, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 115303.
- [107] K. Schwirn, Diss., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2008**.
- [108] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, *Chemistry-A European Journal* **2002**, *8*, 4354–4363.

- [109] S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan, *Science* **2001**, *294*, 137–141.
- [110] F. d. M. de Horne, L. Piraux, S. Michotte, *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 152510.
- [111] S. J. Hurst, E. K. Payne, L. Qin, C. A. Mirkin, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2672–2692.
- [112] H. Dai, J. Kong, C. Zhou, N. Franklin, T. Tombler, A. Cassell, S. Fan, M. Chapline, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 11246–11255.
- [113] C. R. Hulteen, J. C.; Martin, *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications*, (Hrsg.: J. H. Fendler), Template synthesis of nanoparticles in nanoporous membranes., Wiley-VCH, **1998**.
- [114] T. Kyotani, L.-f. Tsai, A. Tomita, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 2109–2113.
- [115] G. Che, B. Lakshmi, C. Martin, E. Fisher, R. S. Ruoff, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 260–267.
- [116] J. Li, C. Papadopoulos, J. Xu, M. Moskovits, *Applied Physics Letters* **1999**, *75*, 367–369.
- [117] J. S. Suh, J. S. Lee, *Applied physics letters* **1999**, *75*, 2047–2049.
- [118] G. Meng, Y. J. Jung, A. Cao, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 7074–7078.
- [119] M. J. Kim, T. Y. Lee, J. H. Choi, J. B. Park, J. Seung Lee, S. K. Kim, J.-B. Yoo, C.-Y. Park, *Diamond and related materials* **2003**, *12*, 870–873.
- [120] D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, *Journal of applied physics* **1991**, *70*, 4421–4425.
- [121] Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin, A. Mews, *Small* **2008**, *4*, 1698–1702.
- [122] Z. Li, X. Ma, Q. Sun, Z. Wang, J. Liu, Z. Zhu, S. Z. Qiao, S. C. Smith, G. M. Lu, A. Mews, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 4325–4331.
- [123] <https://roempp.thieme.de>, **18.02.2015**.
- [124] P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, **2006**.
- [125] www.techniklexikon.net, **18.02.2015**.

- [126] S. Schaefer, Z. Wang, R. Zierold, T. Kipp, A. Mews, *Nano letters* **2011**, *11*, 2672–2677.
- [127] S. S. V. Tatiparti, F. Ebrahimi, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *16*, 1255–1262.
- [128] G. Oltean, L. Nyholm, K. Edström, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 3203–3208.
- [129] A Bewick, M Fleischmann, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, *58*, 2200–2216.
- [130] R. M. Penner, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8672–8678.
- [131] M. Huynh, D. K. Bediako, Y. Liu, D. G. Nocera, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 17142–17152.
- [132] G Riveros, J Vasquez, H Gomez, T Makarova, D Silva, R. Marotti, E. Dalchiele, *Applied Physics A* **2008**, *90*, 423–430.
- [133] S. Yu, G. Miao, Y. Jin, L. Zhang, H. Song, H. Jiang, Z. Li, D. Li, X. Sun, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2010**, *42*, 1540–1543.

7 Anhang

7.1 Gefahrenhinweise und Maßnahmen

In der folgenden Tabelle 7.1 sind die verwendeten Chemikalien mit den entsprechenden Gefahrensymbolen und H- und P-Sätzen.

Substanz	Nr. des GHS-Symbols	H-Sätze	P-Sätze
Cadmiumoxid	06, 08, 09	H350-H341-H361fd-H330-H372-H410	P201-P281-P273-P308+P313-P304+P340
Oktansäure	05	H314	P280-P301+P330+P331-P305+P351+P338
Selen	06, 08	H331-H301-H373-H413	P260-P273-P301+P310-P304+P340
Indiumtriiodid	07, 08	H334-H361-H314-H317	P260-P285-P303+P361+P353-P305+P351+P338-P405-P501A
Tri(diethylamino)phosphin	03, 07	H226-H315-H319-H335	P261-P305+P351+P338
Toluol	02, 08, 07	H225-H361d-H304-H373-H315-H336	P210-P301+P310-P331-P302+P352

Kapitel 7. Anhang

Aceton	02, 07	H225-H319-H336	P210-P261-P305+ P351+P338
Isopropanol	02, 07	H225-H319-H336	P210-P233-P305+ P351+P338
CdSe	06, 08, 09	H331-H301-H373- H410	P261-P273-P280- P301+310-P311- P501
InP	08	H350-H361f-H372	P201-P302-P281- P308+P313-P405- P501
Eisen(II)sulfat	07	H302-H319-H315	P305+P351+ P338-P302+P352
Acetylen	02, 04	H220-H280	P210-P377-P381- P403
Wasserstoff	02, 04	H220-H280	P210-P377-P381- P403
Bismuttrichlo- rid	07, 09	H315-H319	P302+P352- P305+P351+ P338
Oleylamin	05, 07, 08, 09	H302-H304-H335- H373-H314-H410	P260-P303+ P361+P353- P305+P351+ P338-P310-P405- P501
Tri- <i>n</i> -octyl- phosphinoxid	07, 09	H315-H318	P280-P80-P305+ P351+P338
Tri- <i>n</i> -octyl- phosphin	05	H314	P280-P305+ P351+P338-P310

Oxalsäure	05, 07	H302-H312-H318	P280-P264-P301+ P312-P305+ P351+P338
Phosphorsäure	05	H314-H290	P280-P301+ P330+P331- P305+P351+ P338-P309+P310
Salzsäure	07, 05	H314-H335-H290	P234-P260-P305+ P351+P338- P303+P361+ P353-P304+P340- P309+P311-P501
Borsäure	08	H360FD	P201-P308+P313
Kaliumchlorid	Kein gefährlicher Stoff nach GHS		
Ascorbinsäure	Kein gefährlicher Stoff nach GHS		
Polyvinylpyrrolidon	Kein gefährlicher Stoff nach GHS		

Tabelle 7.1: Chemikalienliste mit Gefahrenhinweisen und Maßnahmen.

7.2 Liste der H- und P-Sätze

7.2.1 H-Sätze

H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.
H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.

H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H373	Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H220	Extrem entzündbares Gas.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H361fd	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H372	Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H331	Giftig bei Einatmen.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

7.2.2 P-Sätze

P264	Nach Gebrauch Haut gründlich waschen.
P301+P312	BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P301+P330+P331	BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P309+P310	BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONS-ZENTRUM oder Arzt anrufen.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
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.
P309+P311	BEI Exposition oder Unwohlsein: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P501	Inhalt/ Behälter einer anerkannten Abfallentsorgungsanlage zuführen.
P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.
P301+P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302+P352	BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P377	Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
P381	Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P281	Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P304+P340	BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
P309+P310	BEI Exposition oder Unwohlsein: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.

7.3 Curriculum vitae

Persönliche Angaben

Name:	Natalia Reim
Email:	natalia_reim(at)yahoo.de
Geburtsdatum:	19 Februar 1983
Geburtsort:	Presnoredut
Nationalität:	Deutsch
Universitätsadresse:	Universität Hamburg Institut für Physikalische Chemie Grindelallee 117 20146 Hamburg

Berufserfahrung

Ab Mai 2014:	SCHOTT AG, Schott Electronic Packaging AG Position: Project Engineer Electroplating
Jul 2013-Apr 2014:	Saint-Gobain, Saint-Gobain Diamantwerkzeuge GmbH Position: R&D Engineer Electroplating
Dez 2009-Jun 2013:	Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie Position: Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Bildungsweg

Okt 2003-Dez 2009 Studium der Chemie, Abschluss als Diplom-Chemikerin

Universität Hamburg

Mai 2009-Dez 2009 Diplomarbeit

am Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg

Titel: Elektrochemische Modifizierung der einwändigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Okt 2005 Vordiplom

Juni 2003 Abitur

Emil-Krause-Gymnasium in Hamburg

Publikation

- N. Reim, A. Littig, D. Behn, A. Mews, Controlled Electrodeposition of Bismuth Nanocatalysts for the Solution-Liquid-Solid Synthesis of CdSe Nanowires on Transparent Conductive Substrates, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 18520-18527.

Danksagung

Für die Möglichkeit dieses spannende Thema, das mir viele Türen geöffnet hat, zu untersuchen und diese Arbeit zu verfassen, möchte ich Professor Dr. Alf Mews herzlich danken.

Mein Dank gilt auch Professor JProf. Dr. Schwabe für die Erstellung des Zweitgutachtens.

Des Weiteren bedanke ich mich beim gesamten AK Mews für die wunderschöne, herzliche Zeit, die ich während der Anfertigung hatte. Insbesondere danke ich vor allem:

- Jan Flügge für die tatkräftige Unterstützung bei elektronischen und technischen Problemen,
- Martina Krasa für die Hilfe bei Fragen rund um alle organisatorischen Aufgaben,
- Dr. Jens Böttcher für die seelische Unterstützung in schweren Momenten und die anregenden Diskussionen,
- Aina Reich für die tatkräftige und schnelle Rettung bei allen Latex-Sorgen,
- Dr. Zhe Wang für die Einführung in die Synthese von Nanodrähten,
- Jan Siebels
- Elvira Huber für die entspannte Atmosphäre im gemeinsamen Büro ,
- Nadine Bohn für das mehrfache Korrekturlesen dieser Arbeit nach kleinsten oder nicht erfolgten Änderungen,
- Stefanie Kietzmann für den Kuchen und die alltägliche sportliche Herausforderung in den Mittagspausen,
- Jan Flügge für die technische Unterstützung, vor allem beim Jet und
- Dennis Bonatz, der mich seit der achten Klasse ertragen muss.

Zu guter Letzt danke ich meiner Freundin Katharina und meiner Familie, ohne die ich dieses Studium nicht geschafft hätte. Ich danke euch dafür, dass ihr immer an mich geglaubt und mich immer wieder aufgebaut habt, wenn mal wieder gar nichts lief.

Erklärung der Selbstständigkeit

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit von mir nicht in einem anderen Prüfungsverfahren eingereicht und ebenso keine weiteren Promotionsversuche unternommen wurden.

(Datum)

(Unterschrift)