



Max-Planck-Institut für Festkörperforschung

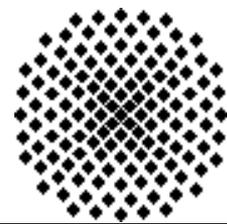
Stuttgart

Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoff-Nanoröhren

Martti Kaempgen

Dissertation an der Universität Stuttgart

2006



Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoff-Nanoröhren

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung.

Vorgelegt von
Martti Kaempgen
aus Wiesbaden

Hauptberichter : Prof. Dr. J. Maier
Mitberichter : Prof. Dr. F. Giesselmann

Tag der Einreichung : 25. April 2006
Tag der mündlichen Prüfung : 27. Juli 2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart
2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Zielsetzungen	3
2	Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren	5
2.1	Morphologie	5
2.2	Struktur und Terminologie	6
2.3	Elektronische Eigenschaften	9
2.4	Optische Eigenschaften	14
2.4.1	Ramanstreuung	14
2.4.2	Absorptionsspektroskopie	17
2.5	Chemische Eigenschaften	21
2.5.1	Die lokalen Bindungsverhältnisse	21
2.5.2	Die elektronische Gesamtsituation	24
2.5.3	Funktionalisierung von CNTs	26
2.6	Mechanische Eigenschaften	30
3	Die Proben: CNT–Netzwerke	32
3.1	Elektrischer Transport allgemein	32
3.2	Elektrischer Transport bei RT: Perkolation	33
3.3	Temperaturabhängiger elektrischer Transport	36
3.3.1	Variable Range Hopping	37
3.3.2	Fluctuation Assisted Tunneling	38

4	Herstellung der CNT-Netzwerke	43
4.1	CNT Suspensionen	43
4.2	Adsorption aus einer CNT-Suspension	45
4.3	Aufsprühen einer CNT-Suspension	46
4.4	CVD-Wachstum von CNT-Netzwerken	48
5	Charakterisierung transparenter CNT-Netzwerke	52
5.1	Optische Eigenschaften	52
5.1.1	Ramanstreuung	52
5.1.2	UV/VIS/IR-Spektren	56
5.1.3	Transparenz	61
5.2	Elektrischer Transport	66
5.2.1	Dichteabhängige Leitfähigkeit bei Raumtemperatur	66
5.2.2	Temperaturabhängiger elektrischer Transport	71
6	Anwendungen	75
6.1	Einfache CNT-Netzwerke: Transparente Elektroden	75
6.1.1	Motivation	75
6.1.2	Vergleich mit ITO bzgl. Transparenz und Leitfähigkeit	78
6.1.3	Potentielle Anwendungen als transparente Elektrode	82
6.2	Gestapelte CNT-Netzwerke: Transparente flexible Transistoren	84
6.2.1	Prinzip des Feldeffekttransistoren	84
6.2.2	Herstellung eines transparenten flexiblen CNT-Transistors	87
6.2.3	Transfer-Kennlinien des CNT-Netzwerk Transistors	90
6.3	Strukturierte CNT-Netzwerke: Matrix Displays und Ultramikroelektroden	94
6.3.1	Strukturierung von CNT-Netzwerken	94
6.3.2	Mögliche Anwendung in Matrix Displays	95
6.3.3	Anwendung als Ultramikroelektrode	96
6.3.3.1	Einleitung	96
6.3.3.2	Allgemeine Eigenschaften von Ultramikroelektroden	98
6.3.3.3	CNT-Bündel als Ultramikroelektroden	99
6.3.3.4	Untersuchungen an CNT-Ultramikroelektroden	101
6.4	Oberflächenfunktionalisierte CNT-Netzwerke	107
6.4.1	Allgemeines	107

6.4.2 Oberflächenfunktionalisierung mit Polyanilin:	
Transparenter und flexibler pH Sensor	107
6.4.2.1 Einleitung und Herstellung	108
6.4.2.2 pH–Abhängigkeit der UV/VIS Spektren	111
6.4.2.3 Optischer pH–Response	115
6.4.2.4 Potentiometrischer pH Response	117
6.4.3 Oberflächenfunktionalisierung mit Platin:	
Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen	122
6.4.3.1 Grundlagen der Niedertemperaturbrennstoffzelle	122
6.4.3.2 CNTs als Gasdiffusionselektroden	130
7 Zusammenfassung	139
8 Summary	142
8.1 Basic Properties of CNT Networks	142
8.1.1 Introduction	142
8.1.2 Optical Properties	142
8.1.3 Transparency and Conductivity at RT	143
8.1.4 Temperature Dependence of Conductivity	144
8.2 Applications of CNT Networks	144
8.2.1 Introduction	144
8.2.2 Transparent and Conductive Coatings	145
8.2.3 Transparent and Flexible Transistor	145
8.2.4 Ultra Micro Electrode	146
8.2.5 Transparent and Flexible pH Sensor	147
8.2.6 Gas Diffusion Electrode	148
8.3 Conclusion	148
9 Danksagung	149
Literaturverzeichnis	152

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Kohlenstoff ist, neben Wasserstoff, das Element, welches an den meisten Verbindungen beteiligt ist und offenbart dabei eine Vielfalt an Verknüpfungsmöglichkeiten, die sich in der ganzen organischen Chemie widerspiegelt. Aber auch der elementare Kohlenstoff zeigt mittlerweile einen kleinen Zoo an Strukturvarianten. Neben den allgemein bekannten Allotropen Graphit und Diamant wurden in jüngerer Zeit weitere, dem Graphit verwandte nano-strukturierte Modifikationen wie die Fullere-ne,^{1,2} Kohlenstoff-Nanoröhrchen,³ Nanohörner⁴ (engl.: *nanohorns*) und Nanozwiebeln⁵ (engl.: *nanoonions*) charakterisiert.

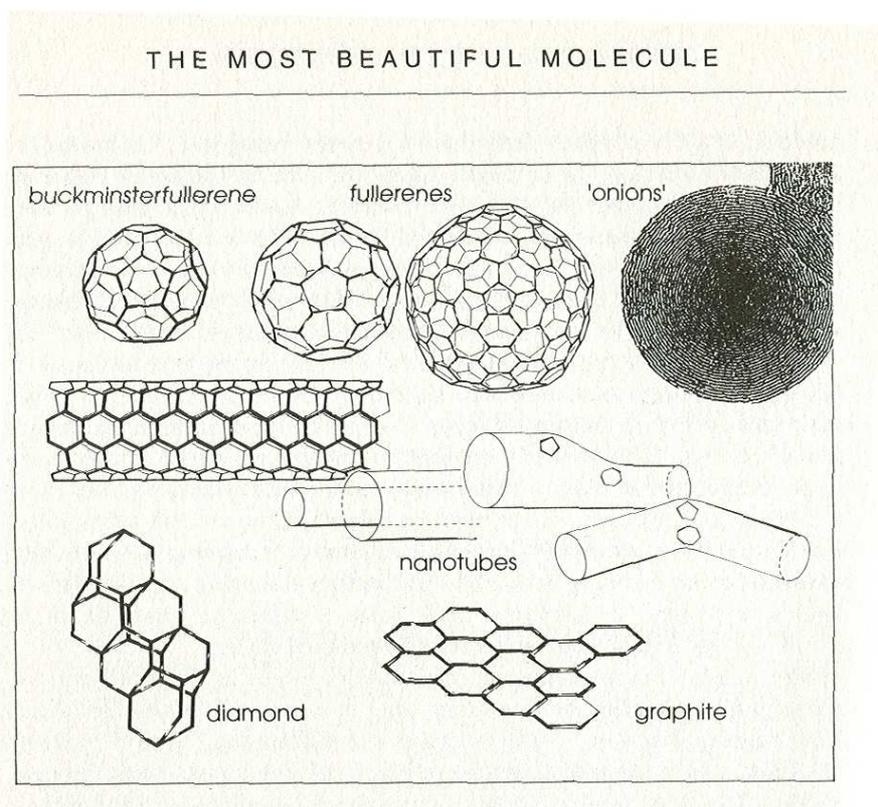


Abbildung 1.1: Zusammenstellung verschiedener Kohlenstoffmodifikationen aus: "The Most Beautiful Molecule".⁶

Einleitung

Insbesondere die physikalischen Eigenschaften einzelner Kohlenstoff-Nanoröhrchen (engl.: *carbon nanotubes*, CNTs), gepaart mit einer sehr anschaulichen Struktur, haben schnell die Phantasie von Wissenschaftlern und Ingenieuren angeregt und ein großes wissenschaftliches und technisches Interesse geweckt.⁷⁻¹⁰ Die Ideen reichen dabei von 1-Elektronentransistoren und Rastersonden über kalte Elektronenquellen für Flachbildschirme bis hin zu Aktuatoren, Sensoren und nanoverstärkten Verbundwerkstoffen. CNTs haben also prinzipiell ein breites Anwendungspotential. Grundsätzlich muss man aber bei allen Eigenschaften und Anwendungen unterscheiden, ob die CNTs jeweils als einzelne Moleküle vorliegen, in denen sich dann Quanteneffekte bemerkbar machen können oder aber in einem makroskopischen Ensemble, wo sie dann entweder statistisch verteilt in einem CNT-Netzwerk oder eher geordnet in einem Array vorliegen können.

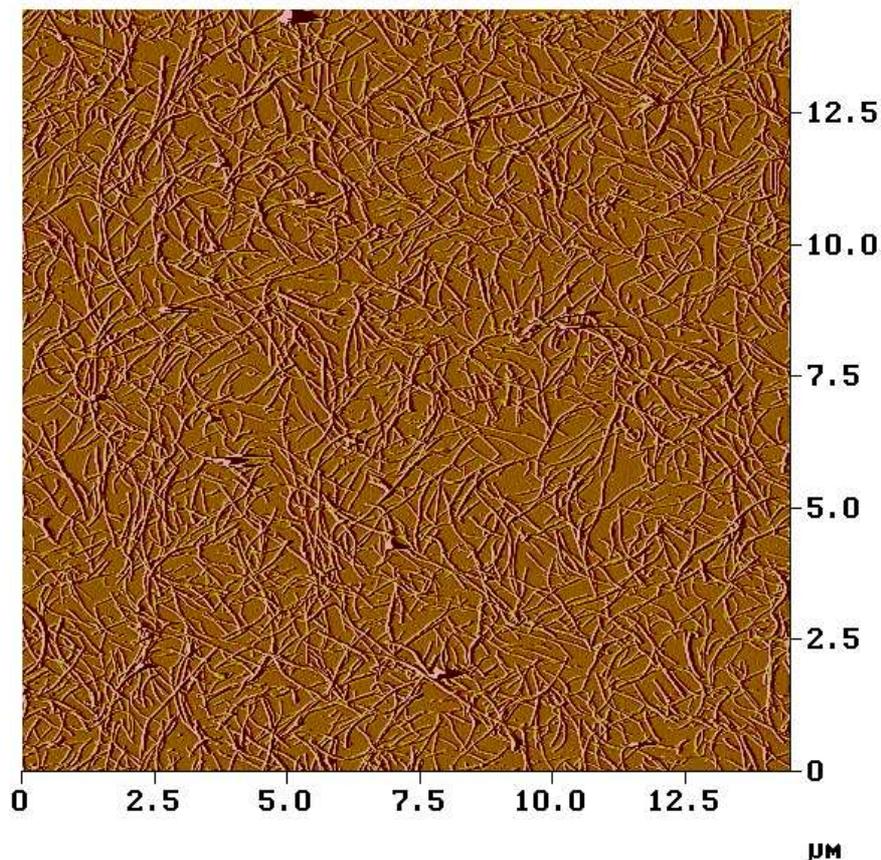


Abbildung 1.2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines CNT-Netzwerkes

1.2 Zielsetzungen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften und Anwendungen von sehr dünnen und transparenten CNT-Netzwerken. Nach der Einführung der allgemeinen CNT-Eigenschaften werden im ersten Teil der Arbeit die CNT-Netzwerke auf die grundlegenden optischen und elektronischen Merkmale hin untersucht.

Die Absorptionsspektroskopie als bereits gut bekannte Methode zur Untersuchung von CNTs^{11–14} soll dabei auf freistehende CNT-Netzwerke angewendet werden, was den bisherigen Nachteil eines Wellenlängen-begrenzenden Substrates umgeht. Dadurch wird die Charakterisierung über alle interessanten Wellenlängenbereiche (UV/VIS/NIR/MIR) an einer einzigen Probe ermöglicht, was bisher nicht möglich war und oft praktische Probleme mit sich zog.

Die Ramanstreuung ist die am weitesten verbreitete Charakterisierungsmethode von CNTs.^{15–24} Sie soll hier eingesetzt werden, um die Toleranz der Leitfähigkeit bzgl. funktioneller Gruppen bzw. sp^3 -Defekten quantitativ zu untersuchen. Bisherige Untersuchungen haben sich nur mit dem qualitativen Einfluß von Oberflächen-Adsorbaten als Dotierungsmittel auseinandergesetzt, die keine kovalenten Bindungen ausbilden und weniger stabil sind.²⁵

Weiterhin soll untersucht werden, inwiefern die Transparenz als Mittel zur quantitativen Charakterisierung der Dichte eines CNT-Netzwerkes eingesetzt werden kann. Bisher angewandte Methoden wie die Bestimmung der Schichtdicke²⁶ oder das Abzählen einzelner CNTs²⁷ sind ungenau oder mühsam und daher in der Praxis unbrauchbar.

Bei den elektrischen Transporteigenschaften von CNT-Netzwerken soll einerseits deren Temperaturabhängigkeit auf verschiedene bisher vorgeschlagene Modelle hin untersucht werden. Andererseits ist, insbesondere für Anwendungen, auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei RT von der Dichte interessant. Zur Beschreibung dieser Abhängigkeit konnte bereits die Anwendbarkeit der Fresnel-Gleichungen oder der Perkolationstheorie demonstriert werden,²⁷ wobei allerdings die Dichte der CNT-Netzwerke durch Abzählen mühsam bestimmt werden musste, was nicht sehr praktikabel ist. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit untersucht werden, die Transparenz als leicht zugängliche quantitative Größe mit der Perkolationstheorie zu verknüpfen.

Im Bereich der Anwendungen sollen neue Möglichkeiten gefunden werden, die bestehende Ideen erweitern oder gänzlich neue Ansätze bieten. Dabei sollen zunächst die Eigenschaften als transparente leitfähige Beschichtung mit bisherigen Standardmaterialien (Indium dotiertes Zinnoxid, ITO) verglichen werden. CNT-Netzwerke als Alternative zu ITO wurden bisher diskutiert, aber bisher ist diese Möglichkeit nicht näher untersucht worden.²⁸

Weiterhin soll auch die Möglichkeit erörtert werden, Transistoren auf Basis dünner Netzwerke herzustellen. Die prinzipielle Möglichkeit konnte bereits auf Silizium-Substraten demonstriert werden,²⁹ aber die erstmalige Kombination mit der Transparenz

und Flexibilität der CNT-Netzwerke könnte interessante Ansätze im Bereich der sog. Plastik-Elektronik liefern.

Ebenfalls soll der Versuch unternommen werden, erstmalig strukturierte CNT-Netzwerke zu realisieren. Das wäre nicht nur im Zuge einer allgemeinen Minituarisierung interessant, sondern könnte auch das Anwendungspotential der CNT-Netzwerke deutlich erweitern. Hierbei sollen einerseits Matrix-Bildschirme als Zielvorgabe dienen, insbesondere aber auch die besonderen Diffusionsverhältnisse niedrigdimensionaler Elektroden in der Elektrochemie (Ultramikroelektroden) untersucht werden. Beide Ideen stellen neue Ansätze im Bereich der Anwendungen dar.

Als weiterer Punkt soll die erstmalige Beschichtung des CNT-Netzwerkes mit einem Polymer demonstriert werden. Dabei soll einerseits die hohe Transparenz des CNT-Netzwerkes dazu dienen, optische Untersuchungen an der Beschichtung zuzulassen, andererseits soll auch die elektrische Kontaktierung über das CNT-Netzwerke ausgenutzt werden, flexible und transparente Sensoren herzustellen, wobei deren Sensor-Eigenschaften durch das gewählte Polymer vorgegeben sind. Bisher wurden lediglich Metallcluster auf CNT-Netzwerken abgeschieden,³⁰⁻³³ aber dieser Ansatz könnte neue Möglichkeiten im Bereich der Sensorik eröffnen.

Schließlich soll auch nach einer Möglichkeit gesucht werden, die Anwendung von CNT-Netzwerke in Niedertemperatur-Brennstoffzellen zu untersuchen. Dabei ist insbesondere die Realisierung einer Gasdiffusionselektroden von Interesse, welche ausschließlich aus CNTs hergestellt werden kann. Eine derartige Elektrode konnte noch nicht realisiert werden und CNTs kamen bisher lediglich als mengenmässig geringes Additiv zur Anwendung.³⁴⁻³⁷

2 Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren

Im folgenden Kapitel werden die allgemein bekannten Eigenschaften des verwendeten Materials, d.h. der Kohlenstoff–Nanoröhren zusammengefasst. Beginnend mit einer kurzen Betrachtung der Morphologie (Kap.2.1), werden zunächst die strukturellen und terminologischen Charakteristiken der Kohlenstoff–Nanoröhren beschrieben (Kap.2.2), um dann auf die daraus resultierenden elektronischen (Kap.2.3), chemischen (Kap.2.5) und mechanischen (Kap.2.6) Besonderheiten einzugehen.

2.1 Morphologie

Die ideale Struktur einer Kohlenstoff Nanoröhre (engl.: *carbon nanotube*, CNT) besteht aus einer (im Gedankenexperiment) aufgerollten und nahtlos verschweißten Graphenschicht, die an den Enden mit Fullerenhälften abschließt.^{38,39}

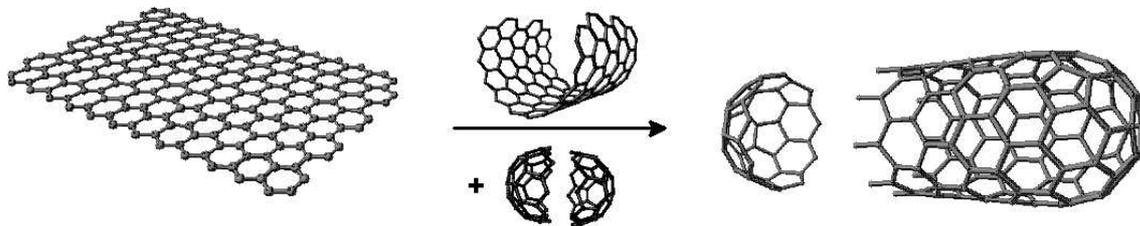


Abbildung 2.1: Anschauliche Entstehung einer CNT.

Die CNTs sind also hohl, haben einen Durchmesser von wenigen nm, erreichen aber Längen von mehreren 10 μm oder gar Millimetern.^{40,41} Damit weisen sie ein extrem hohes Aspekt–Verhältnis von 10^5 oder mehr auf. Transmissions–Elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen haben gezeigt, dass die Zahl der Röhren, die zu einer Carbon Nanotube gehören, verschieden sein können.⁴² So unterscheidet man zwischen sog. Multi–Wall–Carbon Nanotubes (MWCNT) mit bis zu 50 ineinander geschachtelten Röhren und den sog. Single–Wall–Carbon Nanotubes (SWCNT), die nur aus einer einzigen aufgerollten Graphenschicht bestehen.

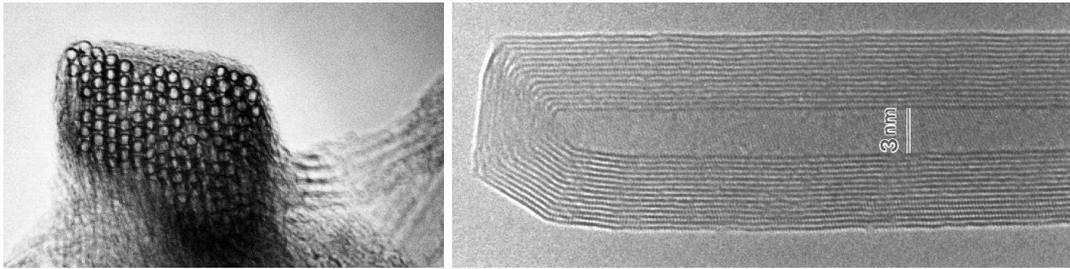


Abbildung 2.2: TEM Aufnahmen eines SWNT–Bündels⁴³ und einer MWNT, bestehend aus 14 ineinander geschachtelten SWCNTs.⁴⁴

MWCNTs haben Durchmesser zwischen etwa 10 und 60 nm und sind viel steifer als SWCNT. SWCNTs hingegen sind sehr flexibel, neigen stark zum Bündeln und ihr typischer Durchmesser liegt bei etwa 1–5 nm.

2.2 Struktur und Terminologie

Carbon Nanotubes lassen sich als Strukturvariante (Allotrop) des Graphits auffassen, dessen Bindungsverhältnisse sich grundsätzlich auch in den CNTs wieder finden. Die planare hexagonale Struktur der einzelnen Graphitschichten (Graphen) wird durch eine sp^2 –Hybridisierung des Kohlenstoffs ermöglicht, die dazu führt, dass drei sp^2 –Orbitale in einer Ebene liegen, während das übrige p_z –Orbital zu dieser Ebene senkrecht steht. Die Überlappung dieser p_z –Orbitale (π –Bindungen) ist zu allen Nachbaratomen möglich, was zu einer Delokalisierung der beteiligten Bindungselektronen über das gesamte Molekül führt.

Diese Bindungsverhältnisse bleiben auch dann erhalten, wenn man sich das Graphen als lang gestreckte Röhre aus sp^2 –gebundenem Kohlenstoff vorstellt, was zu einer CNT führt. Allerdings muss man bei den CNTs zwischen zwei Bereichen unterscheiden, die sich in ihrer Struktur und damit auch in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheiden:

- a) den Endkappen und
- b) den aufgerollten Seiten.

a) Die Endkappen leiten sich von den halbierten Fullerenen ab und weisen neben der hexagonalen Grundstruktur auch Pentagone (5–Ecke) auf. Pentagon–Defekte, die von fünf Hexagonen umgeben sind, führen zu einer Krümmung der Oberfläche. Nach Eulers Theorem sind insgesamt 12 Pentagone notwendig, um eine geschlossene Käfigstruktur zu erhalten, die nur aus Hexagonen und Pentagonen besteht.⁴⁵ Andererseits wird durch diese Krümmung die Überlappung der Bindungsorbitale verringert und dadurch das gesamte Molekül energiereicher und instabiler. Zur Minimierung der lokalen Bindungsenergie und damit zur Stabilisierung der Struktur müssen die

Abstände der Pentagonddefekte maximal werden. Aus diesen beiden Eigenschaften ergibt sich, dass die kleinste mögliche Struktur dem C_{60} entspricht, dem Prototypen der Fullerene. Die nächstgrößere Struktur entspricht dem C_{70} . Da man die Enden der CNTs als Fullerenhälften betrachten kann, sind somit auch die Durchmesser der CNTs entsprechend vorgegeben.

b) Die Seiten der CNTs kann man als nahtlos aufgerollten Zylinder einer einzelnen Graphenschicht betrachten. Da π -Bindungen, wie sie im Graphen enthalten sind, nicht rotationsymmetrisch sind, lassen sich bei der Verknüpfung der C-Atome *cis*- und *trans*-Formen unterscheiden. Allerdings hat sich bei den CNTs als Bezeichnung die anschauliche englische Beschreibung der Verknüpfung durchgesetzt, nach der *cis*-Symmetrie als *armchair* und *trans*-Symmetrie als *zigzag* bezeichnet wird⁴⁵ (Tabelle 2.1). Diese Unterscheidbarkeit der Verknüpfung führt dazu, dass der Aufroll-Richtung des Graphens eine wichtige Bedeutung zukommt, weil dadurch auch verschiedene Chiralitäten der CNTs erzeugt werden können, die als Übergangsformen zwischen *cis*- und *trans*- (bzw. *armchair*- und *zigzag*-) Verknüpfung betrachtet werden können. Um diese zu unterscheiden, definiert man zwei Basisvektoren \vec{a} und \vec{b} , deren Vielfache das Graphengitter aufspannen.

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a} + m \cdot \vec{b} \quad (2.1)$$

Dadurch lässt sich ein Aufroll- oder ein sog. chiraler Vektor \vec{C}_h erzeugen, der genau die beiden C-Atome als Anfangs- und Endpunkt dieses Gittervektors hat, welche nach dem Aufrollen zur CNT miteinander verknüpft werden.

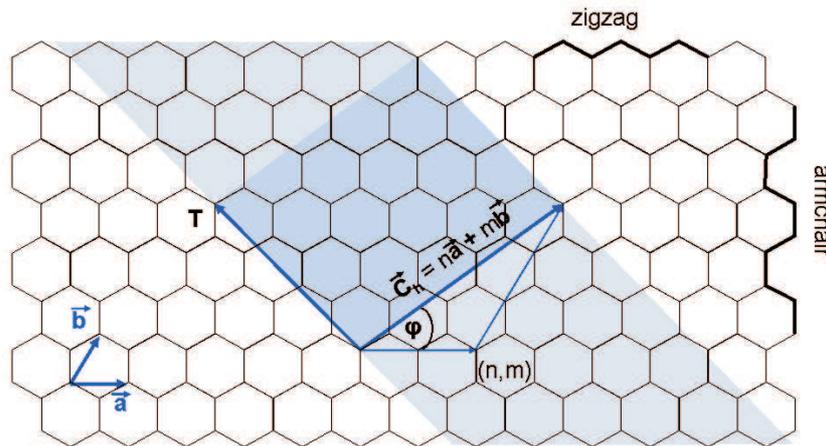


Abbildung 2.3: Konstruktion des chiralen Vektors \vec{C}_h im Graphen.

Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren

Die Faktoren n und m werden als Indices einer CNT bezeichnet und legen je nach Kombination auch den sog. chiralen Winkel ϕ fest, der den Winkel der Aufrollrichtung zur 'zigzag'–Achse des Graphens angibt. Die Indices n und m stellen quasi die Nomenklatur der CNTs dar und werden bei einer genauen Bezeichnung vorangestellt ((n,m)–CNT). Der chirale Vektor wird also sowohl durch den Durchmesser als auch durch die Chiralität der CNT festgelegt. Demnach lassen sich alle CNTs aufgrund ihrer Struktur folgendermaßen einteilen:

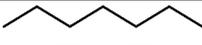
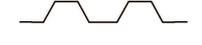
CNT–Nomenklatur	Symmetrie	Struktur	CNT–Indices n,m	Aufrollwinkel ϕ
armchair	cis		$n = m$	30°
zigzag	trans		$n, m = 0$	0°
chiral	cis/trans	–	$n \neq m$	$0 < \theta < 30^\circ$

Tabelle 2.1: Einteilung der CNTs nach ihrer Struktur.⁴⁵

Die Länge der CNTs kann wiederum als Vielfaches eines Translationsvektors T beschrieben werden, welcher senkrecht auf C_h steht und vom Ursprung bis zum ersten Schnittpunkt mit einem Gitterpunkt des Graphens reicht (Abb. 2.3). Beide Vektoren, \vec{C}_h und \vec{T} , spannen im Graphen eine Fläche auf, die der Einheitszelle der jeweiligen CNT entspricht. Daraus wird deutlich, dass die Größe der Einheitszelle von Durchmesser und Chiralität, also von \vec{C}_h abhängen und deshalb zwischen den CNTs stark variieren kann. Zusammenfassend sind in Abb. 2.4 die drei verschiedenen CNTs dargestellt.

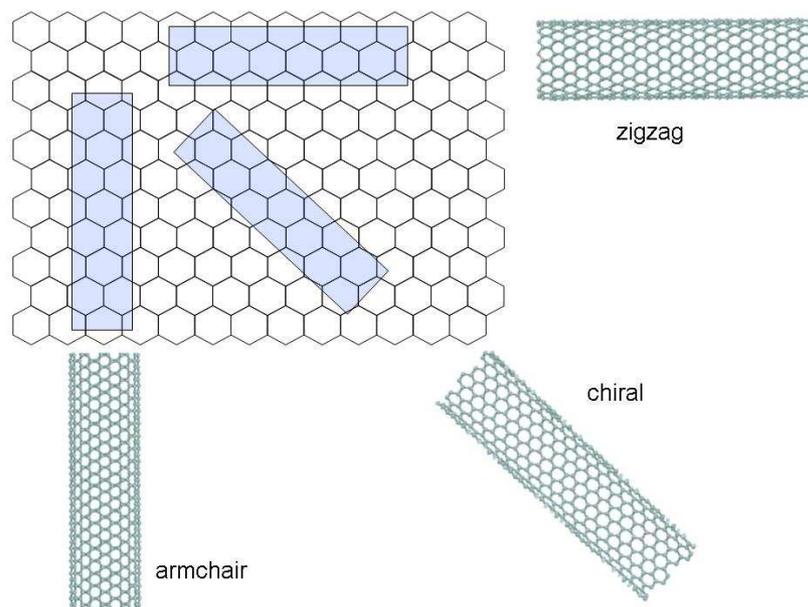


Abbildung 2.4: Entstehung von CNTs verschiedener Symmetrie aus Graphen

2.3 Elektronische Eigenschaften

Interessanterweise finden sich bei den CNTs sowohl halbleitende als auch metallisch leitende Moleküle. Hier spiegelt sich besondere elektronische Struktur des Graphens wieder, welches auch als Halbleiter ohne Bandlücke (engl.: *zero-gap semiconductor*) bezeichnet wird. Betrachtet man die Dispersionsrelation einer Graphen-Schicht für die π -Elektronen (den nur sie sind für den elektrischen Transport relevant), so zeigt sich, dass sich das bindende π -Band und das antibindende π^* -Band an den sog. K-Punkten der ersten Brillouin-Zone berühren (Abb. 2.5).

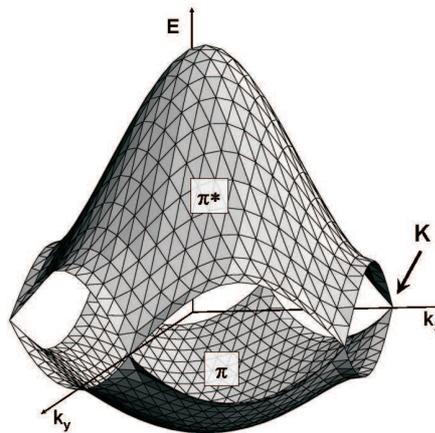


Abbildung 2.5: Dispersionsrelation des Graphens.

An diesen Stellen besteht also keine Energielücke zwischen beiden Bändern und das Graphen kann hier als metallisch betrachtet werden. An allen anderen Punkten aber berühren sich die Bänder nicht, wie es der elektronischen Struktur eines Halbleiters entspricht. Damit weist Graphen die elektronischen Eigenschaften sowohl eines Halbleiters als auch die eines Metalls auf.

Das Aufrollen einer Graphenschicht in Richtung des Aufrollvektors \vec{C}_h führt nun dazu, dass periodische Randbedingungen eingeführt werden. Damit sind nur eine diskrete Anzahl von Wellenvektoren als Vielfache des Aufrollvektors \vec{C}_h erlaubt, was sich durch

$$\vec{k}_y \cdot \vec{C}_h = 2\pi Z \quad (2.2)$$

ausdrücken lässt, wobei Z eine ganze Zahl ist und \vec{k}_y der reziproke Einheitsvektor, welcher der Richtung von \vec{C}_h im realen Raum entspricht.⁴⁶ Die Wellenvektoren in Richtung des reziproken Translationsvektor \vec{T} , was der Längsrichtung im realen Raum entspricht, können weiterhin quasi-beliebige Werte annehmen. Durch diese Quantisierung in Richtung \vec{C}_h erhält man einen Satz eindimensionaler Dispersions-

Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren

relationen, welche Querschnitten durch die Dispersionsrelation des Graphens entsprechen. Eine CNT ist nun metallisch, wenn ihr Querschnitt durch einen K–Punkt der Brillouin–Zone des Graphens geht, da sich hier π – und π^* –Band berühren. Alle anderen Schnitte, die nicht durch die K–Punkte gehen, führen zu Dispersionsrelationen mit einer Energielücke zwischen π – und π^* –Band und damit zu halbleitenden CNTs mit unterschiedlichen Bandlücken (Abb. 2.6).

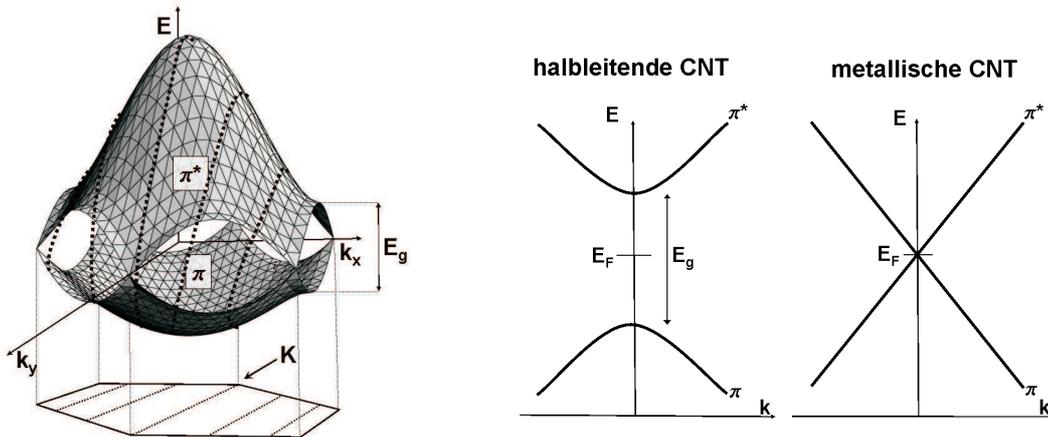


Abbildung 2.6: Dispersionsrelation des Graphens mit den angedeuteten Querschnitten, welche den Dispersionsrelationen einiger CNTs entsprechen und die resultierenden stark vereinfachten Bandschemata für eine halbleitende und eine metallisch leitende CNT.

Die Größe der Bandlücke in halbleitenden CNTs verhält sich reziprok zum Durchmesser D_{CNT} und lässt sich näherungsweise (ohne Berücksichtigung der Chiralitäten) mit Hilfe des Überlappungsintegrals γ ($= 2,5$ eV) und des Bindungsabstandes a_{c-c} ($= 1,42$ Å) nach

$$E_g = \frac{\gamma \cdot a_{c-c}}{D_{CNT}} \quad (2.3)$$

abschätzen.⁴⁵ Aus der Beschreibung des chiralen Vektors \vec{C}_h durch die Indices 'n' und 'm', ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen diesen Indices und der elektronischen Struktur. Es lässt sich zeigen, dass die Bedingungen für eine metallisch leitende CNT erfüllt sind, wenn gilt:

$$n - m = 3Z \quad (2.4)$$

Die Differenz der Indices 'n' und 'm' muss also ein ganzzahliges Vielfaches der Zahl drei sein, damit eine metallisch leitende CNT vorliegt. Ansonsten liegt eine halbleitende CNT vor. Mit dieser Bedingung kann man also sofort folgern, dass zum Beispiel eine (12,3)–CNT metallisch und eine (10,2)–CNT halbleitend ist. Berücksichtigt man

weiterhin die Krümmung, die aus Symmetriegründen bei einigen metallisch leitenden CNTs zu einer kleinen Bandaufspaltung von wenigen meV führen kann,⁴⁵ so lassen sich CNTs insgesamt in drei Kategorien einteilen.⁴⁶

1. echte metallisch leitende CNTs, die keine Energielücke zwischen π - und π^* -Band haben. Hierzu zählen alle armchair CNTs ($n = m$).
2. quasi metallisch leitende CNTs, bei denen die Krümmung eine Energielücke von wenigen meV bewirkt (alle übrigen CNTs, die $n-m = 3Z$ erfüllen).
3. halbleitende CNTs, mit einer größeren Bandlücke zwischen $\Delta E_g \approx 0,5 - 1$ eV.

Abb. 2.7 zeigt Beispiele berechneter Bandstrukturen für diese drei CNT Kategorien.⁷

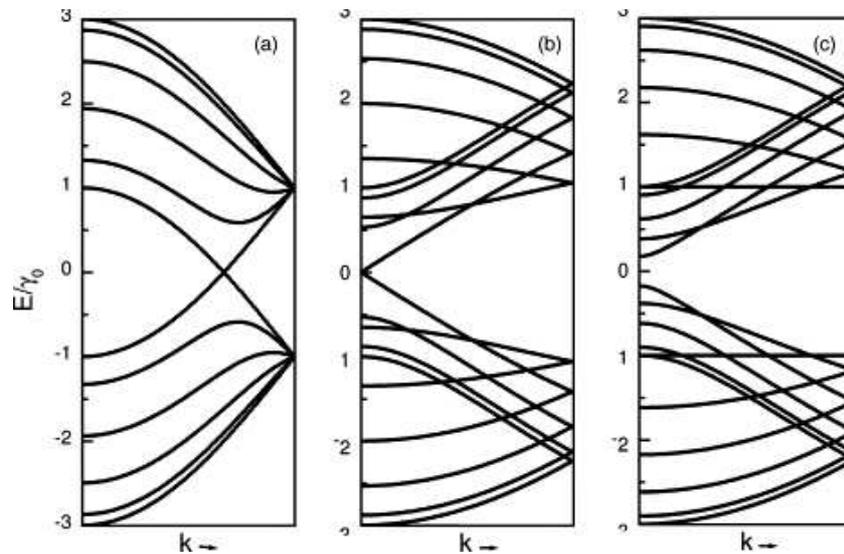


Abbildung 2.7: Berechnete Bandstrukturen für eine metallische (5,5), eine quasimetallische (9,0) und eine halbleitende (10,0)-CNT.⁷

Beschränkt man sich allerdings nicht nur auf die Betrachtung der Bandlücke, sondern betrachtet auch die Zustandsdichten $D(E)$ (die Zahl der erlaubten Zustände für gegebene Energieintervalle dE), so zeigt sich, dass sich die Bandstrukturen in charakteristischer Weise von denjenigen in dreidimensionalen Systemen unterscheiden. Allgemein lässt sich die Zustandsdichte $D(E)$ (engl.: *density of states*, DOS) eines d -dimensionalen Systems über

$$D(E) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int \frac{dk^d \delta(k(E) - k)}{|\nabla_k(E)|} \quad (2.5)$$

ausdrücken.³⁹ Der Ausdruck im Nenner ist die Ableitung der Energie nach dem Wellenvektor k und wird Null, wenn Maxima oder Minima im Bänderdiagramm auftreten (Bandecken/-kanten). Dadurch entstehen sog. van Hove-Singularitäten (vHS) in der

Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren

Zustandsdichte. Je nach Dimension des betrachteten Systems wirken sie sich unterschiedlich in der Zustandsdichte aus und manifestieren sich als Knicke (3D), Stufen (2D), Peaks (1D) oder diskrete Linien (0D).^{39,47}

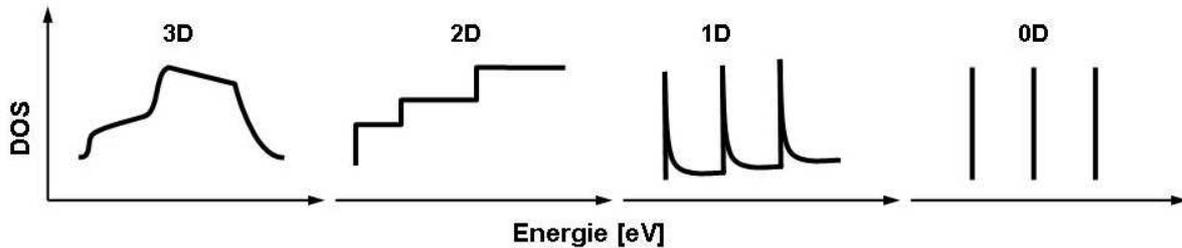


Abbildung 2.8: Van Hove–Singularitäten in den Zustandsdichten für verschiedene Dimensionen^{39,47}

Da CNTs aufgrund ihrer Dimensionen ebenfalls zu 1–dimensionalen Strukturen gezählt werden, sind auch hier die charakteristischen Spitzen der vHS zu erwarten. Abb. 2.9 zeigt die berechneten Zustandsdichten für eine metallische, eine quasi–metallische und eine halbleitende CNT.^{48,49}

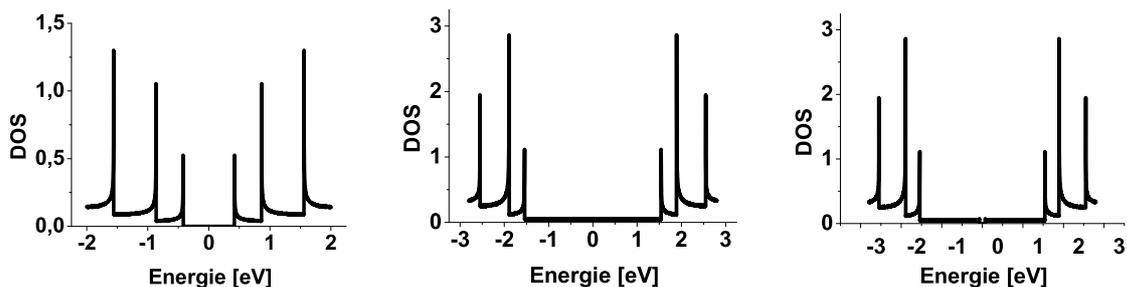


Abbildung 2.9: Berechnete Zustandsdichten für eine halbleitende, metallische und eine quasimetallische CNT.⁴⁹

Im Gegensatz zu halbleitenden CNTs weisen metallisch leitende CNT eine endliche Zustandsdichte im Bereich des Fermi-niveaus auf. Darüber hinaus unterscheidet sich auch der energetische Abstand der vHS vom Fermi-niveau für beide CNT Arten deutlich. Damit sind verschiedene Wellenlängen zur Anregung optischer Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten VHS nötig, was in der Spektroskopie als wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen metallisch leitenden und halbleitenden CNTs herangezogen werden kann (Kap.2.4.2). Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die elektronischen Eigenschaften sowohl vom Durchmesser als auch von der Symmetrie abhängen, die durch den Aufrollvektor gegeben sind.^{50,51} Dieser wichtige Zusammenhang konnte sowohl durch experimentelle STM–Untersuchungen⁵² als auch durch kombinierte TEM– und elektrische Transport–Messungen⁵³ bestätigt

werden. Berücksichtigt man alle möglichen Kombinationen der Indices 'n' und 'm', so zeigt sich, dass näherungsweise etwa 1/3 aller CNTs metallisch und 2/3 halbleitend sind.⁵⁴ In Abb. 2.10 sind die Zusammenhänge für einige Kombinationen noch einmal anschaulich dargestellt.

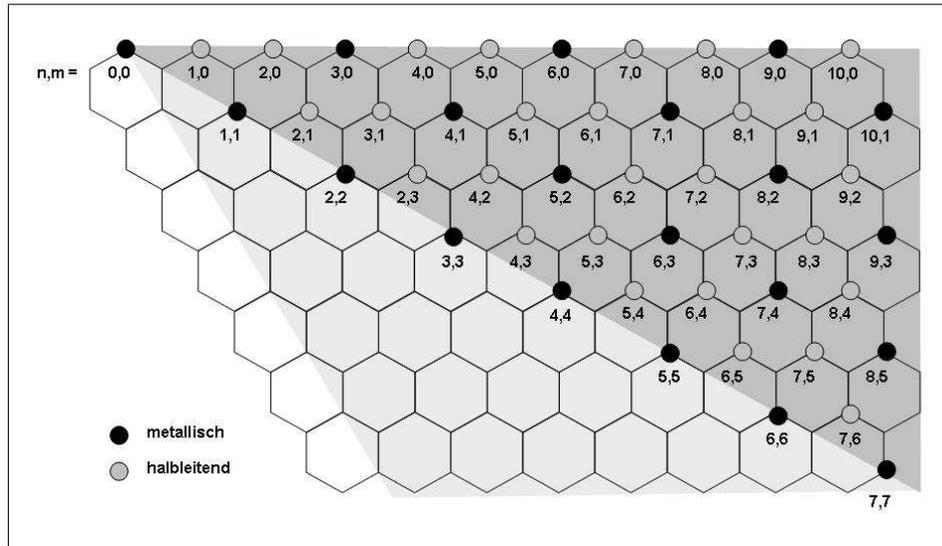


Abbildung 2.10: Zusammenhang zwischen den Indices n und m und den elektronischen Eigenschaften von CNTs.

Analoge Betrachtungen gelten prinzipiell auch für die einzelnen Röhren einer MW-CNT. Im allgemeinen geht man nur von einer schwachen Kopplung zwischen den einzelnen Röhren aus, sodass für elektrische Transportmessungen nur die äußere Röhre maßgebend ist,⁵⁵ da nur diese kontaktiert wird.

2.4 Optische Eigenschaften

2.4.1 Ramanstreuung

Die am weitesten verbreitete spektroskopische Methode zur Charakterisierung von CNTs ist die Raman–Streuung. Sie tritt neben den normalen elastischen Streuprozessen (Rayleigh Strahlung) als sehr kleiner Anteil des Streulichtes auf und beruht auf die inelastische Wechselwirkung des eingestrahlt Lichtes mit dem Medium. Das Photon gibt entweder einen Teil seiner Energie an die inneren Bewegungsmoden des Materials ab oder entnimmt daraus Energie. Dadurch ist die Frequenz des Raman–gestreuten Lichtes gegenüber dem eingestrahlt Licht zu niedrigeren bzw. höheren Frequenzen bzw. Wellenzahlen ω verschoben (Stoke’sche bzw. Antistoke’sche Linien). Die beiden wichtigsten Moden für die Ramanstreuung an CNTs sind

- die Atmungsschwingung (engl.: *radial breathing mode*, RBM–Mode)
- die C–C–Streckschwingung (engl.: *grapitic mode*, G–Mode).

Abb. 2.11 zeigt ein idealisiertes Ramanspektrum mit einer schematischen Andeutung dieser beiden Schwingungen.⁵⁶

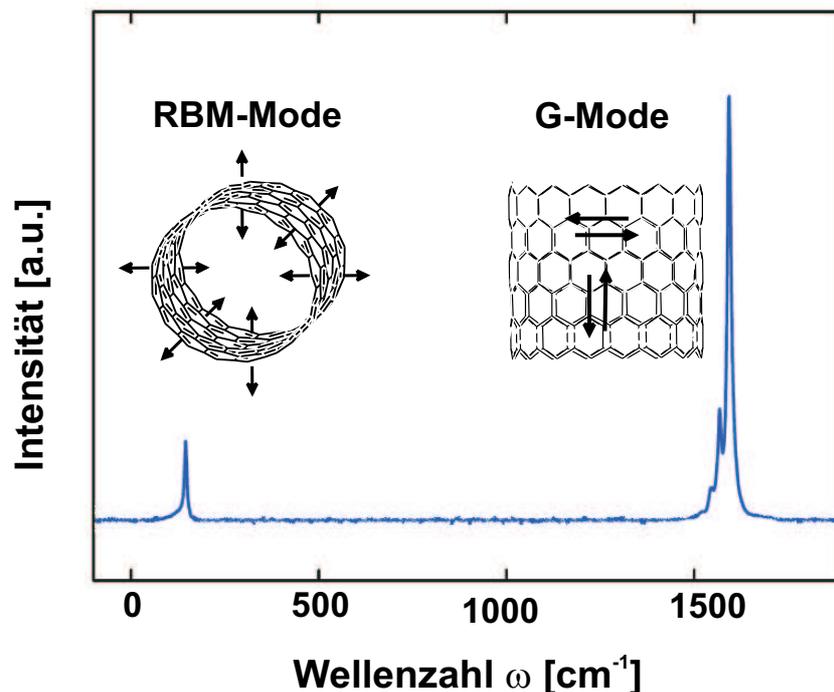


Abbildung 2.11: Ramanaktive Atmungs– (links) und Streckschwingung in CNTs und ein idealisiertes Ramanspektrum für eine halbleitende CNT.

Die exakte Frequenz und Form dieser inneren Bewegungsmoden hängt von der jeweiligen Struktur der CNT ab, sodass die jeweiligen Banden Rückschlüsse auf bestimmte Strukturmerkmale erlauben.

RBM–Mode Die RBM–Mode entspricht einer kollektiven Streckschwingung aller C–C–Bindungen, was zu einer als Atmungsschwingung bezeichneten ramanaktiven Mode führt. Im Ramanspektrum erscheint sie bei Wellenzahlen von etwas unterhalb von 200cm^{-1} . Die Wellenzahl ω der RBM–Mode ist dabei abhängig vom Durchmesser D_{CNT} und kann zu dessen Bestimmung über

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{C_1}{(D_{\text{CNT}})^{\kappa_R}} + C_2 \quad (2.6)$$

verwendet werden.¹⁵

C_1 , C_2 und κ_R sind allerdings empirische Konstanten, die mit gewissen Unsicherheiten vor allem bei größeren Durchmessern behaftet sind. Für isolierte CNTs ist $C_2 = 0$ und $\kappa_R = 1$, während die Werte für C_1 zwischen 218 und 248 cm^{-1} liegen. Für CNT–Bündel liegen die bisher ermittelten Werte für C_1 bei 258 cm^{-1} , für C_2 zwischen $12,5$ und 21 cm^{-1} und für κ_R bei $0,93$.¹⁶ In der Praxis spielen diese Unterschiede aber keine große Rolle, sodass eine Bestimmung des CNT Durchmessers innerhalb akzeptabler Fehlergrenzen möglich ist.

G–Mode Auch die Frequenz der G–Mode zeigt eine Abhängigkeit vom CNT–Durchmesser, welche aber weniger ausgeprägt ist.¹⁷ Hingegen spaltet sich diese Ramanbande in charakteristischer Weise auf, was auf die unterschiedlichen Schwingungsmoden parallel bzw. senkrecht zur CNT–Längsachse zurückzuführen ist. Mindestens sechs ramanaktive Schwingungsmoden⁵⁶ sind an dieser G–Doppelbande beteiligt. Das Verhältnis dieser beiden Banden zeigt eine Abhängigkeit von der elektronischen Struktur der CNT. Für metallisch leitende CNTs ist das Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden zueinander annähernd gleich, während für halbleitende CNTs die höherfrequente Bande, welche der Schwingung entlang der CNT–Längsachse entspricht, im Verhältnis deutlich stärker ausgeprägt ist. Als Grund wird entweder eine unterschiedliche Anzahl ramanaktiver Moden¹⁸ oder ein resonanter Ramanprozess,¹⁹ der zu einer stark erhöhten Intensität führt, diskutiert. Weiterhin ist auch eine breite asymmetrische Form dieser Ramanbande charakteristisch für metallische leitenden CNTs (im Gegensatz zu halbleitenden CNTs). Dieses als 'Wigner–Fano–Resonanz' bezeichnete Phänomen spiegelt die Wechselwirkungen zwischen den diskreten Schwingungsmoden und den kontinuierlichen elektronischen Zuständen wider.²⁰

D–Mode Neben den beiden erwähnten Banden taucht im Ramanspektren oft eine weitere Bande bei etwa $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese sog. D–Mode (engl.: *defect mode*) ist sowohl auf strukturelle Defekte in der Gitterstruktur (Pentagon/Heptagon), als auch auf allgemeine sp^3 –Defekte (funktionelle Gruppen) zurückzuführen und kommt demnach in perfekten CNTs gar nicht vor. In realen Proben hingegen ist sie fast immer zu

beobachten, was aber nicht nur auf Defekte in der CNTs beruht, sondern auch durch amorphen Kohlenstoff verursacht wird, der bei der Herstellung stets als Nebenprodukt in unterschiedlichen Mengen anfällt und daher oft vorhanden ist. Daher ist eine Quantifizierung der Defektkonzentration in CNTs aufgrund der Intensität der D–Mode nur bedingt möglich. Der erste Oberton der D–Mode ist ebenfalls recht intensiv und erscheint im Spektrum bei etwa 2650 cm^{-1} . Diese als D^* –Mode bezeichnete Bande ändert im allgemeinen ihre Intensität nur wenig gegenüber chemischen und physikalischen Einflüssen und wird daher oft zur Normierung des gesamten Spektrums herangezogen. Daher erlaubt das Intensitätsverhältnis der beiden D– und D^* –Mode zumindest Aussagen über eine relative Defektkonzentration. Abb. 2.12 fasst noch einmal die wichtigsten Ramanmoden einer realen Probe zusammen.

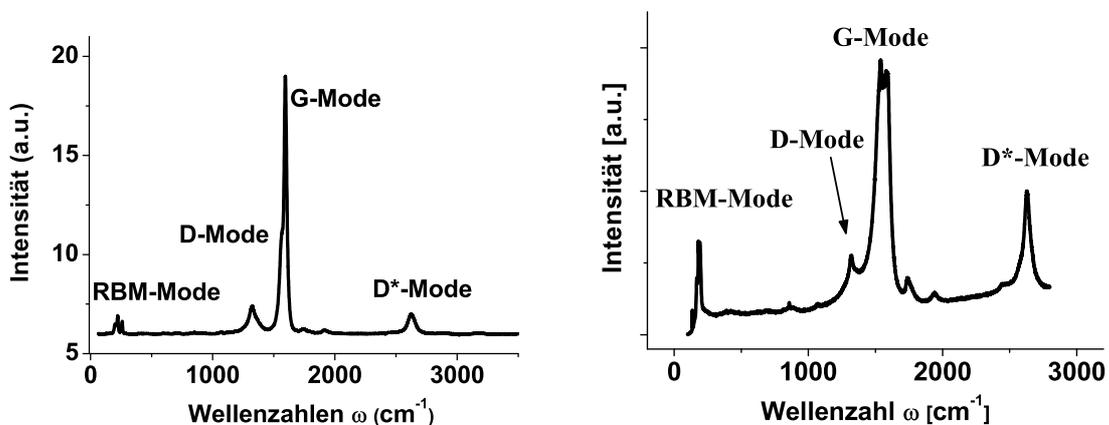


Abbildung 2.12: Typische SWCNT Raman–Spektren halbleitender (links) und metallisch leitender (rechts) CNTs.

Resonante Ramanspektroskopie In makroskopischen Proben, wie etwa in CNT-Netzwerken, liegt durch die große Zahl verschiedener CNTs auch eine Vielzahl verschiedener Energiedifferenzen zwischen den vHS vor. Daher ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass die eingestrahlte Energie in einem Bereich liegt, welcher der energetischen Differenz zwischen komplementären vHS in einigen CNTs entspricht. Die Ramansignale der entsprechenden CNTs sind dann um einige Größenordnungen verstärkt und dominieren das Ramanspektrum.²¹ Diese resonante Ramanspektroskopie spielt in der Praxis eine wichtige Rolle. Man kann etwa über die einfallende Wellenlänge spezifisch metallisch leitende CNTs anregen.²² Allgemein wird in makroskopischen Proben nur ein kleiner Teil aller CNTs erfasst, sodass statistische Aussagen über die Gesamtprobe nur eingeschränkt möglich sind. Das Problem lässt sich prinzipiell durch Verwendung mehrerer Anregungswellenlängen minimieren.^{23,24} Andererseits zeigt sich, dass sich die resonant angeregten CNTs in Bezug auf bestimmte Eigenschaften zumindest näherungsweise als repräsentativer Teil der gesamten

Probe betrachten lassen (Defektkonzentration, mittlerer Durchmesser). Trotz der Anregung nur eines kleinen Teils der Gesamtprobe eignen sich Ramanspektren sehr gut, Informationen über das vorliegende Material auf einfache und schnelle Weise zu erlangen.

2.4.2 Absorptionsspektroskopie

Grundsätzlich lassen sich im Absorptionsspektrum der CNTs drei unterschiedliche Prozesse beobachten, die jeweils verschiedene Energiebereiche des Spektrums dominieren: Inter- und Intradbandübergänge sowie die Absorption durch Plasmonen.

Interbandübergänge Die stark erhöhten Zustandsdichten im Bereich der vHS dominieren alle optischen Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Energiebändern und lassen sich im roten und nahen Infrarotbereich beobachten. Da die Energiedifferenz zwischen den vHS spezifisch für eine bestimmte CNT ist, lassen sich aus optischen Spektren prinzipiell Informationen über die Durchmesser¹¹ oder die elektronischen Zustände erhalten.^{12,13} So ist für metallische CNTs die benötigte Energie für optische Übergänge zwischen den ersten vHS (bezeichnet als M_{11}) deutlich höher als für die entsprechenden Übergänge in halbleitenden CNTs (S_{11} , S_{22}) und stellt damit ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal dar. Der S_{12} -Übergang ist aus Symmetriegründen verboten.¹⁶ Grundsätzlich ist auch die durch die Krümmung verursachte Bandlücke in quasi-metallischen CNTs von wenigen meV im fernen Infrarotbereich beobachtbar (M_{00}),¹⁴ kann aber durch Absorptionen, die auf Verunreinigungen oder Defekte zurückzuführen sind, überlagert werden.¹³ Im allgemeinen beschränkt man sich bei der Charakterisierung daher auf die Übergänge M_{11} , S_{11} , und S_{22} (Abb. 2.13).

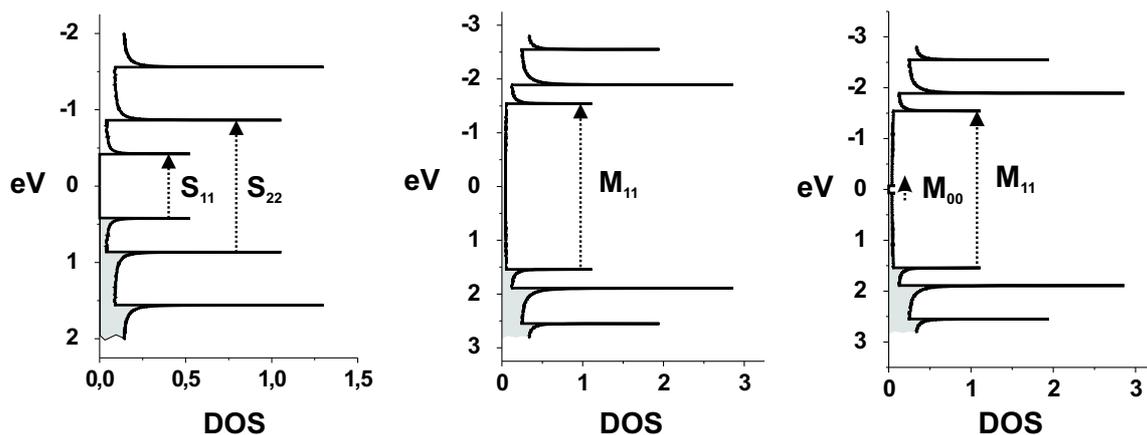


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung für verschiedene elektronische Übergänge zwischen vHS für halbleitende, metallische und quasi-metallische CNTs (von links nach rechts).

Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren

Die Energie dieser Übergänge reicht vom sichtbaren roten ($M_{11} \sim 700\text{nm}$) bis in den nahen Infrarotbereich ($S_{11} \sim 1600\text{nm}$). Vernachlässigt man die Chiralität der CNTs, so ist die Anregungsenergie E für einen Übergang nach Gl.2.3 umgekehrt proportional zum Durchmesser D_{CNT}

$$E \sim \frac{1}{D_{CNT}} \quad (2.7)$$

was bei einer Auftragung zu Geraden führen würde. Werden aber die Chiralitäten mit berücksichtigt, so spalten die Energien bei gleichem Durchmesser auf. Kataura et al. hat diese Abhängigkeit als erstes gezeigt⁵⁷ und die entsprechende Auftragung wird daher auch als 'Kataura–Plot' bezeichnet (Abb. 2.14).

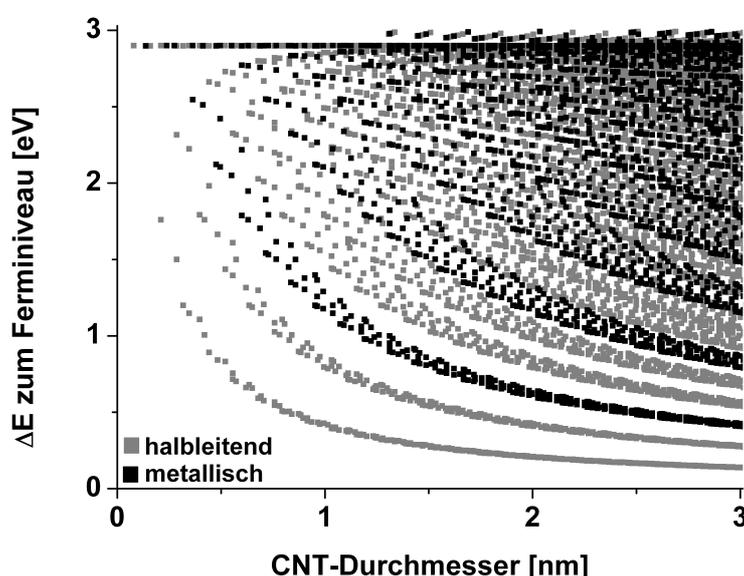


Abbildung 2.14: Abhängigkeit der Bandlücke vom Durchmesser metallischer (schwarz) und halbleitender (grau) CNTs unter Berücksichtigung der Chiralitäten (Kataura–Plot).⁴⁹

Man erkennt gut die zunehmende Energie mit abnehmendem Durchmesser. Allerdings ist eine eindeutige Zuordnung zwischen Durchmesser einer CNT und der absorbierten Energie ohne weitere Informationen nicht möglich. Bachilo et al.⁵⁸ haben später gezeigt, dass sich aus kombinierten Fluoreszenz– und Ramanspektren empirische Gleichungen herleiten lassen, nach denen sich die Energien der S_{11} – und S_{22} –Übergänge als Funktion des Durchmessers und des chiralen Winkel bestimmen lassen. Aus den optischen Spektren lassen sich auch Rückschlüsse auf die Dotierung halbleitender CNTs machen, da sich mit der Verschiebung des Fermi-Niveaus

auch die Zahl der möglichen Übergänge zwischen den vHS ändert. Sowohl für p–, als auch für n–dotierte CNTs nimmt die Intensität des S_{11} –Übergang stark ab, da nun die vielen Zustände im Bereich der vHS nicht mehr am Übergang beteiligt sind, sondern nur noch Energiebereiche mit deutlich geringerer Zustandsdichte ($S_{11}^{n/p\text{-dotiert}}$). Aus dem Spektrum lassen sich also aus einer Änderung der Intensität und der Lage besonders des S_{11} –Übergangs Rückschlüsse auf das Vorhandensein von möglichen Elektronenakzeptoren oder Donatoren nehmen.

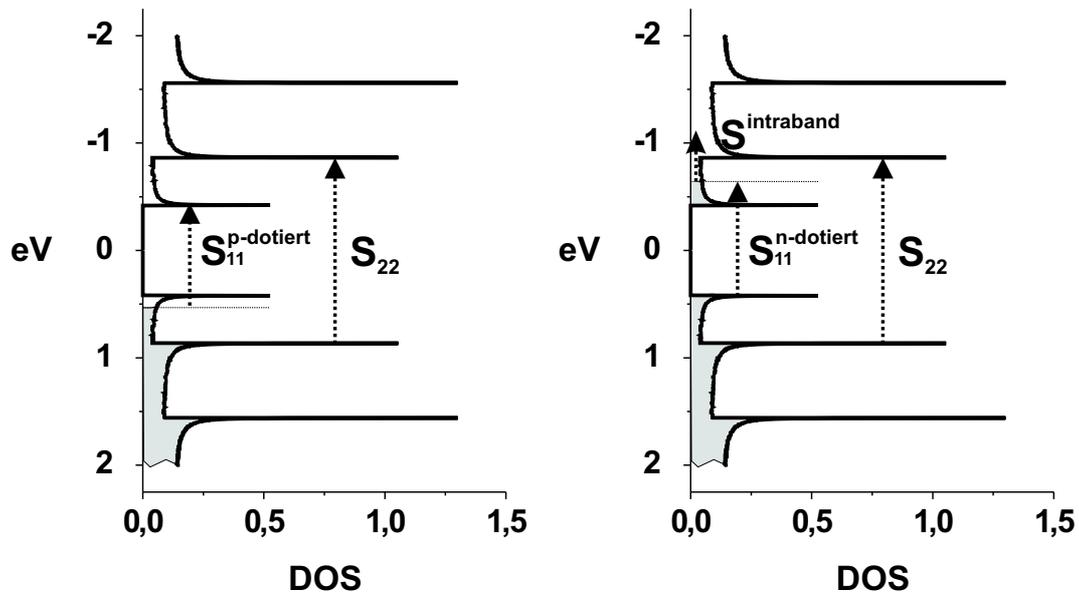


Abbildung 2.15: Schema der optischen Übergänge für p– und n–dotierte halbleitende CNT.

Intrabandübergänge Das Dotieren führt gleichzeitig zu unvollständig besetzten Bändern, wodurch nicht nur die Leitfähigkeit zunimmt, sondern auch die Wahrscheinlichkeiten für optische Übergänge innerhalb eines Bandes (Intraband–Übergänge, $S_{intraband}$). Das macht sich durch erhöhte oder verringerte Absorptionen im fernen Infrarotbereich (FIR) bemerkbar (Abb. 2.15). Die Stärke dieser Absorption wird vor allem durch die Zahl z der freien Ladungsträger e bestimmt und kann mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten α über

$$\alpha = \frac{4\pi p z e^2 \tau}{n_B c m_{eff}} = \frac{4\pi p \sigma}{n_B c} \quad (2.8)$$

quantitativ beschrieben werden,⁵⁹ wobei auch die allgemeinen Materialkonstanten (Brechungsindex n_B , Permeabilität ρ , Relaxationszeit τ) zu berücksichtigen sind. Näherungsweise ist damit die Absorption im FIR-Bereich proportional zur (frequenzabhängigen) Leitfähigkeit σ des Materials ($\alpha \sim z e \sim \sigma$).

π –Plasmonen Neben diesen CNT–charakteristischen Intra– und Interbandabsorptionen durch einzelne Ladungsträger tritt stets auch eine breite, eher unspezifische Hintergrundabsorption über das gesamte Spektrum auf. Diese beruht auf einer kollektiven Schwingung der Elektronen (Plasmonen) im elektrischen Feld der elektromagnetischen Strahlung, welches aus der freien Beweglichkeit der Elektronen durch das konjugierte π –System resultiert. Dieses Kollektiv kann als Quasi–Teilchen betrachtet werden und wird als π –Plasmon bezeichnet. Bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung werden die Plasmon–bildenden frei beweglichen Elektronen ze gegenüber den positiven Atomrümpfen um den Betrag u verschoben, wodurch ein elektrisches Feld F erzeugt wird, welches als rückstellende Kraft wirkt ($F = 4\pi zeu$).⁶⁰ Je größer die Wellenlänge λ (bzw. je kleiner die Frequenz ν , $\lambda = c/\nu$), umso mehr werden die Elektronen verschoben und desto größer ist auch die sich einstellende rückstellende Kraft. Die Absorption nimmt dadurch mit zunehmender Wellenlänge ab. Mit abnehmender Frequenz erhöht sich die Absorption der π –Plasmonen bis sie der Frequenz aufgrund ihrer Trägheit nicht mehr folgen können. Daraus resultiert ein Maximum, die Plasmafrequenz ν_P des Systems, welche bei den CNTs im UV–Bereich liegt. Nach dem Drude–Modell des freien Elektronengases hängt die Plasmafrequenz ν_P von der Zahl der Elektronen z und ihrer effektiven Masse m_{eff} und damit auch von der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über

$$\nu_P^2 = \frac{4\pi ze^2}{m_{eff}} = \frac{4\pi\sigma_{DC}}{\tau} \quad (2.9)$$

ab, wobei τ die Relaxationszeit des Systems ist.⁵⁹ Damit ist auch die Plasmafrequenz proportional zur Gleichstromleitfähigkeit ($\nu_P \sim \sigma_{DC}$).

Darüber hinaus lassen sich im mittleren IR–Bereich charakteristische Absorptionen polarer Gruppen beobachten, die auf die Schwingungen verschiedener funktioneller Gruppen zurückzuführen sind.⁶¹ Sie stellen zwar keine intrinsischen CNT–Absorptionen dar, bilden aber eine wichtige Ergänzung zur Charakterisierung der vorliegenden Probe (Kap. 5.1.2). Andere optische Untersuchungsmethoden wie die Fluoreszenzspektroskopie⁶² oder die Photoelektronenspektroskopie⁶³ finden ebenfalls Anwendung, sind jedoch weniger gebräuchlich und kamen im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Anwendung.

2.5 Chemische Eigenschaften

Die Chemie der CNTs wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: a) die Krümmung, welche die lokalen Bindungsverhältnisse eines C-Atoms betrachtet und b) die elektronische Struktur der gesamten CNT, aus der verschiedene Reaktivitäten für metallisch- und halbleitende CNTs erwartet werden können.

2.5.1 Die lokalen Bindungsverhältnisse

Die in den CNTs vorliegenden sp^2 -Bindungen erfordern normalerweise trigonal planare Strukturen (wie sie auch im Graphen vorliegen), um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Die für die Krümmung zusätzlich aufgewendete Energie (Krümmungsenergie E_K) wird durch die Bildung neuer Bindungen kompensiert, die aus den nicht abgesättigten Atomen an den Graphen-Rändern entstehen und zur Schließung der Röhre notwendig sind. Die Krümmung hat aber auch zur Folge, dass die Überlappung der Bindungsorbitale nicht mehr optimal ist, was sich in einem verringerten Überlappungsintegral äußert. Das gilt grundsätzlich sowohl für die sp^2 -bindenden σ -Orbitale, als auch für die dazu senkrecht stehenden π -Orbitale.

σ -Orbitale Betrachtet man die σ -Orbitale, so nähert man sich mit zunehmender Krümmung der tetragonalen Geometrie sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffstrukturen, die einen Bindungswinkel von 109° aufweisen (Bindungswinkel zwischen σ - und π -Orbital im Graphit: 90°). Je stärker also die Krümmung, desto mehr überlappen und mischen die Bindungsorbitale. Damit nimmt auch die Tendenz, energetisch stabilere sp^3 -hybridisierte Bindungen durch Reaktionen zu erzeugen zu, was allgemein als Rehybridisierung bezeichnet wird.⁶⁴ Zur quantitativen Beschreibung dieses Zusammenhangs definiert man nach der von R.C. Haddon vorgeschlagenen Methode der Vektoranalyse des π -Orbitals (engl.: *π -orbital axis vector analysis*, POAV-Analyse)⁶⁵ den sog. Pyramidalwinkel θ_p , welcher die Differenz zwischen der von den σ -Orbitalen der sp^2 -hybridisierten C-Atome aufgespannten Ebene im Graphit und der gekrümmten Oberfläche beschreibt.

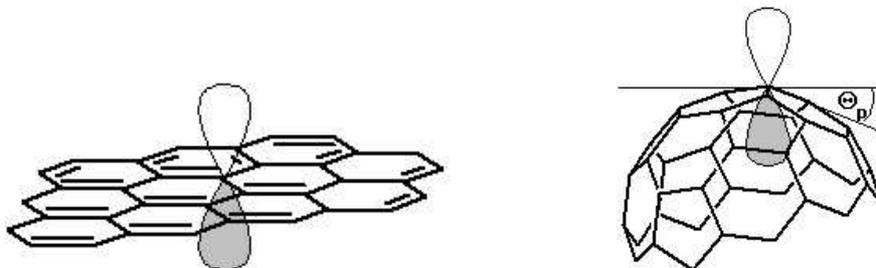


Abbildung 2.16: Pyramidalwinkel im Graphit ($\theta_p = 0^\circ$) und im Fulleren (C_{60}).

Im planaren Graphit beträgt dieser Winkel $\theta_p = 0^\circ$. Bei einer CNT hingegen ist θ_p an den Kappen höher als an den Seitenwänden, da hier die Krümmung in zwei Richtungen erfolgt, während die C–C–Bindungen entlang der CNT-Röhre nur in einer Richtung gekrümmt ist.⁶⁶ So betragen die Pyramidalwinkel in einer (10,10)–CNT, deren End-Kappen C₂₄₀–Hälften entspricht, an den Kappen etwa das Dreifache von θ_p an den Seitenwänden (Tabelle 2). Mit Hilfe von θ_p lässt sich nun als Maß für die Rehybridisierungs–Tendenz der durchschnittliche Hybridisierungsgrad h (gemäß sp^h) der s–Orbitale über

$$h = 3 \left[\frac{2 \cos^2(\theta_p + 90)}{1 - 3 \cos^2(\theta_p + 90)} \right] + 2 \quad (2.10)$$

definieren.⁶⁷ Für Graphit ist $h = 2$, für Diamant gilt $h = 3$. Je mehr sich also der durchschnittliche Hybridisierungsgrad h dem Wert für Diamant nähert, desto stärker die Tendenz zur Rehybridisierung, welche gemäß Gl. 2.10 mit zunehmendem Pyramidalwinkel steigt (Abb. 2.17). Über die POAV–Analyse lässt sich prinzipiell auch die durch die Krümmung induzierte zusätzliche Bindungsenergie (bzw. Krümmungsenergie E_K) über den Pyramidalwinkel θ_p ausdrücken. Allerdings ist der Formalismus für CNTs aufwendig, da die einzelnen C–C–Bindungen nicht equivalent sind (wie bei den Fullerenen) und auch verschiedene Chiralitäten berücksichtigt werden müssen. Näherungsweise ist E_K jedoch proportional zum Quadrat von θ_p ($E_K \sim \theta_p^2$).⁶⁸ L. Shen et al. haben daher ein 'molekular mechanisches' Model vorgeschlagen, welches die Abhängigkeit der Krümmungsenergie E_K vom Pyramidalwinkel gut beschreiben kann (Abb. 2.17).⁶⁹ Da sowohl der Hybridisierungsgrad h als auch die Krümmungsenergie E_K die Reaktivität der CNT bestimmen und beide vom Pyramidalwinkel θ_p abhängen, wird damit θ_p das Maß für die lokale Reaktivität an einem betrachteten C–Atom⁷⁰ und erlaubt eine relative Abschätzung der Reaktivität. Abb. 2.17 zeigt die Anhängigkeiten des Hybridisierungsgrades h und der Krümmungsenergie E_K vom CNT–Durchmesser.

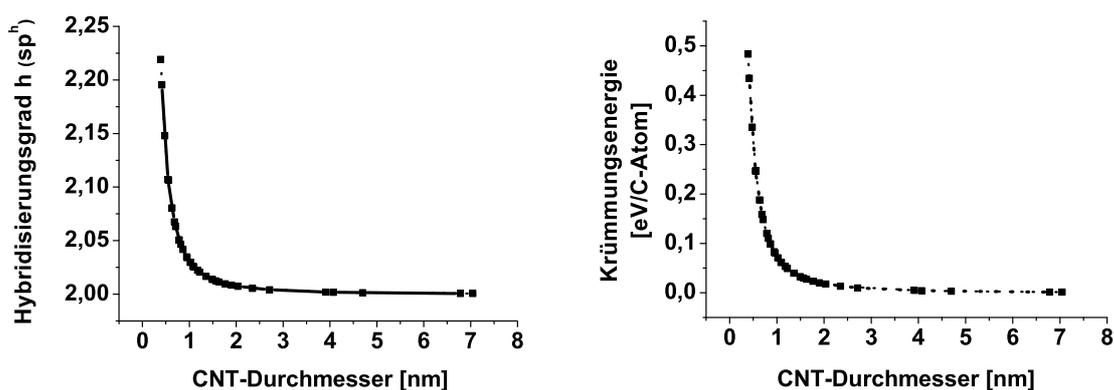


Abbildung 2.17: Berechnete Hybridisierungsgrade und Krümmungsenergien für (n,0)– und (n,n)–CNTs.

Daraus wird deutlich, dass zwar grundsätzlich die Reaktivität mit abnehmendem Radius zunimmt, allerdings werden die Unterschiede zum Graphit erst bei CNT-Durchmessern unterhalb von 1 nm signifikant und Fulleren-ähnliche Verhältnisse können erst ab Durchmessern unterhalb von 0,5 nm erwartet werden. In der Praxis liegen die CNT-Durchmesser aber meist zwischen 1 und 2 nm. Berücksichtigt man zusätzlich, dass wegen des extrem hohen Aspektverhältnisses das chemische Verhalten der CNTs vor allem durch die Seitenwände dominiert wird, so ist für CNTs eine eher graphitähnliche Chemie zu erwarten. Tabelle 2 stellt den Pyramidalwinkel, die Hybridisierungsenergie und die aus der Krümmung resultierende Krümmungsenergie E_K für Graphit und für jeweils zwei typische Vertreter der Fullerene und CNTs gegenüber.

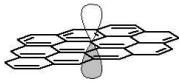
Material	Graphen	Fulleren		Carbon Nanotube	
Morphologische Struktur					
		C ₆₀	C ₂₄₀	5,5-CNT	10,10-CNT
Pyramidalwinkel θ_p [°]	0°	11,6°	9,7°	6°	3°
Hybridisierungsgrad h [sp^h]	2,0	2,27	2,19	2,06	2,02
Krümm.-energie E_K [kcal/mol]	–	8,1 ⁷¹	5,0	0,61	0,15

Tabelle 2.2: Pyramidalwinkel, Hybridisierungsgrad und Krümmungsenergie im Graphit, C₆₀ und einer 5,5- bzw. 10,10- CNT

Der Vergleich der Zahlenwerte zeigt klar, dass die erhöhte Krümmung der Fullerene auch zu einer deutlich höheren Reaktivität im Vergleich zu den CNTs führt, während sich die Chemie einer (10,10)-CNT kaum noch von der des Graphits unterscheidet. In der Praxis bestätigt sich auch, dass sich die vielfältige Fulleren-Chemie nicht auf die CNTs anwenden lässt und sich vielmehr Analogien zum Graphit beobachtet lassen.

π -Orbitale Betrachtet man ausschließlich die reaktiveren π -Orbitale der CNTs, so zeigt sich, dass neben dem Durchmesser auch die Chiralität der CNTs einen Einfluss auf die Überlappung der π -Bindungen hat. C–C-Bindungen, die nicht genau senkrecht zur Längsachse der CNT verlaufen, weisen eine geringere Überlappung der π -Orbitale auf (Abb. 2.18 auf der nächsten Seite). Der Winkel Φ , in dem die beiden π -Orbitale zueinander stehen, kann als Maß für die verringerte Überlappung genommen werden. Für C–C-Bindungen, die sich senkrecht zur Längsachse der CNT ausbilden, beträgt $\Phi = 0^\circ$, für die anderen Bindungen bei einer 10,10-CNT ist $\Phi = 10,4^\circ$.⁶⁸ Es zeigt sich also, dass mit abnehmendem Durchmesser der CNTs nicht nur der Pyramidalwinkel θ_p , sondern auch die verringerte Überlappung der π -Orbitale zunimmt. Beide Winkel können also als Maß für die Reaktivität einer CNT betrachtet werden.

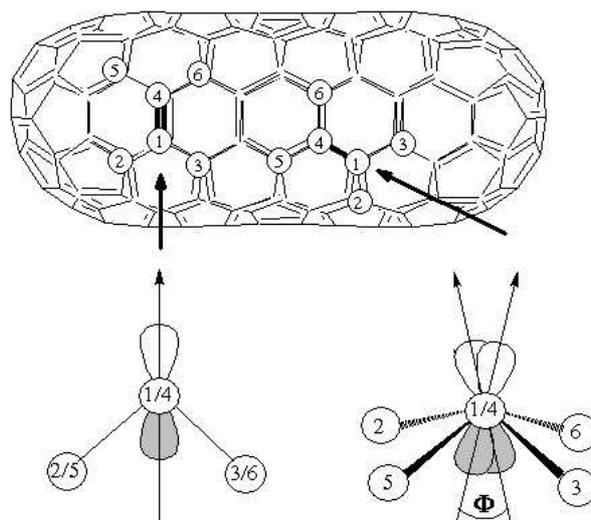


Abbildung 2.18: Skizze zur verringerten Überlappung der π -Orbitale für Bindungen, die nicht senkrecht zur Längsachse ausgerichtet sind. Die Pfeile deuten die Blickrichtung an.

2.5.2 Die elektronische Gesamtsituation

Betrachtet man nicht die lokalen Bindungsverhältnisse, sondern die elektronische Struktur der CNT als Ganzes, so sind prinzipiell unterschiedliche Reaktivitäten für halbleitende und metallisch leitende CNTs zu erwarten. Die elektronische Struktur halbleitender CNTs folgt der $[4n+2]$ -Hückel-Regel,⁷² welche die besondere energetische Stabilität aromatischer Systemen durch die Delokalisation der π -Elektronen vorhersagt. Dabei entsprechen die Grenzorbitale (HOMO und LUMO) den jeweils ersten van Hove-Singularitäten im Valenz- bzw. Leitungsband. Dazwischen gibt es keine erlaubten Zustände. Das Fehlen erlaubter Zustände im Bereich der Fermienergie sowie die resonanzstabilisierte aromatische Struktur lassen grundsätzlich eine eher geringere Reaktivität erwarten. Die metallisch leitenden CNTs wiederum entsprechen prinzipiell zyklisch konjugierten Systemen mit $[4n]$ -Elektronen, was einem anti-aromatischen Molekül entspricht.⁷² Hier besitzt das delokalisierte π -Elektronensystem eine höhere Energie als das entsprechende lokalisierte. Die daraus resultierende Tendenz zur Verzerrung des Atomgitters⁷³ (Peierls-Verzerrung) wird aber durch das sehr stabile Graphen-Gitter unterdrückt.⁷² Dennoch ist die Resonanzenergie des gesamten Moleküls aber nur wenig geringer als in halbleitenden CNTs,⁷⁴ sodass die thermodynamische Stabilität beider CNT-Typen im Grunde vergleichbar ist. Die kinetische Stabilität bzw. die chemische Reaktivität hingegen korreliert mit der Energielücke der Grenzorbitale (engl.: *HOMO-LUMO-Gap*).⁷⁵ Im Gegensatz zum HOMO-LUMO-Gap aromatischer Systeme bilden anti-aromatische Systeme nicht-bindende Orbitale im Bereich der Fermienergie aus, welche aber keinen Beitrag zur

Stabilisierung der Struktur beisteuern. Es gibt also keine Energielücke und die Grenzorbitale entsprechen dem Fermienergie. Damit besitzen metallisch leitende CNTs also nicht nur eine endliche Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie, sondern die entsprechenden Elektronen sind auch nicht sehr stark gebunden. Sie können dadurch leicht zur Verfügung gestellt werden, um z.B. mit den LUMOs adsorbierter Moleküle in Wechselwirkung treten können, wenn ihre relative energetische Lage es zulässt. In halbleitenden CNTs stehen Elektronen für einen vergleichbaren Ladungstransfer nicht zur Verfügung.⁷⁶

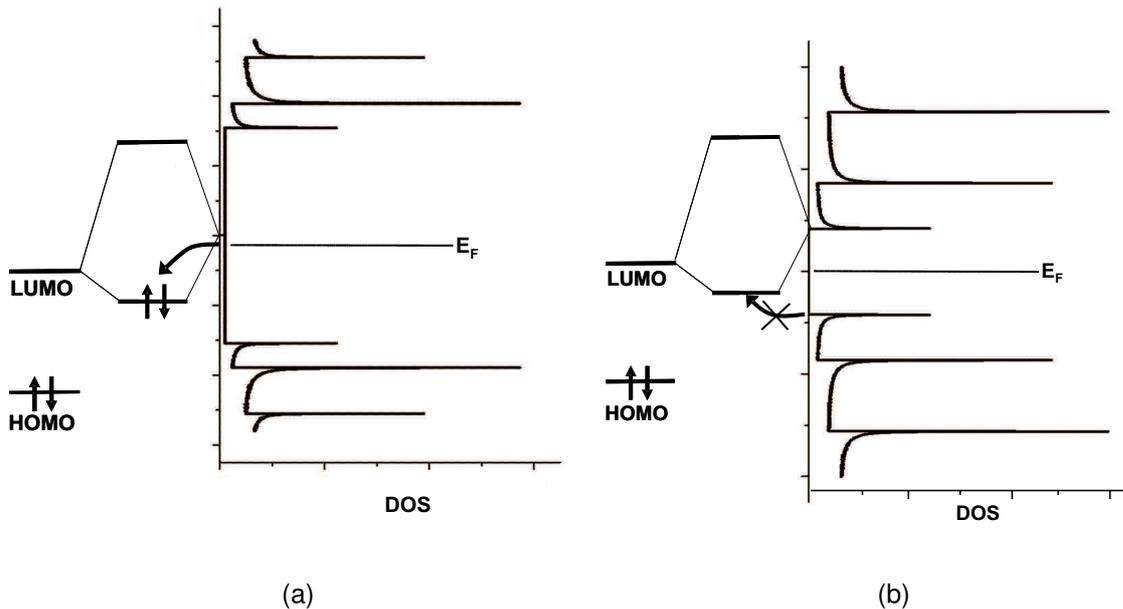


Abbildung 2.19: Grenzorbitale Betrachtung zur Wechselwirkung eines Moleküls mit einer a) metallisch leitenden und b) halbleitenden CNT.⁷²

Zusammenfassend lässt sich also über die Reaktivität von CNTs sagen, dass

- die Reaktivität mit abnehmendem Durchmesser aufgrund sterischer Effekte zunimmt und
- halbleitende CNTs prinzipiell stabiler als metallisch leitende CNTs sind, da sie keine Elektronen im Bereich des Fermienergie zur Verfügung stellen können.

Aus diesen Schlussfolgerungen resultieren unterschiedliche Reaktivitäten für unterschiedliche CNTs, sodass prinzipiell selektive Reaktionen bzgl. Durchmesser und elektronischer Struktur zu erwarten sind. Und tatsächlich konnte gezeigt werden, dass die kovalente Funktionalisierung mit dem elektrophilen Dichlorcarben bevorzugt an metallisch leitenden CNTs stattfindet.⁷⁷ Auch der Ladungstransfer bei Behandlung von CNTs mit Diazoniumsalzen verläuft selektiv für metallisch leitende CNTs.⁷⁸ Dabei konnte auch eine erhöhte Reaktivität mit abnehmendem CNT-Durchmesser

beobachtet werden. Andererseits ist die Wechselwirkung mit Porphyrinen eher selektiv für halbleitende CNTs.⁷⁹ Bei starker Oxidation hingegen ist zu erwarten, dass die entstehenden sp^3 –Defekte das gesamte konjugierte System in mehrere kleinere Bereiche aufspalten, was zu einer zunehmenden Lokalisierung der Elektronen und zu einer Aufspaltung der Bänder mit einer Energielücke führt.⁷⁶

2.5.3 Funktionalisierung von CNTs

In der Praxis stellt das CNT–Material ein grundsätzliches Problem an sich dar. Da es noch keine selektiven Synthesen bzgl. Durchmesser und Chiralität bzw. elektronischer Struktur gibt, steht als Ausgangsmaterial nur ein Gemisch aus halbleitenden und metallisch leitenden CNTs zur Verfügung. Alle chemischen Reaktionen müssen im allgemeinen stets mit einem Gemisch verschiedenster CNTs durchgeführt. Die oben erwähnten Tendenzen bzgl. selektiver Reaktionsführung werden daher nur selten beobachtet bzw. lassen sich schlecht reproduzieren.

Verschiedene Ansätze zur nachträglichen Trennung reichen von der Chromatographie⁸⁰ über die erwähnte selektive Funktionalisierung bis hin zu einer selektiven Verbrennung metallischer CNTs durch Widerstandsheizung.⁸¹ Nach wie vor ist aber die Ausbeute bzw. die Übertragung auf größere Maßstäbe problematisch. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der geringen Löslichkeit der CNTs in allen bekannten Lösungsmitteln. Zur Minimierung ihrer Oberflächenenergie neigen CNTs stark zum Bündeln, wobei die auftretenden van der Waals–Kräfte höher sind als die Wechselwirkungsenergie zu den Lösungsmittelmolekülen. Die Ursache dafür liegt im Fehlen jeglicher funktioneller Gruppen. Erst Funktionalisierungen können zu einer deutlich erhöhten Löslichkeit und damit auch zu einer einfacheren Handhabung des CNT–Materials führen.

Solche Funktionalisierungen lassen sich grundsätzlich dahingehend unterscheiden, ob kovalente oder nicht–kovalente Bindungen geknüpft werden. Für kovalente Verknüpfungen als Folge einer Funktionalisierung spielen in der Praxis insbesondere die Chemie der Defekte eine wichtige Rolle.⁸² CNTs bringen häufig verschiedene Defekte schon mit sich, wie z.B. Pentagon/Heptagon–Defekte^{83,84} oder sp^3 –hybridisierte Defekte mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie etwa Hydroxyl (–OH), Carbonyl (–CO) oder Carboxyl–Gruppen (–COOH).⁸² In der Praxis sind also die CNTs bis zu einem gewissen Grad bereits funktionalisiert. Außerdem lässt sich die Zahl der sauerstoffhaltigen Defekte leicht durch Behandlung mit oxidierenden Säuren (HNO_3) oder heißer Luft ($T > 350^\circ C$), erhöhen.^{85–87} Diese funktionellen Gruppen stellen wichtige Startgruppen für weitere Reaktionen dar und ermöglichen dadurch die Einführung weiterer funktioneller Gruppen,^{71,88,89} sodass letztlich auch die vielfältigen Möglichkeiten der organischen Synthesechemie zugänglich gemacht werden können.⁹⁰ Darüber hinaus wird auch die kovalente Bindung von Enzymen durch Funktionali-

sierung möglich gemacht.^{91–96} Andererseits konnte auch die Möglichkeit zur direkten Funktionalisierung der Seitenwände ohne sauerstoffhaltige Gruppen gezeigt werden, wobei Additionsreaktionen mit Carbenen, Nitrenen oder Radikalen zur Anwendung kommen.^{90,97,98} Nicht-kovalente Funktionalisierungen entstehen durch gezielte Adsorption von Molekülen an der Oberfläche. Solche Moleküle können z.B. oberflächenaktiv sein (Tenside) sein, um durch Mizellenbildung die Löslichkeit in Wasser zu erhöhen (vergl. Kap.4.1), was für praktische Arbeiten wichtig ist. Zunehmende Bedeutung kommt auch der Beschichtung der CNTs mit Polymeren zu, um sie z.B. von Verunreinigungen abzutrennen¹⁰² oder um spezifische Sensoreigenschaften des Polymers mit bestimmten Vorteilen der CNTs zu kombinieren. Dabei können sowohl isolierende^{103–109} als auch leitfähige Polymere^{110–112} (vergl. Kap.6.4.2) zum Einsatz kommen. Die Vielzahl der Polymere, die ihrerseits weiter modifiziert werden können, lässt das Potential dieses Konzeptes erahnen.¹¹³ Darüber hinaus erscheint die Adsorption von Enzymen^{114–116} oder auch die Immobilisierung der Enzyme innerhalb einer Polymerschicht auf den CNTs^{117–121} zur Entwicklung hoch selektiver Biosensoren sehr interessant. Metallcluster wiederum lagern sich bevorzugt an sp^3 -Defekten ab, welche sich dadurch dekorieren und detektieren lassen.^{119–123} Anwendungstechnisch erscheint diese Verteilung von Metallen auf CNT-Oberflächen vor allem für die Sensorik und Katalyse interessant^{124–128} (Kap.6.4.3).

Der grundsätzliche Vorteil einer Oberflächenadsorption bzw. Beschichtung ist, dass keine Bindungen der CNT aufgebrochen werden und somit die elektronischen und mechanischen Eigenschaften weitgehend erhalten bleiben. Die vielfältigen Möglichkeiten insbesondere der nicht-kovalenten Funktionalisierung der CNT-Oberfläche sind noch einmal in Tabelle 2.3.

Material	Bindung	Beispiel	Anwendungen
Einzelne Moleküle	kovalent (CNT–O–R) (CNT–C–R)	C–OH, C=O, COOH, Enzyme, Organische Gruppen	allg. Prozessierbarkeit, Löslichkeit, Oberflächenverknüpfung, Dotierung, Biosensoren, . . .
	nicht kovalent	e^- -Akzeptoren/ Donatoren	allg. Dotierung, Gassensoren ^{129–134}
		Enzyme	Biosensoren
Polymere	nicht kovalent	Tenside	Löslichkeit (s. Kap.4.1)
		leitfähige	div. Sensoren, OLEDs ^{30,31}
		nicht leitfähige (PVC, PVA, Nafion, . . .)	Sensoren für Gase, Ionen, Biomoleküle Isolierung (Kap.6.3.2)
Metalle	nicht kovalent	Au, Se, Fe, Pd, Pt, Ru, . . .	Defektdekoration, Brennstoffzellen, Gassensoren ^{30–33}

Tabelle 2.3: Funktionalisierungsmöglichkeiten der CNT-Oberfläche.

Darüber hinaus stellt das Füllen des Hohlraumes einer CNT eine besondere Art der

Das Material: Kohlenstoff–Nanoröhren

Funktionalisierung dar. Dabei können einerseits die sich ändernden elektronischen Eigenschaften der CNTs untersucht werden,^{137,138} andererseits können die CNTs als Hilfsmittel zur Erzeugung eindimensionaler metallischer Strukturen dienen.^{139–144}

Abb. 2.20 und 2.21 fassen noch einmal die wichtigsten Arten der Funktionalisierung anschaulich zusammen bzw. geben eine Übersicht über Reaktionen der präparativen organischen Chemie, die zu verschiedenen kovalenten Verknüpfungen an der Oberfläche der CNTs führen.⁹⁰

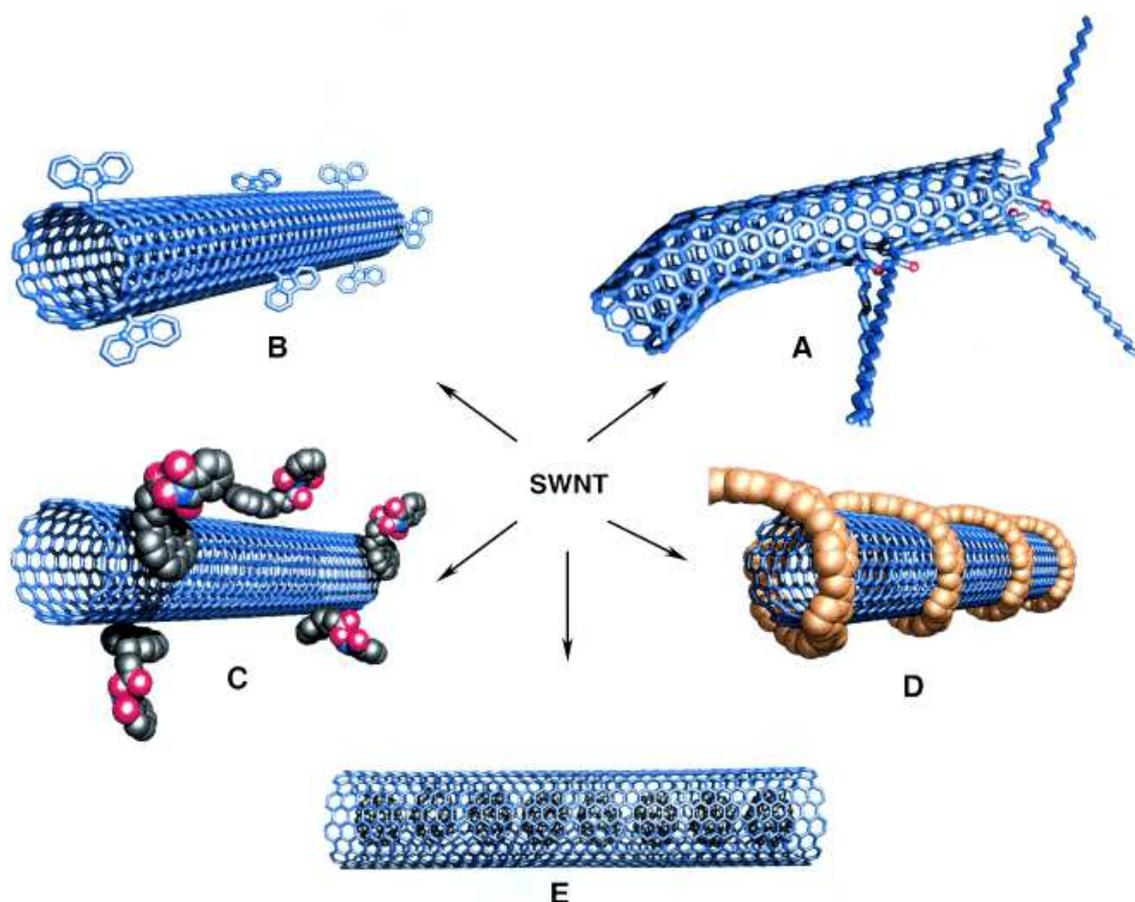


Abbildung 2.20: Veranschaulichung von Strategien zur Funktionalisierung von CNTs:⁸² A: Tenside, B: kovalente C–C–Verknüpfung, C: Bindung an Bio–Moleküle, D: Beschichtung mit Polymeren, E: Füllen mit Fullerenen.

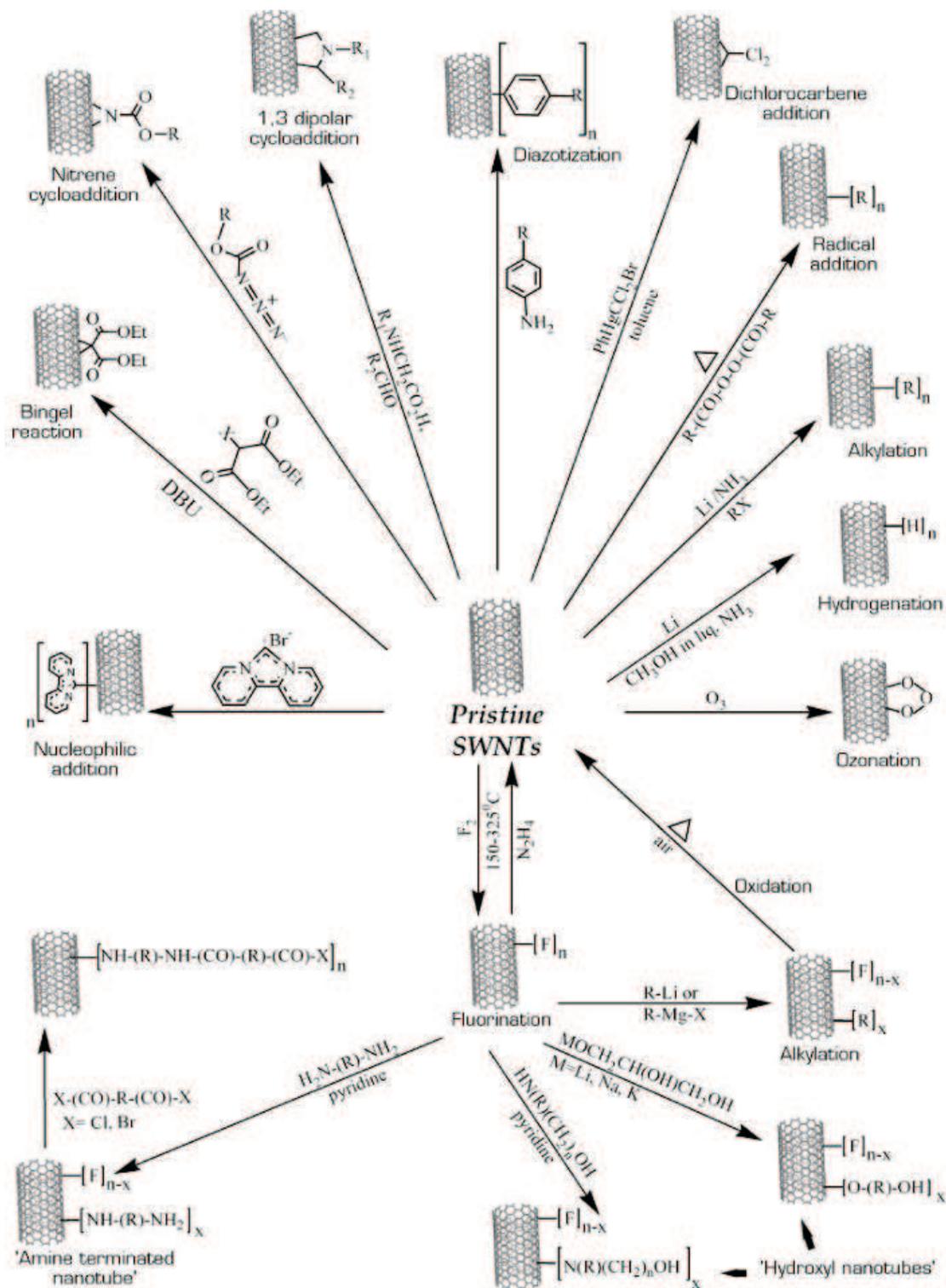


Abbildung 2.21: Möglichkeiten der präparativen organischen Chemie mit CNTs.⁹⁰

2.6 Mechanische Eigenschaften

CNTs zeigen ungewöhnliche mechanische Eigenschaften, da sie enorme Zugfestigkeit bei geringster Dichte mit hoher Flexibilität vereinen. Die sp^2 -hybridisierte Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen, wie sie in den CNTs vorliegt, zählt mit einer Bindungsenthalpie von 613 kJ/mol zu den stabilsten Bindungen überhaupt.¹⁴⁷ Das spiegelt sich auch in den mechanischen Eigenschaften wieder. Für axiale Zugkräfte wurde für die CNTs mit 1–5 TPa das höchste Elastizitätsmodul (am.: Youngs Modul, Y) aller bekannten Materialien gefunden.¹⁴⁸ Damit übertreffen sie Stahl um das 10fache bei viel geringerer Dichte. Allerdings hängen diese Werte stark von der Graphitisierung der CNT ab und können in realen Proben um mehrere Größenordnungen variieren.¹⁴⁹ Gegenüber axialen Drücken hingegen zeigen CNTs eine sehr große Flexibilität. CNTs weichen einer zu großen axialen Kraft durch das sogenannte 'Euler–Buckling' aus, was einer Knickbewegung entspricht.^{150,151} Die jeweils benötigte Kraft F_{Euler} hängt von Länge L_{CNT} und dem Elastizitätsmodul Y der betrachteten CNT ab und kann über Gleichung 2.11 beschrieben werden, wobei I das Trägheitsmoment der Querschnittsfläche ist.¹⁵¹

$$F_{Euler} = \pi Y I / L_{CNT}^2 \quad (2.11)$$

Für eine 250nm lange und 5nm dicke CNT beträgt diese Kraft beispielsweise etwa $F_{Euler} \sim 5nN$. Ist diese axiale Kraft erst einmal überwunden, ist nur noch wenig weitere Kraft nötig, um die CNT weiter lateral zu verformen. Die Kraftkonstante k_F für die weitere Verformung lässt sich über

$$k_F = 3Y I / L_{CNT}^3 \quad (2.12)$$

bestimmen¹⁵¹ und beträgt für die oben beschriebene CNT $k_F = 6,3$ pN/nm. Die Kraft also, die benötigt wird, um eine CNT von der Seite her zu verbiegen, ist also um drei Größenordnungen geringer als bei einer Krafteinwirkung axial auf die Spitze.

Bei den mechanischen Eigenschaften von MWCNTs muss allerdings die Beteiligung aller Schalen berücksichtigt werden. In erster Näherung verringert sich die Biegesteifigkeit proportional zur Anzahl der Schichten.¹⁵² Dadurch sind MWCNTs deutlich steifer als SWCNTs. Alle beschriebenen Biege– und Knickvorgänge sind reversibel, d.h. CNTs richten sich nach Verringern der Kraft wieder in ihre ursprüngliche Lage aus. Allerdings gilt das nur für freistehende CNTs. Auf einem Substrat adsorbierte CNTs bleiben in der Position liegen, da die van der Waals–Bindungen zur Oberfläche nicht überwunden werden.¹⁵³ Diese besonderen Eigenschaften in Kombination mit dem hohen Aspektverhältnis machen CNTs interessant als Sonde für die Rasterkraftmikroskopie, aber auch als leitfähiges Additiv in Polymeren. Zwar hängen die mechanischen Eigenschaften stark von der Perfektion der Struktur (Graphitisierungsgrad)

ab, es hat sich aber gezeigt, dass ein gewisses Maß an Defekten und funktionellen Gruppen toleriert werden kann, solange keine maximale Leistung erwartet wird. In makroskopischen Proben allerdings werden die Kontakte zwischen den CNTs nur durch van der Waals-Bindungen sichergestellt, wodurch das Elastizitätsmodul um etwa 3 Größenordnungen abnimmt und bei etwa 1 GPa liegt.¹⁵⁴ Bei hinreichend großen Kräften gleiten dann die CNTs einfach aneinander vorbei. Ähnlich verhalten sich MWCNTs¹⁵⁵ oder Bündel aus SWCNTs.¹⁵⁶ Eine äußere Zugkraft wirkt auch nur auf die äußere Schale bzw. die außen liegenden CNTs und die mechanische Ankoppelung an die anderen Schalen und CNTs ist wiederum nur schwach über van der Waals-Bindungen gegeben.

In Tabelle 2.4 sind die Eigenschaften der CNTs noch einmal kurz zusammengefasst und auch einigen Eigenschaften von CNT-Netzwerken gegenübergestellt. Auf die elektronischen Eigenschaften der CNT-Netzwerke wird aber im nächsten Kapitel genauer eingegangen.

Eigenschaften	SWCNT	MWCNT	Netzwerke
– Strukturelle			
Durchmesser	1–5 nm	10–100 nm	makroskopisch, beliebige Formen
Länge	1–1000 μm		
– Mechanische			
Zugfestigkeit	~ 1–5 TPa		~ 1 GPa
Biegefestigkeit	flexibel	steif	dickenabhängig
– Elektronische			
Bandlücke	0 eV (metallisch) – 2eV (halbleitend)		Ohmsch dickenabhängig
Leitfähigkeit	ballistisch		
Dotierung	p- und n-dotierbar		
– Chemische			
Stabilität an Luft	Oxidation ab ~ 350 °C		
Löslichkeit	gering in allen Lösungsmitteln		
Funktionalisierbarkeit	kovalente Bindungen, Adsorption, Beschichtung		
	Füllen		Interkalieren
–Optische			
Absorption durch	Intrabandübergänge (FIR), Intrabandübergänge (VIS/NIR), π -Plasmonen (UV)		

Tabelle 2.4: Allgemeine Eigenschaften von CNTs.

3 Die Proben: CNT–Netzwerke

Die optischen Eigenschaften von CNT-Netzwerken unterscheiden sich nicht grundlegend von denen einzelner CNTs. Sie können in guter Näherung als Mittelung über alle spektroskopisch erfassten CNTs aufgefasst werden und sollen daher an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden. Der elektrische Transport hingegen unterscheidet sich grundlegend zwischen Nano-Objekten und makroskopischen Proben, also auch zwischen CNT-Netzwerken und einzelnen CNTs. Die Grundlagen zu den elektrischen Transporteigenschaften von CNT-Netzwerken werden daher an dieser Stelle gesondert erörtert.

3.1 Elektrischer Transport allgemein

Im Vergleich zu CNT–Netzwerken zeigen einzelne CNTs die typischen Transporteigenschaften 1– und 0–dimensionaler Strukturen. Dabei kommt der Kontaktierung allgemein eine sehr viel größere Bedeutung zu, wobei man grundsätzlich zwischen zwei Fällen unterscheiden kann:

- Wenn eine einzelne CNT relativ schlecht kontaktiert ist, was durch hohe Kontaktwiderstände gekennzeichnet ist ($R \sim 100\text{k}\Omega$), so verhält sich die CNT wie ein Quantenpunkt, dessen I/U–Kennlinie die typische Charakteristiken (Peaks) des Einzel–Elektronen–Transportes zeigt.^{157, 158} Diese sind auf die coulombsche Abstoßung einzelner Elektronen zurückzuführen (Coulomb–Blockaden) und erlauben durch die Einführung einer dritten Elektrode (engl.: *gate*) sogar die Konstruktion eines Ein–Elektron–Transistors.¹⁵⁹
- Wenn die elektrische Kontaktierung an einer einzelnen CNT sehr gut ist, verhält sich die CNT als ein sog. Quanten–Draht.¹⁵⁹ Im Gegensatz zu einem makroskopischen Draht ist dann der Widerstand einer perfekten CNT unabhängig von der Länge.¹⁶⁰ Dieser sog. ballistische Transport ermöglicht ungewöhnlich hohe Stromstärken von bis zu $10^9\text{A}/\text{cm}^2$, da die Erwärmung durch den Widerstand ausbleibt.¹⁶¹ Auch sehr hohe Wärmeleitfähigkeiten konnten für CNTs gemessen werden, die sogar die von Graphit und Diamant übertreffen.¹⁶²

Leider lassen sich die Transporteigenschaften einzelner Röhren nicht auf makroskopische CNT–Netzwerke übertragen. Die Gründe liegen darin, dass

3.2 Elektrischer Transport bei RT: Perkolation

- zum einen in makroskopischen CNT–Ensembles stets ein Gemisch halbleitender und metallischer CNTs vorliegt. Dadurch werden die elektronischen Eigenschaften der einzelnen CNTs herausgemittelt.
- zum anderen nicht mehr die Kontakte zur Außenwelt, sondern die vielen Tunnelkontakte zwischen den einzelnen CNTs den Strom–limitierenden Faktor darstellen. Leitfähigkeitsmessungen an makroskopischen Netzwerken entsprechen einer Mittelung über diese Tunnelkontakte und bei nicht zu hohen elektrischen Feldern erhält man eine Feldstärkeabhängigkeit, die sich mit dem Ohmschen Gesetz ($U = RI$) beschreiben lässt (Abb. 3.1).

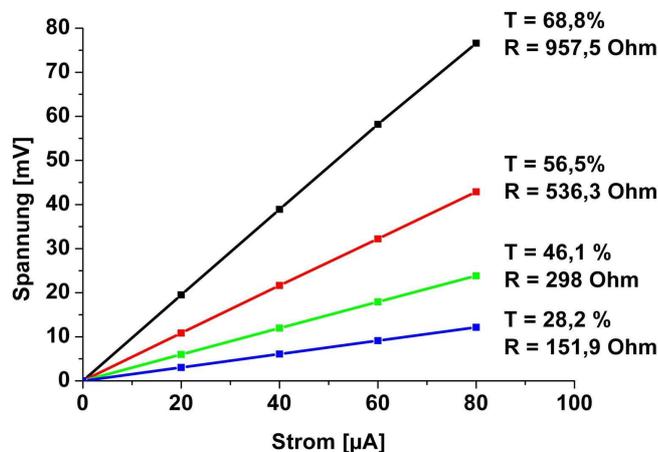


Abbildung 3.1: Kennlinien von dünnen, transparenten CNT–Netzwerken unterschiedlicher Dichte (definiert durch die Transmission T bei 550 nm).

Es wird sich zeigen, dass die elektrischen Eigenschaften der CNT–Netzwerke deshalb aber noch keineswegs konstant sind, sondern können je nach Dichte der Netzwerke ganz unterschiedlich sein können (Kap. 5.2). Der Definition der Dichte kommt also eine entscheidende Bedeutung bei der Beschreibung der CNT–Netzwerke zu. Eine einfache Möglichkeit, die durchschnittliche Dichte der CNT–Netzwerke zu charakterisieren, stellt die Messung der Transparenz bei einer bestimmten Wellenlänge dar. Diese Methode wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet und wird später (Kap. 5.1.3) näher erläutert.

3.2 Elektrischer Transport bei RT: Perkolation

Der allgemeine Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Dichte eines beliebigen Netzwerkes lässt sich z.B. mit Hilfe der Perkolationstheorie beschreiben.¹⁶³

Grundsätzlich beschreibt die Perkolationstheorie das Ausbilden von zusammenhängenden Gebieten (hier: CNT Netzwerke) bei zufallsbedingtem Besetzen von Gebieten (hier: Adsorption der CNTs auf einer Oberfläche). Benachbarte besetzte Gebiete, die miteinander verbunden sind, bilden sog. Cluster aus (hier: kleine Inseln zusammenhängender CNTs). Für ausreichend große Konfigurationen lässt sich die Proportionalität der Clustergröße ξ zur Besetzungswahrscheinlichkeit ϖ über

$$\xi \propto (\varpi - \varpi^c)^\rho \quad (3.1)$$

beschreiben, wobei ϖ^c die sog. kritische Besetzungswahrscheinlichkeit ist, bei der sich der Cluster der gesuchten Größe ξ ausbildet. Der kritische Exponent ρ wird als universelle Konstante bezeichnet, da sie nicht vom Gitter- oder Perkolationstyp abhängt, sondern nur von der Dimension des betrachteten Systems.¹⁶³ Streng genommen gilt Gl. 3.1 nur für Besetzungen um ϖ^c , zeigt aber oft auch darüber hinaus noch ausreichende Gültigkeit. Perkolation tritt nun dann auf, wenn sich ein Cluster ausbildet, der zwei gegenüberliegende Systemränder miteinander verbindet. Das ist für $\varpi \geq \varpi^c$ der Fall, während für $\varpi < \varpi^c$ kein solcher Cluster existiert. Die Variable ϖ^c wird daher auch als Perkulationsgrenze bezeichnet. Anstelle der Clustergröße lässt sich aber auch der Beitrag der physikalischen Eigenschaften des Clusterbildenden Materials (CNTs) zur Gesamtprobe (Substrat + CNTs) in analoger Weise beschreiben, wie etwa die Abhängigkeit der Leitfähigkeit in CNT-Netzwerken von der CNT-Dichte. Solange die CNT-Cluster kein zusammenhängendes makroskopisches CNT-Netzwerk ausbilden, ist keine nennenswerte Leitfähigkeit der Probe vorhanden. Mit zunehmender Zahl der Adsorptionsprozesse* aber können sich auf der Oberfläche immer größere Cluster ausbilden, bis schließlich eine kritische CNT-Dichte P_{CNT}^c erreicht wird, bei der Perkolation auftritt. Die Probe wird dann auch makroskopisch leitfähig. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ von der Belegungsdichte der CNTs P_{CNT} lässt also mit veränderten Variablen ganz analog zu Gl. 3.1 (Seite 34) ausdrücken,¹⁶⁴

$$\sigma = \sigma_0 (P_{CNT} - P_{CNT}^c)^\beta \quad (3.2)$$

wobei σ_0 die Leitfähigkeit der Probe ohne CNTs (Matrix) darstellt und β auch als Leitfähigkeitsexponent bezeichnet wird. Theoretische Werte für β sind

- 1,33 bei 2-dimensionalen Perkolation und
- 1,94 für 3 Dimensionen.^{163, 165}

* Die Wahrscheinlichkeit der Besetzung eines Punktes auf der Oberfläche nimmt dabei mit Zahl sich wiederholender Adsorptionsprozesse zu, wobei die Wahrscheinlichkeit als proportional zur Anzahl der Adsorptionsprozesse angenommen werden kann.

3.2 Elektrischer Transport bei RT: Perkolation

Gleichung 3.2 gilt unabhängig von der Art des Cluster-bildenden Materials. Die Perkulationsgrenze hingegen hängt stark von der Geometrie des perkolierenden Materials ab. Mit zunehmendem Aspektverhältnis (Verhältnis Länge/Durchmesser, L/D) wird die Perkulationsgrenze immer früher erreicht, wie es anschaulich in Abb. 3.2 dargestellt ist.

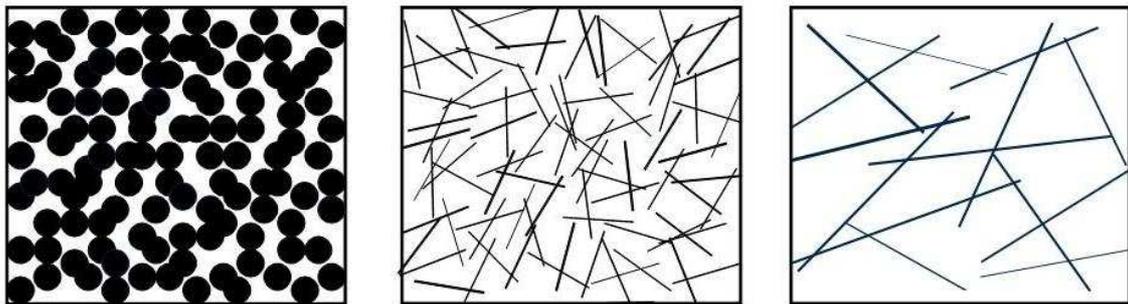


Abbildung 3.2: Anschauliche Darstellung der Perkolation bei unterschiedlichen Aspektverhältnissen.

Für zweidimensionale Perkolation, wie sie in dünnen CNT-Netzwerken vorliegt, lässt sich die Abhängigkeit der kritischen Dichte P^c (Perkulationsgrenze) vom Aspektverhältnis des perkolierenden Materials nach

$$P^c = \frac{(4,236/L)^2}{\pi} \cong \frac{(4,236/L_{CNT})^2}{\pi} = P_{CNT}^c \quad (3.3)$$

näherungsweise bestimmen,¹⁶⁶ wobei P_{CNT}^c die kritische CNT-Dichte beschreibt, bei der Perkolation einsetzt. Die geringe Variation der CNT-Durchmesser kann bei den großen Aspektverhältnissen vernachlässigt werden, sodass diese einfach den verschiedenen Längen der CNTs L_{CNT} entsprechen. Abb. 3.3 auf der nächsten Seite macht deutlich, dass das sehr hohe Aspektverhältnis der CNTs ein sehr frühes Erreichen der kritischen Dichte erlaubt und damit die makroskopische Leitfähigkeit einer Probe mit einem Minimum an Material erzielt werden kann.

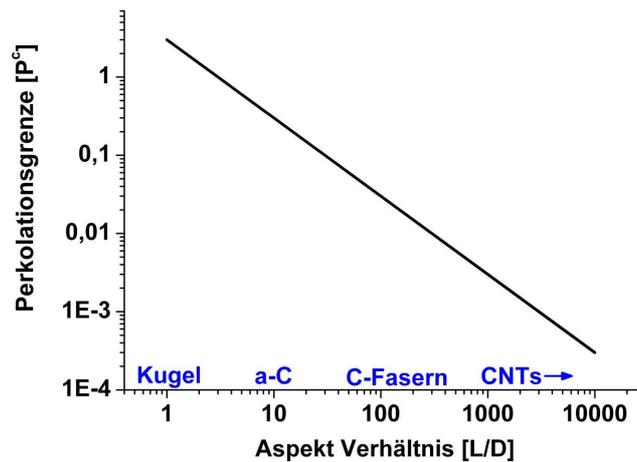


Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Perkulationsschwelle vom Aspekt-Verhältnis des perkolierenden Materials.

Bei diesem Modell werden allerdings die CNTs als steife Stäbchen angenähert¹⁶⁶ und nicht berücksichtigt, dass die Flexibilität bei der Adsorption auf einer Oberfläche zu gebogenen und geknickten Strukturen führen kann. Dennoch führt dieses Modell bei der Anwendung auf CNT-Netzwerke zu guten Näherungen, welche in Kapitel 5.2.1 (Seite 66) näher erläutert werden.

3.3 Temperaturabhängiger elektrischer Transport

Die Beschreibung der CNT-Netzwerke durch die Perkolationstheorie hat bisher jegliche Kontaktwiderstände vernachlässigt. Die relativ geringe Länge der CNTs aber erfordert Kontakte zwischen den einzelnen CNTs, um elektrischen Transport in makroskopischen Netzwerken zu ermöglichen. Für die Elektronen, die den elektrischen Strom tragen, stellen diese Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen CNTs Energiebarrieren dar, die sie durch Tunnelprozesse überwinden müssen. Die elektrischen Transporteigenschaften in einem CNT-Netzwerk setzen sich also einerseits aus den intrinsischen Eigenschaften der CNTs, andererseits aus den Kontaktwiderständen zwischen den CNTs zusammen. Darüber hinaus müssen in realen Proben auch strukturelle Defekte innerhalb einzelner CNTs als Tunnelbarrieren in Betracht gezogen werden.^{167, 168}

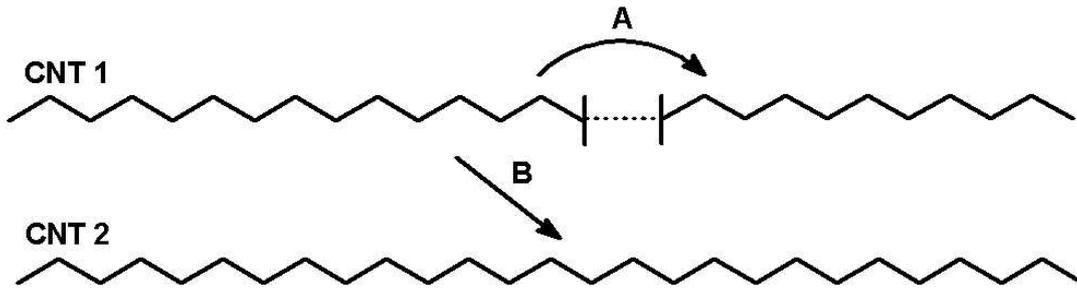


Abbildung 3.4: Tunnelbarrieren in makroskopischen CNT-Netzwerken, die durch strukturelle Defekte innerhalb einer CNT (A) oder zwischen den CNTs (B) an Kreuzungspunkten oder in Bündeln gebildet werden.

Für derartige heterogene Transportmechanismen werden allgemein vor allem zwei Grenzfälle als Modelle diskutiert:^{169, 170}

- Das VRH-Model (engl.: *variable range hopping*), bei der die Tunnelbarrieren (bzgl. ihrer Höhe und Breite) zufällig, aber gleichmäßig verteilt und groß gegenüber der räumlichen Ausdehnung der lokalisierten Zustände (Lokalisierungslänge ψ_L) sind.
- Das FAT-Model (engl.: *fluctuation assisted tunneling*), mit der das Tunneln zwischen metallisch leitenden Bereichen beschrieben wird, die durch dünne isolierende Barrieren getrennt sind. Die Tunnellänge ist hier klein gegenüber der Lokalisierungslänge, welche als konstant angenommen wird.

3.3.1 Variable Range Hopping

Das VRH-Model beschreibt einen durch Phononen unterstützten Tunnelprozess (engl.: *hopping*) zwischen lokalisierten Zuständen, die sich im Bereich $k_B T$ um das Ferminiveau befinden.¹⁷¹ Die Lokalisierungslänge ψ_L ist dabei klein gegenüber der durch Hopping zu überwindenden Distanz. Dieses Hopping findet zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen statt, die sowohl räumlich als auch energetisch voneinander getrennt sein können. Da sich mit abnehmender Temperatur auch die mittlere thermische Energie der Phononen verringert, werden weniger Zustände energetisch erreichbar und die mittlere Tunnellänge wird größer. Da aber die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Tunnellänge abnimmt, wird die Zahl der erreichbaren Zustände weniger und die Leitfähigkeit nimmt somit bei abnehmender Temperatur T ab. Diese Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ lässt sich über

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_L}{T} \right)^{\frac{1}{1+\delta}} \right] \quad (3.4)$$

beschreiben, wobei δ die Dimensionalität des Hopping-Prozesses bestimmt. Für dreidimensionales Hopping ($\delta = 3$) geht Gl. 3.4 in das bekannte Mott'sche Gesetz über

($\ln \sigma \sim T^{-1/4}$),¹⁷² für 1-dimensionales Hopping ($\delta = 1$) in das Efros–Shlovskii Gesetz. Nach Gl. 3.4 hängt die Leitfähigkeit im Bereich $T \leq T_L$ sehr viel stärker von der Temperatur ab als für $T > T_L$ (Abb. 3.5).

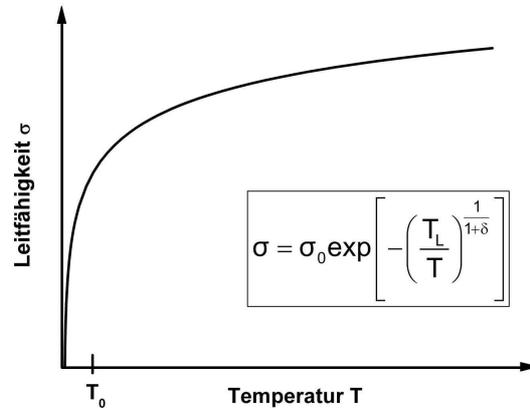


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei einem 'Variable Range Hopping'–Prozess.

Der Parameter T_L kann daher als eine Art Lokalisierungstemperatur betrachtet werden,^{167,173} der im Fall eines eindimensionalen Hoppingprozesses über

$$k_B T_L = \frac{8e^2}{\epsilon_r \Psi_L} \quad (3.5)$$

definiert ist, wobei ϵ_r die relative Dielektrizitätskonstante des Materials, k_B die Boltzmann Konstante und Ψ_L die Lokalisierungslänge ist. Ψ_L kann damit experimentell bestimmt werden. Für $T \rightarrow 0$ stehen keine Phononen mehr für den Hopping–Prozess zur Verfügung und die Leitfähigkeit geht gegen Null.

3.3.2 Fluctuation Assisted Tunneling

Das FAT–Modell beschreibt prinzipiell das Tunneln zwischen metallisch leitenden Bereichen, die durch dünne Bereiche eines isolierenden Materials voneinander getrennt sind. Sind die leitenden Bereiche klein gegenüber der Wellenlänge der Elektronen, so begrenzt die geringe Kapazität dieser 'Inseln' den elektrischen Transport und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann über 3.4 (Seite 37) für 1-dimensionales Hopping ($\delta = 1$) angenähert werden.^{169,174,175} Für den Fall, dass die thermische Energie $k_B T$ kleiner als die elektrostatische Energie E_C für den Transfer eines Elektrons auf eine kleine metallisch leitende Insel ist, wird der Tunnelprozess unterdrückt

3.3 Temperaturabhängiger elektrischer Transport

(Coulomb–Blockade).¹⁷⁶ Die elektrostatische Energie E_C ist dabei umgekehrt proportional zur Kapazität C des gesamten Systems, die aus der CNT und seiner Umgebung gebildet wird. Nähert man die relative Dielektrizitätskonstante des Systems ϵ_r z.B. mit der für SiO_2 an ($\epsilon_r = 3,6$), so lässt sich E_C über

$$k_B T \ll E_C = \frac{e^2}{2C} \approx \frac{10 \text{ meV}}{\epsilon_r L_{CNT}} \quad (3.6)$$

zu etwa $2,5 \text{ meV}/\mu\text{m}$ abschätzen.¹⁶ Bei einer durchschnittlichen Länge der CNTs von etwa $2 \mu\text{m}$ sind demnach Coulomb–Blockaden erst ab $T < 60 \text{ K}$ zu erwarten. Für größere metallisch leitende Bereiche wird die elektrostatische Energie sehr viel kleiner als die thermische Energie sein. Die Tunnelwahrscheinlichkeit wird dadurch unabhängig von Temperatur und ist nur eine Funktion der Tunnelhöhe und Tunnelbreite.¹⁷¹ Zusätzlich können aber (bei kleinen Teilchen) durch thermische Fluktuationen der Elektronendichte und damit des elektrostatischen Potentials Tunnelströme induziert werden, welche stark mit der Temperatur steigen.¹⁷⁷ Dadurch entspricht das Tunneln zwischen kleinen metallisch leitenden Teilchen einer Überlagerung eines durch Phononen unterstützten und eines temperaturunabhängigen Tunnelprozesses. Allgemein wird diese durch Fluktuation unterstützte Leitfähigkeit (engl.: *fluctuation assisted tunneling*) durch

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \frac{T_L}{T_F + T} \right] \quad (3.7)$$

ausgedrückt, wobei σ_0 die intrinsische Leitfähigkeit der metallisch leitenden Bereiche und T_L bzw. T_F über

$$T_L = \frac{2A_T H_T^2}{\pi e^2 k_B L_T}, \text{ bzw. } T_F = \frac{4\hbar A_T H_T^{3/2}}{\pi^2 e^2 k_B (2m_{eff}^{1/2} L_T^2)} \quad (3.8)$$

von der Tunnelfläche A_T , der Tunnelhöhe H_T und Tunnelbreite L_T abhängen.^{178,179} Abb. 3.6 deutet den prinzipiellen Verlauf der Gl. 3.7 an, wobei hier die Leitfähigkeit gegen T/T_0 aufgetragen ist.

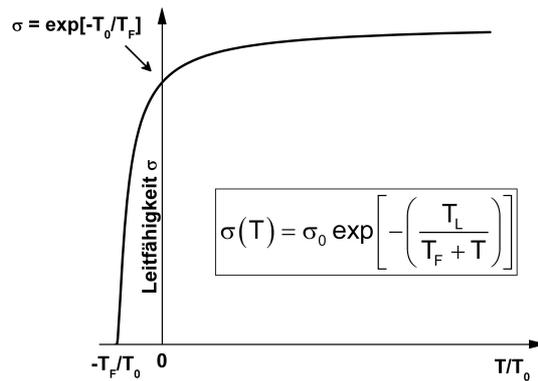


Abbildung 3.6: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei einem 'Fluctuation Assisted Tunneling'–Prozess.

T_F beschreibt die Temperatur, ab welcher die thermischen Potential–Fluktuationen groß genug werden, um die Tunnelbarriere zu überwinden. T_L hingegen gibt die Temperatur an, unterhalb welcher die Leitfähigkeit durch Tunnelprozesse dominiert wird.¹⁸⁰

Für $T_F < T$ ist σ T–abhängig und Gl. 3.7 vereinfacht sich zu

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-T_L/T]$$

Für $T_F > T$ ist σ T–unabhängig und Gl. 3.7 vereinfacht sich zu

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-T_L/T_F]$$

Das Verhältnis T_L/T_F bestimmt also die Tunnelprozesse bei sehr tiefen Temperaturen, wenn thermische Fluktuationen keine Rolle mehr spielen und ihr Betrag ist ein Maß dafür, wie stark sich die metallische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ändert. Im Gegensatz zum VRH–Modell ist aber auch für $T = 0$ eine bestimmte Leitfähigkeit vorhanden. Über die Bestimmung von T_0 und T_F lassen sich prinzipiell nach Gl. 3.8 auch Aussagen über die vorliegenden Höhe und Breite der Tunnelkontakte machen. Das hier beschriebene FAT–Modell (Gl. 3.7) beschränkt sich auf die Beschreibung der Tunnelbarrieren und vernachlässigt die intrinsische Leitfähigkeit der metallisch leitenden 'Inseln'. Werden diese berücksichtigt, lässt sich die Leitfähigkeit im einfachsten Fall als Summe aus der Leitfähigkeit der einzelnen 'Inseln' und der Tunnelbarriere als Kontaktwiderstand zwischen diesen beschreiben. Werden diese Inseln als metallisch leitfähig angesehen, lässt sich Gl. 3.7 um einen metallischen Term $\phi_M T$ erweitern, der die lineare Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei Metallen berücksichtigt:^{169, 173}

$$\sigma(T) = \phi_M T + \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_L}{T_F + T}\right] \quad (3.9)$$

3.3 Temperaturabhängiger elektrischer Transport

Der Faktor Φ_M ist dabei eine Konstante, der vor allem von den geometrischen Parametern der Tunnelbarriere abhängt. Insgesamt aber sind die Tunnelbarrieren nun weniger dominierend für die Gesamtleitfähigkeit als beim einfachen VRH-Modell. Berücksichtigt man darüber hinaus die stark anisotrope und quasi 1-dimensionale Leitfähigkeit einzelner CNTs, so lässt sich der metallische Term in Gl. 3.9 durch einen quasi-1D metallischen Term $\Phi_{1D} \exp[-T_P/T]$ ersetzen,¹⁶⁸

$$\sigma(T) = \Phi_{1D} \exp\left[-\frac{T_P}{T}\right] + \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_L}{T_F + T}\right] \quad (3.10)$$

wobei T_P die Temperatur mit der thermischen Energie $k_B T_P$ angibt, ab welcher Ladungsträger an Phononen gestreut werden.^{170,181} Der erste Term, welcher mit steigender Temperatur abnimmt, beschreibt also den temperaturabhängigen quasi 1-dimensionalen elektrischen Transport entlang einzelner CNTs, der auch die Unterdrückung des elektrischen Widerstandes bei tiefen Temperaturen berücksichtigt und zu einer endlichen Leitfähigkeit bei $T = 0$ führt.¹⁸⁰ Der zweite Term hingegen drückt die Tunnelwahrscheinlichkeit als Funktion der Temperatur aus, die mit steigender Temperatur zunimmt. Diese beiden gegenläufigen Trends führen zu einem Maximum der Leitfähigkeit bei einer bestimmten Übergangstemperatur T^* , bei welcher die Transport-Eigenschaften von nicht-metallisch nach metallisch leitend wechseln.^{168,173}

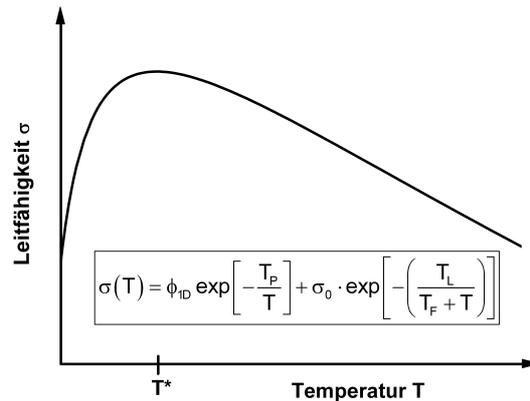


Abbildung 3.7: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei Tunnelprozessen zwischen quasimetallischen Teilchen.

In sehr inhomogenen und ungeordneten Strukturen, in denen Tunnel/Hopping-Prozesse sowohl entlang quasi 1-dimensionaler Strukturen als auch zwischen kleinen metallisch leitenden Bereichen nebeneinander vorliegen, ist eine Kombination aus VRH- und FAT-Modell vorgeschlagen worden,¹⁶⁹ die zu Gl. 3.11 führt:

$$\sigma(T) = \Phi_{1D} \exp\left[-\frac{T_P}{T}\right] + \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_L}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (3.11)$$

Die Proben: CNT-Netzwerke

Derartige Strukturen werden zum Beispiel in Polymeren beobachtet, die neben sehr ungeordneten auch stark kristalline Bereiche aufweisen können.^{169,183} Ebenso könnten auch CNT-Netzwerke betrachtet werden, in denen sowohl CNT-Bündel als auch einzelne CNTs am elektrischen Transport beteiligt sind. Im Vergleich zu Gl. 3.10 betont die kombinierte Gl. 3.11 den Tunnelstrom stärker, während die metallischen Eigenschaften schwächer ausgeprägt sind.

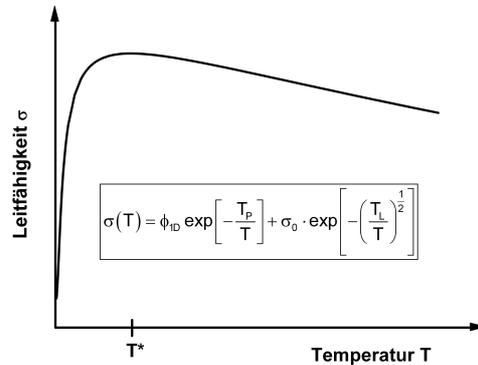


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach Gl.3.11, welche das FAT- und das VRH-Modell miteinander kombiniert.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass beide Modelle (VRH und FAT) Grenzfälle darstellen, deren Voraussetzungen von CNT-Netzwerken nur bedingt erfüllt werden. Werden die Kontaktwiderstände zwischen den CNTs

- als groß angenommen, dominieren diese den elektrischen Transport, welcher dann eher durch das VRH-Modell beschrieben werden kann.
- als klein angenommen, so ist die intrinsische Leitfähigkeit der CNTs nicht mehr zu vernachlässigen und der elektrische Transport entspricht eher dem FAT-Modell.

Vernachlässigt wird bei allen Modellen, dass mit abnehmender Temperatur die Leitfähigkeit der halbleitenden CNTs abnimmt. Da diese im allgemeinen den überwiegenden Teil der CNTs ausmachen, ist zu erwarten, dass sich diese Eigenschaft insbesondere bei dünneren CNT-Netzwerken bemerkbar machen wird, da hier der elektrische Transport zunehmend durch die aus halbleitenden CNTs gebildeten Strompfade erfolgt. Modelle, die diesen Effekt berücksichtigen, sind allerdings bisher noch nicht abgeleitet worden.

4 Herstellung der CNT-Netzwerke

Grundsätzlich ist die Herstellung der CNT-Netzwerke einfach und gelingt ohne besondere technische Hilfsmittel. In der Literatur werden grundsätzlich vier Möglichkeiten der Herstellung von CNT-Netzwerken unterschieden:

- Adsorption aus einer CNT-Suspension
- Abfiltrieren einer CNT-Suspension
- das Aufsprühen oder Aufschleudern einer CNT-Suspension oder
- das direkte Wachstum der Netzwerke auf ein Substrat.

Prinzipiell erlauben verschiedenen Möglichkeiten der Ausführung eine weitere Unterteilung, die aber hier nicht weiter diskutiert wird.

4.1 CNT Suspensionen

Für die beiden ersten Verfahren ist zunächst die Herstellung einer stabilen Suspension erforderlich. Die Molekülgröße, die Neigung zur Bündelung und das Fehlen jeglicher Oberflächenfunktionalitäten führt allerdings zu einer sehr schlechten Löslichkeit der CNTs in allen gängigen Lösungsmitteln, insbesondere in wässrigen. Zur Verbesserung der Löslichkeit hat sich der Einsatz von Tensiden bewährt, wobei anionische, kationische oder nichtionische Tenside zur Anwendung kommen können.^{184,185} Eine weite Verbreitung bei der Herstellung von CNT-Suspension hat das anionische Natrium-Dodecyl-Sulfats ($C_{12}H_{25}SO_4Na$, engl.: *sodium dodecyl sulfate*, SDS) gefunden,^{186–189} welches auch im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kam.

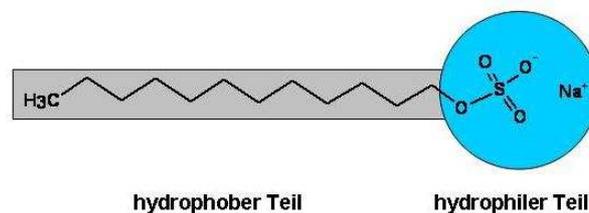


Abbildung 4.1: Strukturformel und Schema des Natrium-Dodecyl-Sulfats (engl.: *sodium dodecyl sulfate*, SDS).

Herstellung der CNT-Netzwerke

Der hydrophobe Teil der einzelnen SDS-Moleküle lagert sich über van der Waals-Wechselwirkungen an die CNT-Oberflächen an, während der ionische hydrophile Teil mit den polaren Wassermolekülen wechselwirkt und dadurch die Löslichkeit sicherstellt. Wird eine kritische Tensid-Konzentration überschritten, welche von der Art des Tensids, vom Lösemittel und von der Temperatur abhängt, wird die gesamte Oberfläche belegt und es bilden sich sog. Mizellen aus, wobei die Anordnung der SDS-Moleküle auf der Oberfläche durchaus unterschiedlich sein kann (Abb. 4.2).¹⁹⁰

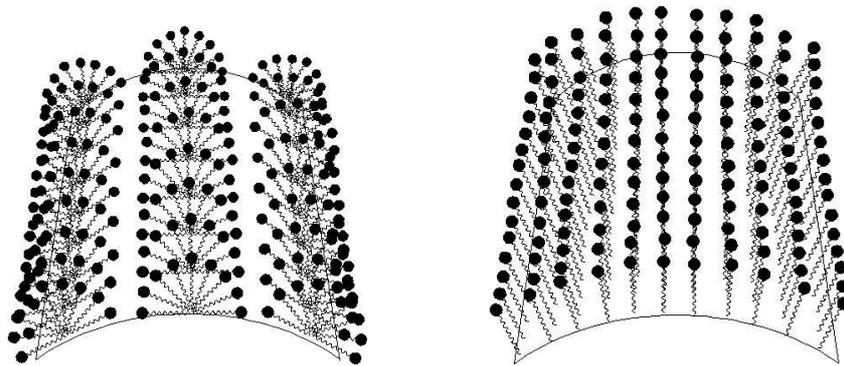


Abbildung 4.2: Mögliche Anordnung der SDS-Moleküle auf der CNT-Oberfläche bei der Mizellenbildung.

Typischerweise werden 1%ige SDS-Lösungen zur Suspension von CNTs verwendet. Solche CNT-Suspensionen sind langzeitstabil und erlauben maximale CNT-Konzentrationen von etwa 1mg/ml. Die Suspendierung der CNTs wird dabei durch simultane Behandlung mit Ultraschall stark beschleunigt. Die Ultraschallwellen bewirken dabei eine Entbündelung der CNTs, sodass auch kleinere CNT-Bündel oder auch einzelne CNTs durch diese Mizellenformation stabilisiert und am Re-Agglomerieren gehindert werden. Allerdings ist eine Zerstörung der CNT-Struktur mittels Ultraschall ebenfalls zu berücksichtigen.¹⁹¹ Der grundsätzliche Vorteil bei der Verwendung von Tensiden ist, dass deren Anbindung an die CNT-Oberfläche reversibel erfolgen kann und sich die adsorbierten Moleküle relativ leicht durch Spülen in Wasser wieder entfernen lassen. Die Eigenschaften der CNTs bleiben also auch nach dem Prozess weitgehend erhalten. Für den Fall, dass auch weniger perfekte Strukturen toleriert werden können, kann eine chemische Funktionalisierung z.B. durch die Einführung kovalent gebundener hydrophiler Gruppen¹⁹²⁻¹⁹⁶ die Löslichkeit stark erhöhen, sodass ggf. auch andere Lösungsmittel eingesetzt werden können.¹⁹⁷ Auch die Verwendung adsorbierender Polymere ist ebenfalls denkbar.^{198,199}

4.2 Adsorption aus einer CNT-Suspension

Die Mizellenbildung stellt ein dynamisches Gleichgewicht dar und schirmt daher die hydrophobe Oberfläche der CNTs nicht vollständig ab. Daher führt der Kontakt eines hydrophoben Substrats mit der CNT-Suspension zur Adsorption, die auf van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den CNTs auf dem Substrat beruhen. Praktisch wird dabei entweder das Substrat in die Suspension getaucht oder ein Tropfen der Suspension auf das Substrat für einige Zeit aufgebracht.

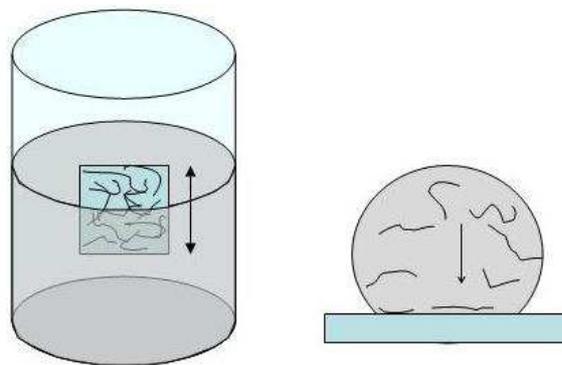


Abbildung 4.3: Schema der Adsorptionsprozesse aus einer CNT-Suspension.

Da die CNTs unpolare sind, erreicht man gute Adsorptionsergebnisse nur mit ebenfalls unpolaren Substrat-Oberflächen. Hydrophile Substrate hingegen können ihre hohe Oberflächenenergie besser durch Adsorption ebenfalls hydrophiler Adsorbate minimieren, sodass hydrophobe Adsorbate z.B. durch H_2O leicht verdrängt werden können. Grundsätzlich lässt sich daher an Kunststoffen eine sehr viel bessere Adsorption beobachten als beispielsweise auf Silizium oder Glas. Die gute Haftung auf Polymeren macht sich auch in einer deutlich höheren Abriebfestigkeit bemerkbar*, während die Adsorption auf Glas so schwach ist, dass die CNTs durch das anschließende Spülen mit Wasser (zur Entfernung des SDS) wieder entfernt werden. Daher muss auf Glas oder Silizium erst durch chemische Modifizierung eine unpolare Oberfläche geschaffen werden, was im allgemeinen mit einer einfachen Silylierung gelingt. Hier hat sich das 3-Aminopropyltriethoxysilan (APS) als Silylierungsreagenz bewährt und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

* Allgemeine Beobachtung, systematische Untersuchung fehlt allerdings bisher.

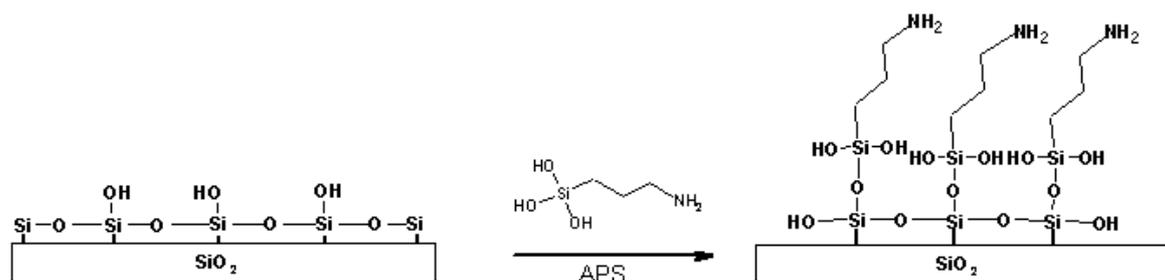


Abbildung 4.4: Reaktionsschema der Silylierung.

Die Haftung auf den silylierten Oberflächen ist deutlich besser (wenn auch noch nicht ganz so gut wie auf vielen Kunststoffen) und erlaubt nun auch das Spülen mit Wasser. Die Dichte der Belegung lässt sich sowohl über die Konzentration der Suspension als auch über die Dauer der Adsorption in gewissen Grenzen kontrollieren. Allerdings adsorbieren auch Tensid-Moleküle auf der Substrat-Oberfläche und stehen damit quasi in Konkurrenz zu den CNTs. Durch wiederholte Adsorptionsvorgänge, unterbrochen durch Spülvorgänge in Wasser zur Entfernung der Tensid-Moleküle, lässt sich die Dichte der CNT-Netzwerke deutlich erhöhen. Mit relativ hohen CNT-Konzentrationen in der Suspension (0,5–1 mg/ml) erhält man zusammenhängende CNT-Netzwerke meist schon nach dem 2. Adsorptionsvorgang.

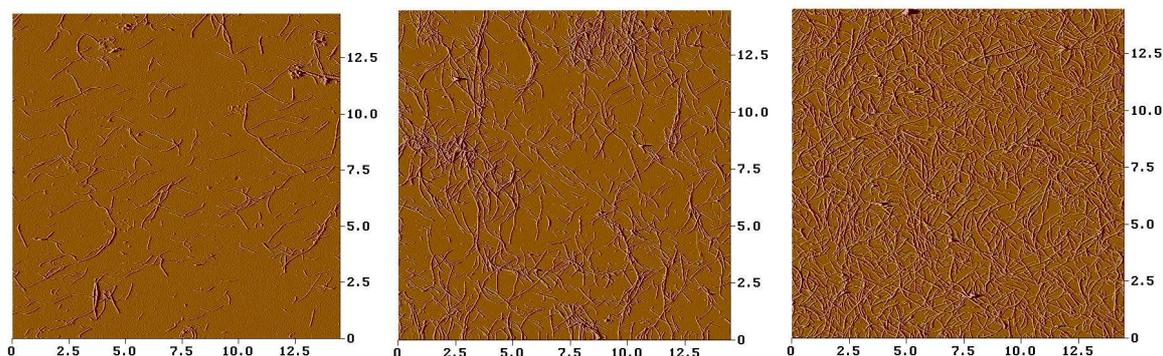


Abbildung 4.5: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen unterschiedlich oft adsorbierter CNT-Netzwerke aus einer CNT-Suspension (Zahl der Adsorptionsvorgänge: links:1x, Mitte: 3x, rechts: 10x).

4.3 Aufsprühen einer CNT-Suspension

Eine andere Möglichkeit bietet das simple Eintrocknen der CNT-Suspension auf einer Oberfläche an. Allerdings wird die Belegung der Oberfläche nicht homogen, da die CNT-Suspension unter Bildung schrumpfender Tropfen verdunstet. Diese Tropfen

4.3 Aufsprühen einer CNT-Suspension

verdunsten vom Rand her, sodass eine Konvektion der Flüssigkeit verbunden mit Materialtransport von der Mitte zum Tropfenrand einsetzt. Dort lagern sich die CNTs ab und man erhält als Ergebnis kreisförmige CNT-Ringe, deren Durchmesser von der Tropfengröße abhängt und in denen die CNTs im Idealfall radial ausgerichtet sind.²⁰⁰

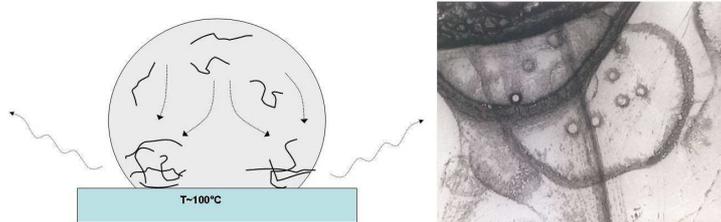


Abbildung 4.6: Schema der CNT Konvektion bei eintrocknenden Tropfen (links) und lichtmikroskopische Aufnahme einer eingetrockneten CNT-Suspension auf Glas.

Je kleiner allerdings die Tropfengröße, desto homogener können die CNTs auf einer gegebenen Fläche verteilt werden. In der Praxis gelingt das durch das Aufsprühen mit einer kommerziellen Air Brush-Pistole (Abb. 4.7). Ein regulierbarer Luftstrom reißt die CNT-Suspension mit sich und erzeugt einen feinen Nebel, der auf dem Substrat eintrocknet. Die Größe dieser feinen Nebeltröpfchen lässt sich über eine feine Düse bestimmen. Um ein Zusammenlaufen kleinerer Tröpfchen zu verhindern, wird das Substrat auf etwa 100°C erwärmt, sodass die Tröpfchen sofort verdampfen. Zwar bilden sich prinzipiell auch hier ringförmige Ablagerungen, allerdings sind diese sehr klein und kaum ausgebildet. Nach wenigen Sprühvorgängen bildet sich somit ein perkolierendes Netzwerk aus, welches makroskopisch sehr homogen ist.

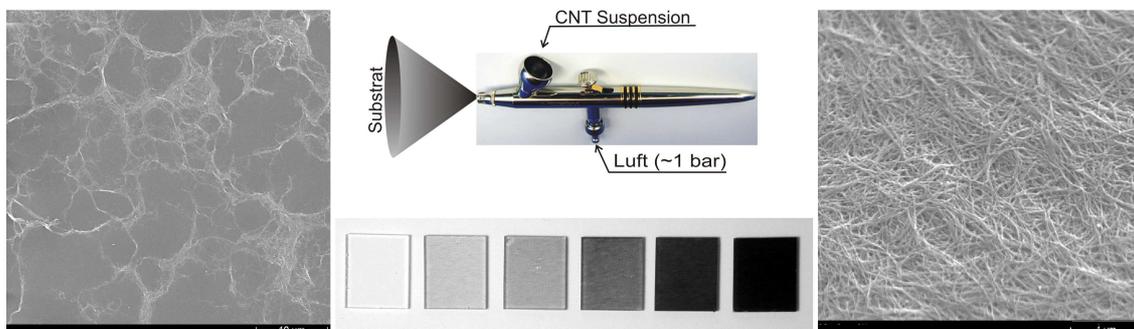


Abbildung 4.7: Air-Brush-Pistole, aufgesprühte CNT-Netzwerke verschiedener Dichte auf Glas (unten Mitte) sowie REM-Aufnahmen sehr dünner (unten links) und sehr dicker CNT-Netzwerke (unten rechts) auf Plexiglas.

Mit dieser Airbrush-Methode werden die CNT-Netzwerke quasi schichtweise aufgetragen. Dadurch können, im Gegensatz zum Absorptionsverfahren, CNT-Netzwerke beliebiger Dicke realisiert werden.

4.4 CVD-Wachstum von CNT-Netzwerken

Eine dritte, völlig andere Strategie stellt das direkte Wachstum von CNT-Netzwerken dar. Als Methode kommt hier nur eine Gasphasenabscheidung (engl.: *chemical vapour deposition*, CVD) in Frage, da andere Methoden (Entladungsbogen, Laser-Ablation*) deutlich mehr amorphen Kohlenstoff als Nebenprodukt erzeugen (~ 30 – 70%). Dabei wird über ein erhitztes Substrat ein kohlenstoffhaltiges Gas geleitet, welches sich an vorher aufgebrachtten Metallpartikeln zersetzt. Die Metallpartikel erniedrigen die Zersetzungstemperatur des Gases, sodass man auch von Katalysatoren spricht, obwohl sie sich eigentlich verbrauchen. Typische Katalysatoren sind hierbei Eisen, Nickel oder Kobalt, als Kohlenstoffquellen finden meist die ersten drei Homologe der Alkane, Alkene, und Alkine Verwendung. Alternativ lässt sich auch ein inertes Gas durch eine katalysatorhaltige Alkohollösung leiten, welches dann als Trägergas sowohl für den Katalysator als auch für die Kohlenstoffquelle dient. Die Temperaturen liegen je nach Gas bei 700–800°C für MWCNTs und 900–1100°C für SWCNTs. Es kommen also nur Substrate in Frage, welche den hohen Temperaturen während des CVD-Prozesses standhalten und eine Diffusionsbarriere für den Katalysator haben (Siliziumoxid, Glas, ...). Darüber hinaus gibt es noch Plasma unterstützte CVD-Verfahren, die es erlauben, die Temperatur bis auf ~ 400 °C zu erniedrigen, ohne Einbußen bzgl. der Qualität (strukturelle Defekte) hinnehmen zu müssen²⁰¹

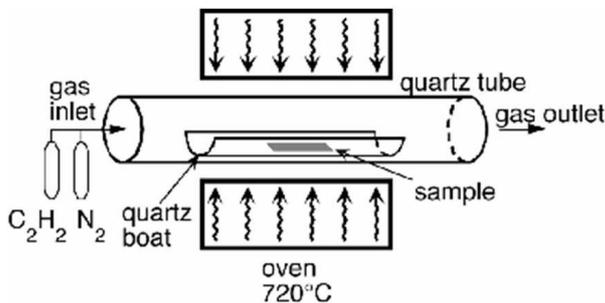


Abbildung 4.8: Schema des CVD-Prozesses zum Wachstum von CNTs auf Substraten²⁰² und eine entsprechende Anlage im Labor, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde.

Als Mechanismus wird im allgemeinen angenommen,^{203–205} dass Kohlenstoffatome nach der Zersetzung in das Metall diffundieren und sich dort anreichern. Ist das Metallpartikel übersättigt, scheiden sich C-Atome auf der Oberfläche ab und formen sich

* In beiden Fällen wird von einem Graphittarget mit Hilfe eines Entladungsbogens bzw. eines gepulsten Lasers Material abgetragen ($T = 3000^\circ\text{C}$), welches an gekühlten Wänden teilweise zu CNTs kondensiert.

zu ersten graphitischen Vorstufen. Auch eine Diffusion auf der Oberfläche wird diskutiert, die vor allem bei niedrigen Temperaturen dominierend werden kann.²⁰¹ Der genaue Wachstumsmechanismus ist noch nicht übereinstimmend geklärt, aber neben der Partikelgröße des Katalysators und des Gasdrucks scheint vor allem auch die kinetische Energie des Systems, die durch die Temperatur gegeben ist, einen Einfluss zu haben, ob sich MWCNTs oder SWCNTs bilden.²⁰⁶ Bei ausreichend hoher kinetischer Energie kann sich das Graphen–Fragment von der Oberfläche zu lösen und formt die fullerenartige Kappe der SWCNT. Dabei werden auch die nicht abgesättigten Atome an den Enden durch Überlappung mit den Orbitalen des Metalls stabilisiert. Diese wirken dann quasi als Kristallisationskeime für die Zufuhr von weiteren C–Atomen, welche durch Diffusion herangeführt werden, sodass weitere C–C–Bindungen entstehen und sich die Seitenwände der CNTs bilden können. Bei geringeren Temperaturen hingegen löst sich das Graphen–Fragment nicht von allein, sondern wird durch neue Graphen–Schichten, die sich unter der ersten bilden, von der Oberfläche weggedrückt. Die nicht abgesättigten Enden werden auch hier über das Metall stabilisiert, sodass sich schließlich die MWCNT bilden können. Kühlt sich das Metall am Ende des Prozesses ab, verringert sich die Löslichkeit von Kohlenstoff erheblich und der ausfallende Kohlenstoff schließt die CNT.

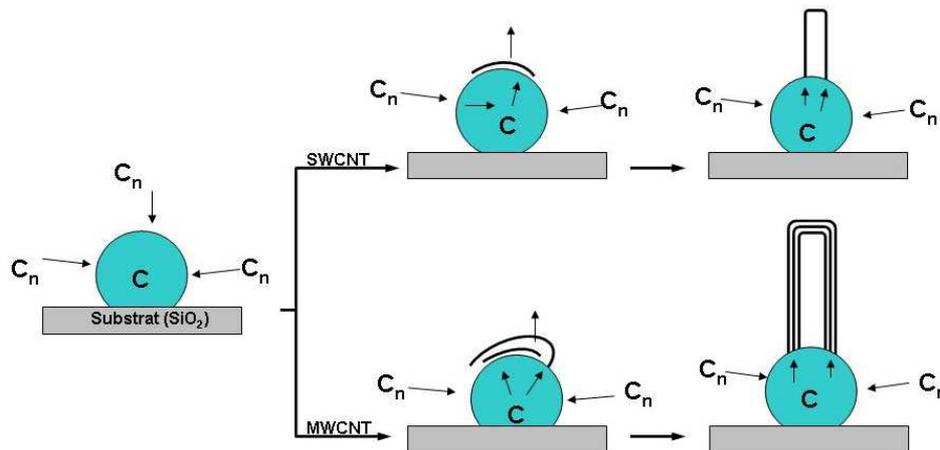


Abbildung 4.9: Postulierter Mechanismus für CVD–Wachstum von CNT.²⁰⁶

Der Katalysator kann dabei auf sehr unterschiedliche Weisen auf das Substrat gebracht werden.²⁰⁷ Das Aufbringen sowohl des elementaren Metalls (Aufdampfen, Auf-sputtern), als auch metallhaltiger Verbindungen (Precursor) sind möglich. Die Dichte der direkt gewachsenen Netzwerke lässt sich dabei über die Katalysator–Belegung steuern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche mit ethanolischer 10mM FeNO_3 –Lösung durchgeführt, die auf polierte Quarzsubstrate in unterschiedlicher Menge aufgeschleudert wurden. Anschließend wurde im Vakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) auf 800°C erhitzt, für 10 min unter NH_3 –Atmosphäre (10 mbar) zu Eisen reduziert und schließlich für weitere 10 min mit Acetylen (1 mbar) das Wachstum der MWCNTs durchgeführt.

Abb. 4.10 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) derartig hergestellter CNT-Netzwerke.

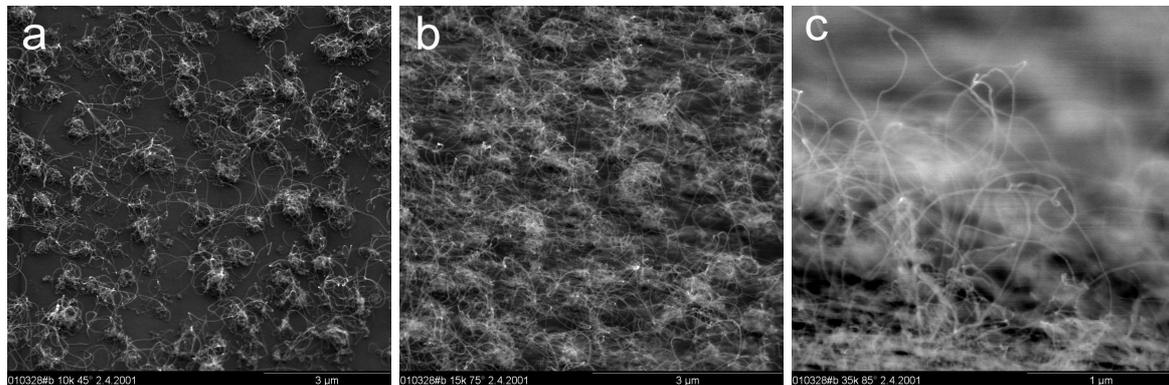


Abbildung 4.10: REM-Aufnahmen im CVD-Verfahren aufgewachsener MWCNT-Netzwerke auf Silizium. Abb. a und b zeigen Proben mit unterschiedlicher CNT Dichte, resultierend aus unterschiedlicher Katalysator-Belegung. Abb. c zeigt eine Vergrößerung von Abb. b.

Ein Vergleich der Abb. 4.10a und 4.10b, die von Proben mit unterschiedlich dichter Katalysator-Belegung stammen, zeigt deutlich, dass sich die Dichte der CNT-Netzwerke tatsächlich über die Katalysatorbelegung steuern lässt. Allerdings zeigt sich an Abb. 4.10c auch, dass die hier hergestellten MWCNTs nicht nur 2-dimensional wachsen, sondern auch in die Höhe. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass sie auch aneinander vorbeiwachsen, ohne elektrische Kontakte zu bilden. Darüber hinaus zeigen sie auch keinerlei Tendenz, sich über van der Waals-Bindungen aneinander zu lagern. Die dazu benötigte Energie zur Verformung kann offenbar nicht durch die stabilisierenden Wechselwirkungen zwischen den CNTs kompensiert werden. Hinzu kommt, dass die Graphitisierung der gewachsenen Strukturen nicht sehr gut ist und viele Defekte vorliegen. Diese führen ebenfalls dazu, dass sich die MWCNTs nicht gerade ausrichten, sondern ihre Wachstums-Richtung häufig ändern. Aufnahmen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestätigen, dass es sich bei den gegebenen MWCNTs um relativ schlecht graphitisierte Strukturen mit einer Vielzahl an Defekten handelt (Abb 4.11).



Abbildung 4.11: TEM–Aufnahmen im CVD–Verfahren gewachsener MWCNTs.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass

- die Adsorption aus der Suspension zu relativ dünnen, aber homogenen Netzwerken führt.
- das Aufsprühen der Suspension zu beliebig dichten Netzwerken führt, die aber bei sehr dünnen Filmen im Vergleich zu adsorbierten Netzwerken weniger homogen sind.
- das CVD–Wachstum von MWCNTs nicht auf zwei Dimensionen beschränkt bleibt und auch nur für temperaturstabile Substrate anwendbar ist.

Obwohl für das CVD–Wachstum von SWCNTs aufgrund ihres geringeren Durchmessers (und damit höheren Tendenz zur Adsorption auf Oberflächen) eher ein 2–dimensionales Netzwerk zu erwarten wäre, ist der experimentelle Aufwand doch deutlich höher und steht letztlich in keinem Verhältnis zu der einfachen Methode der Adsorption aus einer CNT–Suspension. Ähnliches gilt für eine Optimierung der CVD–Wachstumsbedingungen von MWCNTs (bzgl. Minimierung der Defekte). Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit das CVD–Verfahren für wenig brauchbar befunden. Für alle folgenden Untersuchungen und Experimente wurden also ausschließlich CNT–Netzwerke verwendet, die entweder aus der CNT Suspension adsorbiert oder aufgesprüht wurden.

5 Charakterisierung transparenter CNT-Netzwerke

Im folgenden Kapitel werden die CNT-Netzwerke charakterisiert bzw. deren Eigenschaften erörtert. Dabei kommen die bereits in Kap. 5.1 und Kap. 3 erläuterten Grundlagen zur Ramanstreuung (Kap. 5.1.1), zur Absorptionsspektroskopie (Kap. 5.1.2) und zu den elektrischen Transporteigenschaften der Netzwerke (Kap. 5.2) zur Anwendung. Die Transparenz wird dabei als zentrale Eigenschaft zur Charakterisierung der Dichte der CNT-Netzwerke eingeführt (Kap. 5.1.3), mit dessen Hilfe sich die Perkolations-theorie mit dem Beer'schen Gesetz kombinieren lässt. Dadurch lässt sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei RT (Kap. 5.2.1) von der Dichte der CNT-Netzwerke beschreiben. Schließlich wird auch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit auf die verschiedenen vorgeschlagenen Modelle hin überprüft (Kap. 5.2.2).

5.1 Optische Eigenschaften

5.1.1 Ramanstreuung

Die Ramanspektren von CNT-Netzwerken werden von den resonant angeregten CNTs dominiert und erlauben daher nur bedingt Rückschlüsse auf die Eigenschaften des gesamten CNT-Netzwerkes. Statistische Aussagen über die mittleren Eigenschaften eines gesamten CNT-Netzwerkes können nur unter Berücksichtigung vieler verschiedener Anregungswellenlängen gemacht werden. Andererseits sind aber ggf. vorgenommene Modifikationen an den CNTs bzw. die daraus resultierenden Eigenschaften meistens nicht selektiv bezüglich der Durchmesser oder der elektronischen Eigenschaften, so dass die Raman-angeregten CNTs durchaus als repräsentativer Teil der gesamten Probe betrachtet werden können. Daher eignet sich die Ramanspektroskopie an CNTs gut, um zumindest eine erste schnelle Einschätzung der vorliegenden Probe zu erhalten. Abb. 5.1 zeigt die Ramanspektren von zwei CNT-Netzwerken verschiedener Dichte, normiert auf die D^* -Mode bei $\omega \approx 2600\text{cm}^{-1}$.

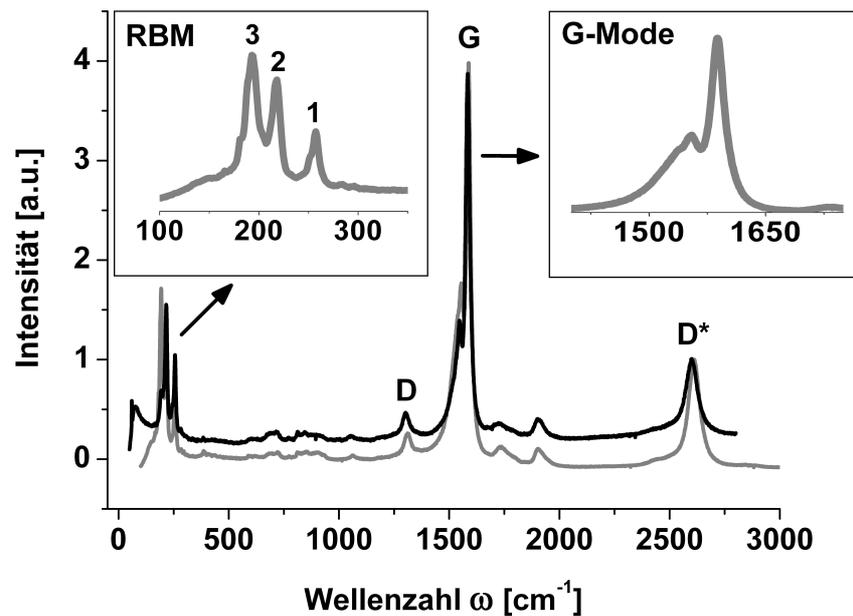


Abbildung 5.1: Ramanspektren von SWCNT-Netzwerken unterschiedlicher Dichte mit Ausschnittsvergrößerung der RBM- und G-Mode.

Erwartungsgemäß ändern sich mit den Schichtdicken der CNT-Netzwerke nur die Intensitäten der einzelnen Moden. Bei der Untersuchung von CNT-Material hat dient allgemein die RBM-Mode zur Abschätzung der Durchmesser-Verteilung. In den vorliegenden, nicht modifizierten CNT-Netzwerken weist die RBM-Mode drei ausgeprägte Banden auf, woraus sich schließen lässt, dass vor allem drei Durchmesser-Bereiche resonant angeregt werden. Nach Gl. 2.6 (Seite 15) ergeben sich daraus die folgenden mittleren Durchmesser:

$$D_{\text{CNT}} = \frac{258 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}}{(\omega_{\text{RBM}} - 12,5) \text{ cm}^{-1}} = 1,01 \text{ nm}(1); \quad = 1,26 \text{ nm}(2); \quad = 1,4 \text{ nm}(3)$$

Auch wenn nur mit einer Wellenlänge angeregt und damit nur ein Bruchteil aller CNTs des Netzwerkes erfasst wurde, zeigt sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung der ermittelten Durchmesser mit TEM-Aufnahmen.²⁰⁸ Damit sind die ermittelten Werte zur näherungsweise Bestimmung der mittleren Durchmesser-Verteilung aller CNTs durchaus brauchbar.

Die G-Mode zeigt ein Intensitätsverhältnis der beiden Banden von etwa 1:2, was allgemein auf die Anregung halbleitender CNTs hindeutet. Allerdings ist auch eine ausgeprägte Asymmetrie bzgl. der Bandenbreite zu erkennen, was eher ein typisches Merkmal metallisch leitender CNTs ist. Vermutlich sind die Moden metallisch- und halbleitender CNTs überlagert, was dem in der Praxis stets vorliegenden Gemisch

beider CNT-Arten entspricht.

Die D-Mode wiederum deutet entweder auf eine gewisse Konzentration an Defekten oder auch auf Verunreinigungen durch amorphen Kohlenstoff hin. Werden zusätzliche sp^3 -Defekte erzeugt, ist eine Erhöhung der Intensität dieser Bande zu erwarten. Eine zeitabhängige Behandlung des Materials mit Ultraschall (US) in konzentrierter HNO_3 , die zu einem entsprechend zeitabhängigen Konzentrationsanstieg der sp^3 -Defekte führt, zeigt das deutlich.

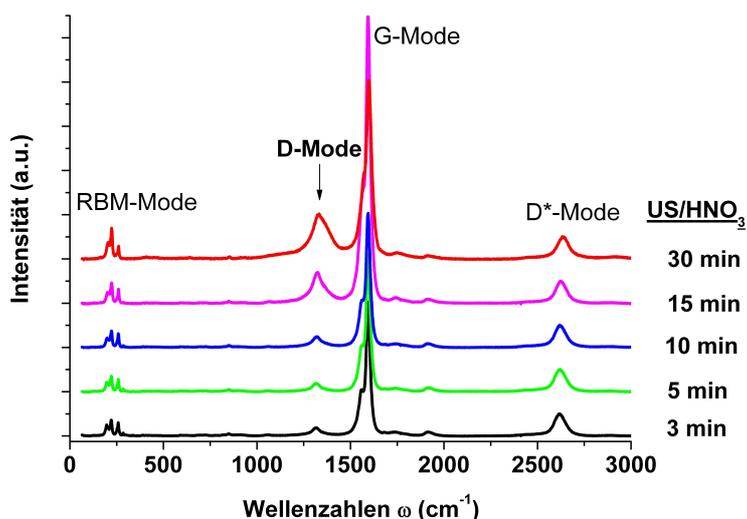


Abbildung 5.2: Ramanspektren von CNT-Netzwerken nach unterschiedlich langer Behandlung mit Ultraschall in konzentrierter HNO_3 (links, normiert auf D^* -Mode).

Effektiv entspricht diese recht drastische Behandlung einer Oxidation, die allgemein zur Einführung funktioneller Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen ($C-OH$, $C=O$, $COOH$) führt (vergl. Abb. 5.7 auf Seite 60). Das gilt allerdings prinzipiell auch für die erwähnten Verunreinigungen und eine Unterscheidung ist anhand der D-Mode allein nicht möglich. Werden allerdings gleichzeitig die Leitfähigkeiten der US/ HNO_3 -behandelten CNT-Netzwerke gemessen, so ist zunächst eine Zunahme der Leitfähigkeit innerhalb der ersten drei Minuten zu beobachten (Abb. 5.3 auf der nächsten Seite, links)

Diese Zunahme der Leitfähigkeit lässt sich nicht mehr durch eine Funktionalisierung der Verunreinigungen erklären, da der elektrische Transport aufgrund der niedrigen Perkolationsgrenze der CNTs von diesen dominiert wird. Damit ist der Intensitätsanstieg der D-Mode eindeutig auch auf eine kovalente Funktionalisierung der CNTs zurückzuführen.

Daraus ergibt sich nun erstmalig die Möglichkeit, den Einfluss der sp^3 -Defekt-Konzentration auf die Leitfähigkeit von CNT-Netzwerken quantitativ zu untersuchen. Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit durch die zunehmende Einführung der Oxid-

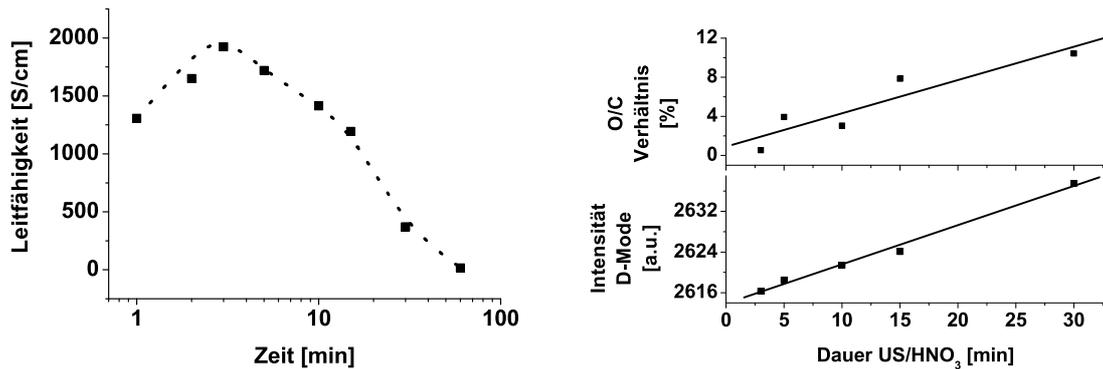


Abbildung 5.3: Zeitabhängige Änderung der Leitfähigkeit (links), des Atomverhältnisses O/C (rechts oben) und der Intensität der D-Mode (rechts unten) in CNT-Netzwerken nach Behandlung mit Ultraschall in HNO₃ konz.

Gruppen lässt sich verstehen, wenn man diese als Dotierungsmittel für die (in überwiegender Zahl vorhandenen) halbleitenden CNTs betrachtet. Dabei ist von einer p-Dotierung auszugehen, da bei den eingeführten Sauerstoff-haltigen Gruppen ein Elektron-Akzeptor-Verhalten zu erwarten ist*. In höherer Konzentration jedoch verringern die sp³-Defekte die Leitfähigkeit, da nun ihre Eigenschaften als Streuzentren dominieren (später ist auch die völlige Zersetzung der CNTs zu weiterem amorphem Kohlenstoff zu berücksichtigen).

Beide gegenläufigen Tendenzen lassen ein Leitfähigkeitsmaximum in Abhängigkeit von der Dauer der US-Behandlung erwarten, welches im gegebenen Experiment nach etwa 3 Minuten erreicht wurde. Die Zunahme der sauerstoffhaltigen Gruppen führt auch zu einem geänderten Atomverhältnis zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff, was sich anhand von EDX-Spektren† leicht zeigen lässt (Abb. 5.3, rechts oben). Für das Leitfähigkeitsmaximum (nach 3-minütiger US/HNO₃-Behandlung) liegt die Konzentration an sp³-Defekten bei etwa 2 %, was quasi dem Dotierungsgrad entspricht. Die insgesamt veränderten elektronischen Verhältnisse lassen sich auch an einer leichten Verschiebung aller Ramanmoden festmachen,²⁵ was allgemein auf veränderte Bindungsstärken und Phononenenergien zurückzuführen ist,¹⁶ aber auch als Hinweis einer Dotierung gedeutet werden kann.

Zusammenfassend eignet sich die Ramanspektroskopie also nicht nur zur Charakterisierung der morphologischen und elektronischen Struktur der CNTs, sondern auch zum Nachweis und zur Verfolgung chemischer Reaktionen, die kovalente Bindungen (sp³-Defekte) zur Folge haben. Diese prinzipiell bereits bekannten Möglichkeiten konnten im Rahmen dieser Arbeit dazu genutzt werden, erstmalig den Einfluß von kovalent gebundenen, Sauerstoff-haltigen Gruppen auf die Leitfähigkeit quantitativ zu

* Das elektronische Verhalten wird bei den Anwendungen als Transistor überprüft.

† Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive x-ray analysis*, EDX)

aufzuzeigen. Bisherige Untersuchungen konnten lediglich qualitativ einen Einfluss von Adsorbaten auf die Leitfähigkeit von CNT-Netzwerken demonstrieren.²⁵

5.1.2 UV/VIS/IR-Spektren

Die Absorptionsspektroskopie bietet eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der CNTs in einem dünnen Netzwerk, um daraus Rückschlüsse auf elektronische und strukturelle Eigenschaften zu machen. Bisher ist aber noch nicht gelungen, ein und dieselbe Probe über den gesamten interessanten Wellenlängenbereich (UV/VIS/NIR/MIR) zu untersuchen. Dünne Netzwerke benötigten bisher stets ein Substrat zur mechanischen Stabilisierung, welche aber den Wellenlängenbereich limitierten. * Daher waren bisher verschiedene Substrate nötig, um den gesamten Bereich abzudecken (Quarz, KBr, Si). Neben dem höheren Arbeitsaufwand lag der Nachteil vor allem darin, dass man gezwungen war, auch an verschiedenen Proben zu messen. Daher wurde die Möglichkeit untersucht, freistehende Filme herzustellen, die aber noch transparent genug für Transmissionsmessungen sind. Es zeigte sich, dass auch dünne CNT-Netzwerke über eine ausreichende mechanische Stabilität verfügen, die es erlaubt, diese über eine Lochblende ($\varnothing \approx 2\text{mm}$) zu spannen. In der Praxis gelingt das durch Abfiltrieren einer CNT-Suspension über einen Cellulose-Filter und anschließendem Auflösen des Filters in Aceton. Die dann schwimmenden, aber zusammenhängenden CNT-Filme können abschliessend über die Lochblende gelegt und an der Luft getrocknet werden. Auf ein Wellenlängen-limitierendes Substrat kann somit völlig verzichtet werden (Abb. 5.4) und der maximale Spektralbereich kann zur Untersuchung an einem einzigen CNT-Netzwerk herangezogen werden.

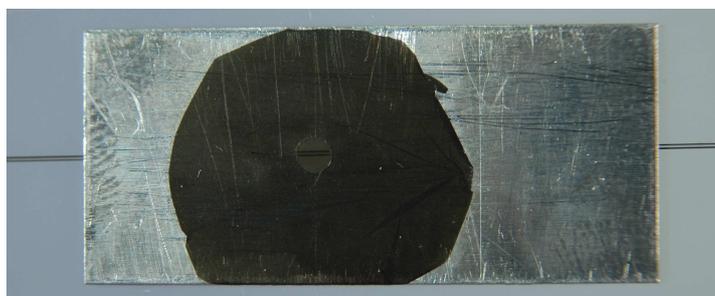


Abbildung 5.4: Freistehendes CNT-Netzwerk über eine Lochblende gespannt ($\varnothing \approx 2\text{mm}$).

Im folgenden wurde diese neue Methode genutzt, die vollständige Charakterisierung anhand optischer Spektren erstmalig an einer einzelnen Probe zu demonstrieren. Dabei werden die bereits bekannten Charakteristika der CNT-Spektren diskutiert,

* Dickere, freistehende Filme hingegen erlauben keine Messung in Transmission, sodass hier die weniger empfindliche Reflexions-Anordnung zur Anwendung kommt. Diese Methode ist aber nur auf den IR-Bereich beschränkt.

die im Falle von CNT-Netzwerken prinzipiell als eine Mittelung über alle spektroskopisch erfassten Moleküle zu verstehen sind. Anstelle von scharfen Peaks, die aus diskreten Übergängen resultieren, sind dementsprechend mehr oder weniger breite Banden zu beobachten. Abb. 5.5 zeigt zwei typische Absorptionsspektren für SWCNT-Netzwerke, die vom UV- bis in den fernen IR-Bereich reichen. Dabei wurde das SWCNT-Material vor dem Abfiltrieren entweder in einer SDS-Lösung suspendiert oder in konz. HNO_3 mit simultaner Ultraschallbehandlung (US) gelöst.

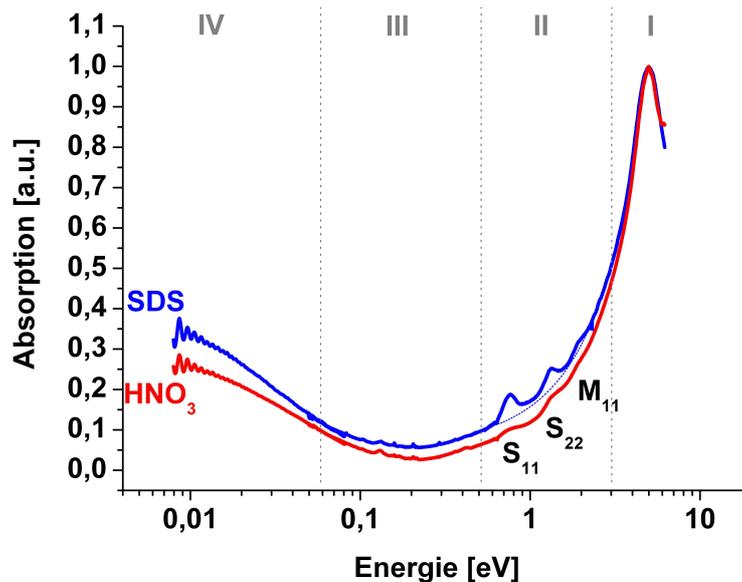


Abbildung 5.5: Absorptionsspektren (normiert auf den höchsten Peak bei 5 eV) unterschiedlich behandelter SWCNT-Netzwerke, wobei das SWCNT-Material vor dem Abfiltrieren entweder in einer SDS-Lösung suspendiert (blaue obere Kurve) oder mit konz. HNO_3 und Ultraschall gelöst (rote untere Kurve) wurde.

Das gesamte optische Spektrum von CNT-Netzwerken lässt sich prinzipiell in vier Bereiche aufteilen (I-IV), in denen verschiedene elektronische Beiträge den jeweiligen Wellenlängenbereich dominieren:

I. Absorptionsmaximum durch π -Plasmonen [$E \approx 6-3\text{eV}$ bzw. $\lambda \approx 200-400\text{nm}$]

Mit abnehmender Energie nimmt die Absorption der π -Plasmonen ab, da das elektrische Feld, welches aus einer Verschiebung des Elektronengases gegenüber den positiven Atomrümpfen resultiert, der Absorption entgegenwirkt. Mit zunehmender Energie erhöht sich die Absorption der π -Plasmonen bis sie der Frequenz aufgrund ihrer Trägheit nicht mehr folgen können. Daraus resultiert ein Maximum, die Plasmafrequenz ω_P des Systems,⁶⁰ welche hier bei etwa $E \approx 5\text{ eV}$ ($= 248\text{ nm}$) liegt.

Bei noch höheren Energien ist mit Hilfe der Elektron-Verlust-Spektroskopie (engl.: *electron energy loss spectroscopy*, EELS) auch die kollektive Plasmafrequenz aller Valenzelektronen (s- und p-Plasmonen) bei $E \approx 22$ eV zu beobachten.⁶³

II. Interband-Übergänge [$E \approx 2 - 0,6$ eV, $\lambda \approx 600 - 1600$ nm]

Im VIS/NIR Bereich erscheinen drei charakteristische Banden, die aus den optischen Übergängen zwischen den vHS resultieren. Der Kataura-Plot (Abb. 2.14 (Seite 18)) zeigt, wie die Anregungsenergien dieser optischen Übergänge vom Durchmesser und der Chiralität der CNTs abhängen. Grundsätzlich lässt sich daraus folgern, dass die Breite der Bande ein grobes Maß für die Durchmesser-Verteilung der CNTs in der Probe ist und mit dieser anwächst. So zeigt sich z.B. dass im CVD-Verfahren hergestelltes SWCNT-Material²⁰⁹ deutlich breitere Banden aufweist als SWCNT-Material aus einem Laser-Ablationsprozess (Abb. 5.6, links). Da die Energien für die optischen Übergänge in metallisch leitenden CNTs deutlich höher sind als in halbleitenden CNTs (Abb. 2.13 (Seite 17)), ist eine Zuordnung der einzelnen Banden möglich. Demnach lassen sich die beiden energetisch niedriger liegenden Banden halbleitenden CNTs zuordnen (S_{11} , S_{22}) und die letzte, energetisch am höchsten erscheinende Bande, metallischen CNTs (M_{11}).

Die HNO_3 /US-Behandlung des SWCNT-Netzwerkes entspricht einer starken Oxidation, die mit einem Verlust von Elektronen einhergeht und ein Absinken des Fermi-niveaus zur Folge hat. Dadurch ändern sich die Wahrscheinlichkeiten für optische Übergänge zwischen den vHS und die Intensität der entsprechenden Banden geht zurück (Abb. 5.6). Besonders betroffen ist davon der S_{11} -Übergang, weil die elektronischen Zustände in der entsprechenden vHS dem Fermi-niveau energetisch am nächsten liegen und daher zuerst von Elektronen entvölkert werden (Abb. 5.6, rechts). Die Änderung der Intensität ist also auf eine Änderung der Elektronenzahl zurückzuführen und kann daher als ein Indikator sowohl für kovalent funktionalisierte als auch für durch Adsorbate dotierte CNTs betrachtet werden.²⁰⁷

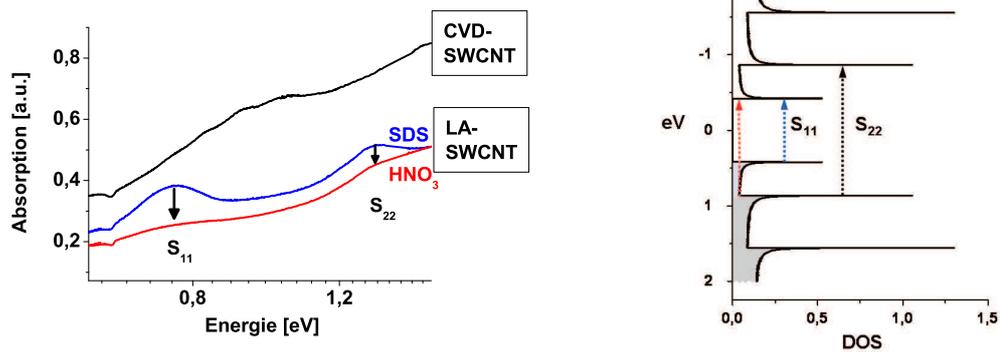


Abbildung 5.6: VIS/NIR-Spektren für SWCNT-Netzwerke aus zwei verschiedenen Herstellungsprozessen und nach unterschiedlicher Behandlung sowie ein Schema der sich ändernden optischen Übergänge zwischen den vHS.

III. Absorption durch funktionelle Gruppen [$E \approx 0,6 - 0,06\text{eV}, \lambda = 2000 - 20.000\text{nm}$]

Im mittleren IR-Bereich, wo die Absorption durch π -Plasmonen (I) und Intradbandübergänge (IV) minimal ist, lassen sich oft die Schwingungsmoden verschiedener funktioneller Gruppen beobachten, sofern sie in ausreichender Konzentration vorhanden sind bzw. eine ausreichende Oszillatorstärke* für den entsprechenden Übergang aufweisen. Abb. 5.7 zeigt als Beispiel die IR-Absorptionsspektren für unterschiedlich behandelte CNT-Netzwerke.

* Die Oszillatorstärke ζ eines bestimmten spektralen Überganges (A→E) ist ein Maß für dessen Intensität und hängt von der Frequenz ν und vom Übergangsdipolmoment μ_{EA} über $\zeta = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3 h e^2} |\mu_{EA}|^2$ ab.⁷³

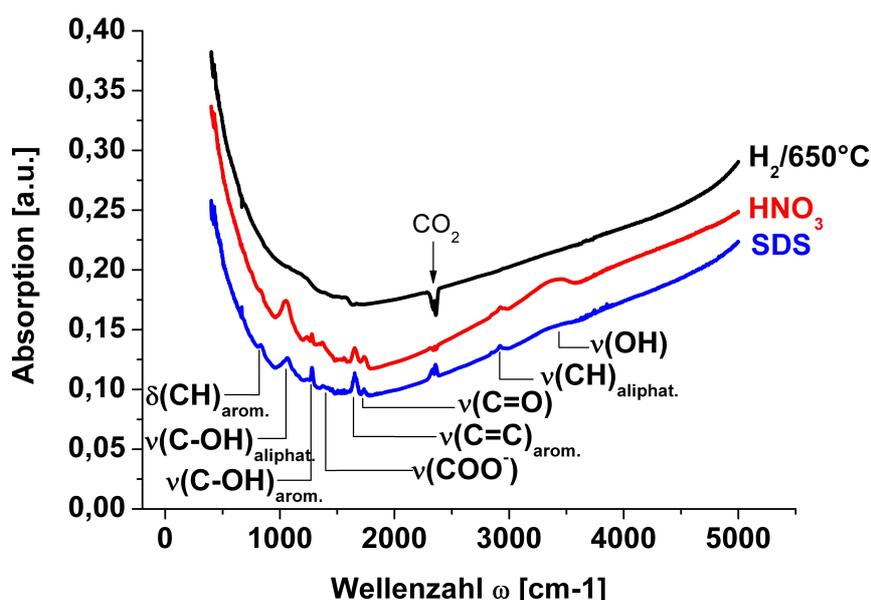


Abbildung 5.7: IR-Absorptionsspektren für unterschiedlich behandelte CNT-Netzwerke: aus SDS-Suspension (blau), nach 3-minütiger US/HNO₃-Behandlung (rot), nach Adsorption von Anilin (grau) und nach 1-stündiger thermischer Behandlung bei 650°C in H₂-Atmosphäre. Das obere Spektrum wurde für eine bessere Übersichtlichkeit leicht zu höherer Absorption hin verschoben (um 0,02 a.u. für Anilin bzw. 0,15 a.u. für H₂/650°C).

Allen Spektren gemeinsam ist die aromatische C=C-Streckschwingung bei $\omega \approx 1650 \text{ cm}^{-1}$. Sie verliert erst nach der thermischen Behandlung mit H₂ deutlich an Intensität, was auf eine symmetrische Substitution und eine daraus resultierende geringere Oszillatorstärke hindeutet. Weiterhin lassen sich auch aliphatische OH-Gruppen unterschiedlicher Konzentration in allen Netzwerken nachweisen, was darauf hindeutet, dass nach jedem Prozess stets mit einer gewissen Oxidation des Materials zu rechnen ist. Die Behandlung mit US/konz. HNO₃ führt erwartungsgemäß zur Einführung von Carbonyl- und Carboxylgruppen (-C-OH, -C=O, -COOH), was sich an der höheren Intensität der entsprechenden Banden erkennen lässt (C=O Streckschwingung bei $\omega \approx 1730 \text{ cm}^{-1}$, C=O Streckschwingung für COO- bei $\omega \approx 1370 \text{ cm}^{-1}$, C-OH und O-H-Streckschwingungen bei $\omega \approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ und 1050 cm^{-1}). Eine Behandlung unter reduzierenden Bedingungen lässt diese Gruppen größtenteils verschwinden. Grundsätzlich lässt sich feststellen, dass die IR-Spektroskopie eine gut geeignete Methode ist, um funktionelle Gruppen an CNTs zu identifizieren und chemische Reaktionen zu verfolgen, soweit deren Konzentration hoch genug ist.

IV. Intraband-Übergänge [$E \approx 0,06 - 0,003 \text{ eV}$, $\lambda \approx 20.000 - 400.000 \text{ nm}$]

Im IR-Bereich zwischen $10^{-1} - 10^{-3} \text{ eV}$ reicht die Energie nur noch für Anregungen innerhalb eines Bandes aus. Demnach sind nur unvollständig besetzte Bänder beteiligt, da bei RT die thermische Energie $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ nicht ausreicht, um die Bandlücke von $E \approx 0,5 \text{ eV}$ in halbleitenden CNTs zu überwinden. Demnach wären nur metallische CNTs mit ihren halbbesetzten Bändern an diesen Intraband-Übergängen beteiligt. In der Praxis hingegen sind alle halbleitenden CNTs mehr oder weniger stark durch Oxidation oder Adsorbate an der Oberfläche (insbesondere O_2) dotiert. Dadurch entstehen ebenfalls unvollständig besetzte Bänder und Intraband-Übergänge werden damit auch in halbleitenden CNTs möglich (Kap. 2.4.2). Dabei ist die Stärke der Absorption nach Gl. 2.8 (Seite 19) proportional zur Zahl der Ladungsträger und der Leitfähigkeit. Die Absorption im FIR-Bereich ist somit ein relatives Maß für den mittleren Dotierungsgrad des SWCNT-Netzwerkes, die entweder Folge von Adsorbaten oder kovalenten Bindungen sein kann. In Abb. 5.5 zeigt sich dementsprechend auch, dass die oxidative Behandlung des SWCNT-Netzwerkes zu einer verminderten Absorption im FIR-Bereich führt, was auf die verminderte Zahl an Elektronen zurückzuführen ist.

5.1.3 Transparenz

Das extrem große Aspektverhältnis der CNTs ($L/D \sim 10^3 - 10^6$) erlaubt die Bildung eines perkolierenden Netzwerkes mit einem Minimum an Material. Dadurch entstehen perkolierende leitfähige Netzwerke schon weit bevor die Oberfläche dicht belegt ist. Diese offene Struktur, dessen Schichtdicke im Bereich der verwendeten CNT-Durchmesser ($D_{SWCNT} \sim 1 - 2 \text{ nm}$) liegt, stellt ein extrem dünnes, transparentes und leitfähiges Netzwerk dar. Wählt man also ein transparentes Substrat (Glas, Plastik), so lassen sich transparente leitfähige Schichten herstellen. Erst wenn bereits relativ hohe CNT-Dichten pro Fläche erreicht werden (weit jenseits der Perkolationsgrenze), wird eine CNT-Beschichtung auch für das Auge sichtbar (Abb. 4.7 (Seite 47)). Damit lässt sich die Transparenz bei einer bestimmten Wellenlänge grundsätzlich als Maß für die mittlere Dichte eines CNT-Netzwerkes heranziehen. Diese Möglichkeit wurde bisher nicht erkannt.

Im folgenden soll erstmalig demonstriert werden, wie die gemessene Transparenz eines CNT-Netzwerkes zur quantitativen Beschreibung der CNT-Dichte herangezogen werden kann. Die Abnahme der einfallenden Strahlung I_0 in Abhängigkeit der aufgetragenen CNT-Schichten S lässt sich allgemein durch das Beer'sche Gesetz beschreiben,

$$I = I_0 e^{-\alpha_s S} \tag{5.1}$$

wobei I die Strahlungsmenge bei Austritt aus der Probe und α_s der Absorptionsko-

effizient ist.²¹⁰ Der Index s deutet hierbei an, dass sich α_s auf die Schichtdicke S bezieht mit einer reziproken Länge als Einheit. Allerdings ist gerade die Schichtdicke eines CNT-Netzwerkes aufgrund seiner offenen Struktur nur sehr schlecht definiert. Messungen der Höhe an Stufen oder Kratzern mittels eines Rasterkraftmikroskops (engl.: *atomic force microscopy*, AFM) sind mit einem relativ großen Fehler behaftet und erlauben nur sehr grobe Abschätzungen.

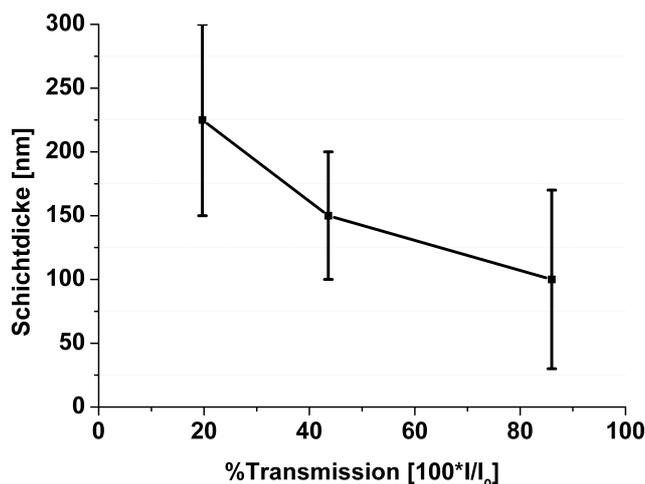


Abbildung 5.8: Schichtdicken-Abhängigkeit (mit Fehlerbalken) der Transmission dünner CNT-Netzwerke bei 550 nm.

Vorteilhafter erscheint es daher bei dünnen und transparenten CNT-Netzwerken, die Absorption direkt auf die 'Anzahl der CNTs pro Fläche' P_{CNT} (CNTs/ μm^2) zu beziehen, also auf eine Oberflächendichte der CNTs*. Da aber ein Abzählen nicht praktikabel ist, sind Näherungen nötig, welche im folgenden (unterteilt in zwei Schritte) diskutiert werden. Sie werden schließlich zu einer modifizierten Gl. 5.1 führen, die es erlaubt, die Zahl der adsorbierten CNTs auf einer Oberfläche (CNT-Dichte) für eine gegebene Transparenz gut abzuschätzen:

1. Über die eingewogene Masse an SWCNT-Materials lässt sich die Zahl der CNTs folgendermaßen abschätzen:

a. Die Länge der Basisvektoren (a , b), die die Elementarzelle im Graphen beschreiben,⁴⁵ beträgt 245,6 pm. Daraus ergeben sich etwa $4 \cdot 10^3$ C-Atome/ μm .

* Der Parameter P_{CNT} wurde bereits in Kap. 2.6 zur Beschreibung der Perkolation eingeführt und beschrieb dort ebenfalls die Zahl adsorbierter CNTs auf einer Oberfläche (Oberflächendichte).

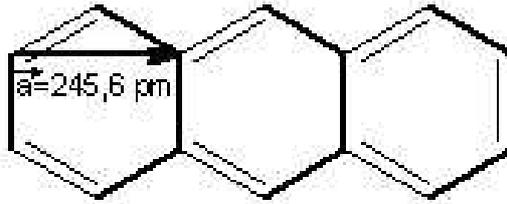


Abbildung 5.9: Elementarzelle und Basisvektor a im Graphen.

b. Die durchschnittlichen Maße des verwendeten CNT-Materials wurden aus AFM- und Raman-Messungen 5.1 auf Seite 53 ermittelt, die auch gut mit Literaturangaben übereinstimmen. Dabei ergeben sich folgende Durchschnitts-Werte für das eingesetzte SWCNT-Material (HiPco^{211,212}).

– Länge $L_{CNT} \approx 2 \mu\text{m}$ ²⁷

– Durchmesser $D_{CNT} \approx 1,2 \text{nm}$ ²¹³⁻²¹⁵

c. Mit der Abschätzung aus 1a führt das zu $8 \cdot 10^3$ C-Atomen/CNT-Länge und zu 15 C-Atomen/CNT-Umfang, was zu insgesamt $1,3 \cdot 10^5$ C-Atomen/CNT führt. Aus der Molmasse für Kohlenstoff ($M_C = 12 \text{g/mol}$) ergeben sich schließlich für eine eingewogene Menge etwa $5 \cdot 10^{19}$ C-Atome/mg bzw. $4 \cdot 10^{14}$ CNTs/mg.

2. Bei gleicher Zahl an CNTs ist die Absorption einer CNT-Suspension mit einer gegebenen Konzentration (mg/ml) vergleichbar mit der Absorption eines CNT-Netzwerkes.

a. Die Schichtdicke S im Beer'schen Gesetz (Gl. 5.1) lässt sich auch durch x -faches Stapeln zweidimensionaler Flächen mit einer bestimmten CNT-Flächendichte P_{CNT} (in CNTs/ μm^2) beschreiben ($S = x \cdot P_{CNT}$). Dadurch lässt sich Gl. 5.1 umformen zu:

$$I = I_0 e^{-a_s \cdot x \cdot P_{CNT}} \quad (5.2)$$

b. Zur Beschreibung der Licht-Absorption in einer Lösung bzw. CNT-Suspension mit einer gegebenen CNT-Konzentration c_{CNT} (CNTs/ml) und der Schichtdicke x wird im allgemeinen das Lambert-Beer'sche Gesetz herangezogen

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot x \cdot c_{CNT}} \quad (5.3)$$

wobei ϵ der Extinktionskoeffizient ist.

c. Mit den Annahmen, dass

– zum einen die Absorption in einer CNT-Suspension mit der Absorption von CNT-Netzwerken bei gleicher CNT-Zahl vergleichbar ist ($P_{CNT} = c_{CNT}$),

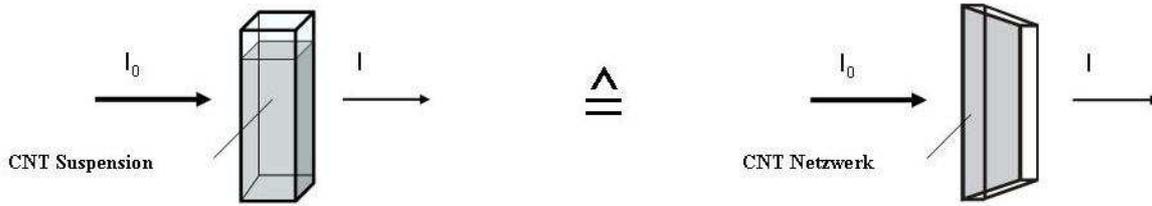


Abbildung 5.10: Absorption in CNT-Suspension entspricht der Absorption in CNT-Netzwerken bei gleicher CNT-Anzahl

– zum anderen die Schichtdicke x sehr dünner CNT-Netzwerke bei unterschiedlicher Dichte näherungsweise konstant bleibt, entspricht der Absorptionskoeffizient α_S in Gl. 5.2 dem Extinktionskoeffizienten ϵ in Gl. 5.3. Unter Einbeziehung der konstanten Schichtdicke x lässt sich damit ein neuer mittlerer Absorptionskoeffizient α_{CNT} definieren, der sich nun auf die CNT-Dichte P_{CNT} bezieht und die Einheit einer Fläche hat

$$\alpha_S \cdot S \stackrel{S=x \cdot P_{CNT}}{=} \alpha_S \cdot x \cdot P_{CNT} \stackrel{P_{CNT}=\frac{C_{CNT}}{\epsilon}}{\approx} \epsilon \cdot x \cdot C_{CNT} \stackrel{\epsilon \cdot x = \alpha_S \cdot x = \alpha_{CNT}}{=} \alpha_{CNT} \cdot P_{CNT} \quad (5.4)$$

Dieser neue mittlere Absorptionskoeffizient α_{CNT} lässt sich demnach in einfacher Weise aus CNT-Suspensionen nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 5.3) bestimmen. Damit ist prinzipiell die Möglichkeit geschaffen, aus der Absorption verschieden konzentrierter CNT-Suspensionen auch die Zahl der absorbierten CNTs pro Fläche abzuschätzen. Das Beer'sche Gesetz aus Gl. 5.1 lässt sich somit für dünne CNT-Filme neu formulieren und die Absorption (bzw. Transmission) auf die Flächendichte P_{CNT} (CNTs/ μm^2) der CNTs beziehen

$$I = I_0 e^{-\alpha_{CNT} P_{CNT}} \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha_{CNT} P_{CNT}} \quad (5.5)$$

Gleichung 5.5 stellt damit erstmalig einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Absorption (bzw. Transparenz) und der Dichte der CNT-Netzwerke her. Abbildung 5.11 zeigt links die UV/VIS-Spektren für unterschiedlich dichte CNT-Netzwerke. Daneben wird die Abhängigkeit der Transmission T (I/I_0) bei 550 nm von der CNT-Dichte gezeigt, gefittet mit dem Absorptionskoeffizienten, der nach Gleichung 5.5 aus CNT-Suspensionen ermittelt wurde. Die Konzentration wurde auf μm^2 als Flächendichte-Einheit (CNTs/ μm^2) umgerechnet (gemäß der Näherung unter Punkt 1c, S. 59).

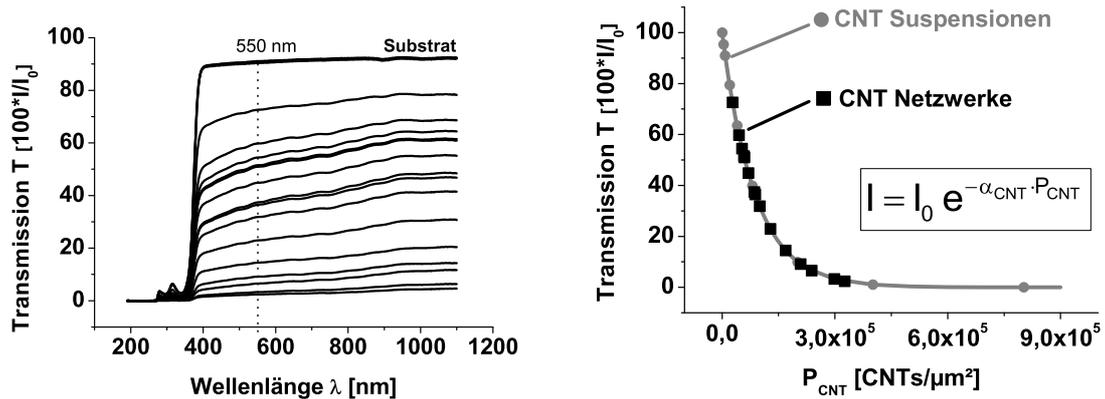


Abbildung 5.11: UV/VIS Spektren von CNT-Netzwerken unterschiedlicher Dichte auf Plexiglas (links) sowie die Transmission bei 550 nm als Funktion der CNT-Flächendichte (schwarze Quadrate), gefittet mit der Absorption aus CNT-Suspensionen (grau).

Der Absorptionskoeffizient wurde hierbei aus Gl. 5.5 mit $\alpha_{CNT} = -1,15 \cdot 10^{-5} \mu m^2$ bestimmt. Er ist praktisch ein Maß dafür, wie stark eine einzelne CNT (mit $L_{CNT} = 2 \mu m$, $D_{CNT} = 1,2 nm$) Licht bei 550 nm absorbiert. Der für ein einzelnes Molekül relativ hohe Wert für α_{CNT} spiegelt die starke Absorption durch die π -Plasmonen wieder. Nach Gl. 5.5 wird damit die Transmission z.B. um etwa 2% verringert, wenn eine Flächendichte von $P_{CNT} = 1700 CNTs/\mu m^2$ vorliegt. Tabelle 5.2 fasst einige Transmissionswerte für gegebene CNT-Dichten nach Gl. 5.5 zusammen.

CNT-Dichte P_{CNT} in $CNTs / \mu m^2$	Transmission in $100 \cdot I/I_0$
250	~ 99,5
1.700	~ 98
4.500	~ 95
9.000	~ 90
60.000	~ 50
87.000	~ 37
140.000	~ 20
200.000	~ 10

Tabelle 5.2: Transmissionswerte bei 550 nm für CNT-Netzwerke bestimmter CNT-Flächendichte

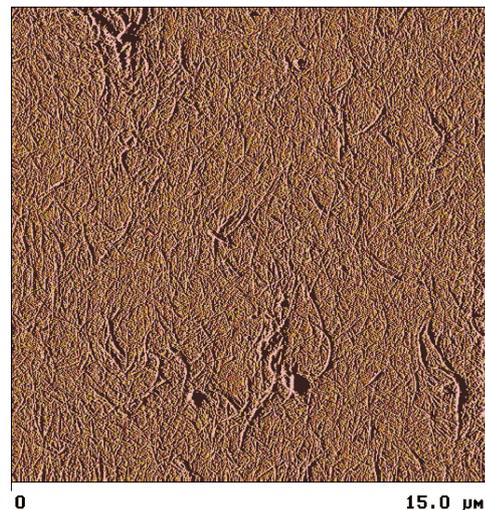


Abbildung 5.12: CNT-Netzwerk mit einer Transmission von 97%.

Aus rein sterischen Überlegungen führt der Idealfall einer dicht gepackten Monolage

(1200 CNTs/ μm^2) zu einer Transmission von 98,6%. In der Praxis allerdings lässt sich dieser (einfach nachzuweisende) Idealfall nur schwer realisieren. Das in Abbildung 5.12 gezeigte CNT-Netzwerke weist eine Transmission von $\sim 97\%$ auf, was dem Ideal einer CNT-Doppellage entspräche, bei der nach Gl. 5.5 eine Transmission von $T = 97,3\%$ zu erwarten ist. In der Praxis ist aber zu berücksichtigen, dass man anstelle einer homogenen Beschichtung vielmehr gebündelte SWCNTs beobachtet, welche die Transmission stärker verringern, als es der tatsächlichen Bedeckung der Oberfläche entspricht. Darüber hinaus sind auch die zur Herleitung der Gleichung 5.5 auf Seite 64 gemachten Näherungen zu berücksichtigen, die abschließend noch einmal zusammengefasst sind.

– das Lambert–Beer'sche Gesetz ist nur bei fehlender Wechselwirkung der absorbierenden Teilchen untereinander gültig. Umgekehrt zeigt aber die gute Übereinstimmung über den gesamten Transmissions-Bereich, dass die Wechselwirkungen zwischen den CNTs vernachlässigbar sind und CNTs selbst in dichteren Netzwerken näherungsweise als individuelle Moleküle absorbieren.

– Die Mizellenbildung in CNT-Suspensionen hat keinen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften der CNTs, welche durch die starke Absorption der π -Plasmonen dominiert wird. Daher entspricht die Absorption einer CNT-Suspension der Absorption eines Netzwerkes bei gleicher CNT-Zahl.

– Jegliche Chiralitäten wurden bei der Berechnung der CNT-Konzentration vernachlässigt. Vielmehr wurde angenommen, dass CNTs mit gleichen Dimensionen (Länge, Durchmesser) auch die gleiche Anzahl an C-Atomen und damit die gleiche Masse haben.

– Das Bild einer CNT-Monolage ist idealisiert. CNT neigen zum Bündeln, was sich auch in verdünnten Lösungen bzw. dünnen Netzwerken beobachten lässt. In der Praxis führt das dazu, dass sich die CNTs bereits stapeln, bevor alle Oberflächenplätze belegt sind, aber makroskopisch dennoch die Transparenz einer geschlossenen Monolage zeigen.

– Verunreinigungen jeglicher Art, wie etwa amorpher Kohlenstoff oder Metalle (Katalysator) wurden ausgeschlossen, da sie zwar auch stark absorbieren, aber morphologisch nur ungenügend zu beschreiben sind.

5.2 Elektrischer Transport

5.2.1 Dichteabhängige Leitfähigkeit bei Raumtemperatur

a) Beschreibung durch die Perkolationstheorie und Kombination mit dem Beer'schen Gesetz

Die experimentell ermittelte mittlere Länge des verwendeten CNT Materials von $L = 2 \mu\text{m}$ führt nach der allgemeinen Perkolationstheorie und mit Hilfe von Gl. 3.3 theoretisch zu einer kritischen Dichte von $P_{CNT}^c = 1,4 \text{ CNTs}/\mu\text{m}^2$. Bisher experimentell ermittelte Werte liegen bei $1,2 \text{ CNTs}/\mu\text{m}^2$, wobei die Anzahl der CNTs durch Abzählen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops ermittelt wurde.²⁷ Allerdings kann diese Methode lokale Konzentrationsschwankungen kaum erfassen und wird insbesondere mit zunehmender Dichte der Netzwerke unbrauchbar, da die Zahl der CNTs durch wiederholte Adsorptionsprozesse sehr schnell ansteigen kann und einzelne CNTs durch Bündelung und wegen der ungeordneten Struktur kaum noch erfasst werden können. Einen völlig neuen und viel praktikableren Ansatz soll im folgenden Abschnitt erörtert werden.

Mit Hilfe von Gl. 5.5 lässt sich das Abzählen einzelner CNTs durch Transmissionsmessungen ersetzen und jedem gemessenen Wert eine bestimmte CNT-Flächendichte zuordnen. Dadurch wird es erstmalig möglich, die Anwendbarkeit der Perkolationstheorie auf dünne CNT-Netzwerke mit nahezu beliebigen Dichten (solange noch eine Transmission gemessen werden kann) zu überprüfen. Demnach lässt sich Gl. 3.2. für die Oberflächenleitfähigkeit σ bzw. den Oberflächenwiderstand R ($R = 1/\sigma$) umschreiben zu

$$\sigma = \sigma_0 (P_{CNT} - P_{CNT}^c)^\beta \quad \text{bzw.} \quad R = R_0 (P_{CNT} - P_{CNT}^c)^{-\beta} \quad (5.6)$$

wobei für P_{CNT}^c der oben ermittelte Wert eingesetzt wurde. σ_0 und R_0 entsprechen dabei der Leitfähigkeit bzw. dem Widerstand der Probe ohne CNTs. Abb. 5.13 zeigt, wie gut diese Gleichungen die Abhängigkeit des elektrischen Transports von der CNT-Dichte der Netzwerke beschreiben.

Für die gefitteten Kurven wurde dabei der kritische Exponent als ideal für 2-dimensionale Netzwerke angenommen ($\beta = 1,33$) und Gl. 5.6 mit $R_0 = 10^9 \Omega$ bzw. $\sigma_0 = 9 \cdot 10^{-10} \text{ S}$ angepasst. Der Unterschied zwischen R_0 und σ_0 lässt sich auf die unterschiedliche Gewichtung der Messpunkte zurückführen (der Verlauf der Kurve wurde mit dem Auge an die Messpunkte angepasst). Bei der Leitfähigkeitskurve (Abb.5.13,links) werden eher die dichteren Netzwerke stärker berücksichtigt, bei der Widerstandskurve (Abb.5.13,rechts.) hingegen die dünneren. Insgesamt aber entsprechen die Werte für R_0 und σ_0 denen eines Isolators und liegen damit in der richtigen Größenordnung.

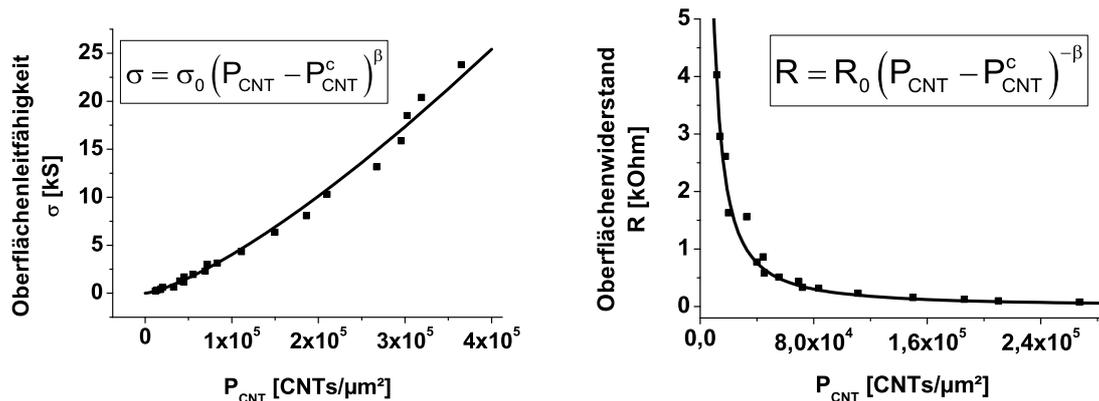


Abbildung 5.13: Oberflächenleitfähigkeit bzw. -widerstand als Funktion der CNT-Flächendichte, gefittet mit Gl. 3.5.

Es zeigt sich also, dass die Perkolationstheorie auch noch die elektrischen Eigenschaften sehr dichter CNT-Netzwerke näherungsweise beschreiben kann. Daraus ergibt sich nun die aus experimenteller Sicht interessante Möglichkeit, die Gleichungen 5.5 und 5.6 zu einer neuen Gleichung (Gl. 5.7) zusammenzufassen, welche einer Kombination des Beer'schen Gesetzes mit der Perkolationstheorie entspricht.

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{\ln(T)}{\alpha_{CNT}} - P_{CNT}^c \right]^\beta \quad \text{bzw.} \quad R = R_0 \left[\frac{\ln(T)}{\alpha_{CNT}} - P_{CNT}^c \right]^{-\beta} \quad (5.7)$$

Diese neue Gleichung beschreibt die Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes R (bzw. der Leitfähigkeit σ als $1/R$) dünner CNT-Netzwerke direkt von der Transmission ($T = I/I_0$). Der praktische Vorteil liegt nun darin, dass beide Parameter, sowohl die Transmission T als auch der Widerstand R , leicht zugängliche und einfach zu messende Parameter sind. Erstmals wird dadurch eine Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit der CNT-Netzwerke über den gesamten Transmissionsbereich (0-100%) möglich, die auch experimentell leicht überprüfbar ist. Abb. 5.14 auf der nächsten Seite zeigt, wie gut beide Gleichungen die Abhängigkeit des elektrischen Transports von der Transmission der CNT-Netzwerke bei Raumtemperatur beschreiben. Die Transmission T ist dabei als Maß für die Dichte dünner CNT-Netzwerke zu betrachten.

Gl. 5.7 lässt sich mit Hilfe von Gl. 3.3 für beliebige CNT-Längen noch etwas verallgemeinern und man erhält schließlich:

$$\sigma = \sigma_0 \left[\frac{\ln(T)}{\alpha_{CNT}} - \frac{(4,236/L_{CNT})^2}{\pi} \right]^\beta \quad \text{bzw.} \quad R = R_0 \left[\frac{\ln(T)}{\alpha_{CNT}} - \frac{(4,236/L_{CNT})^2}{\pi} \right]^{-\beta} \quad (5.8)$$

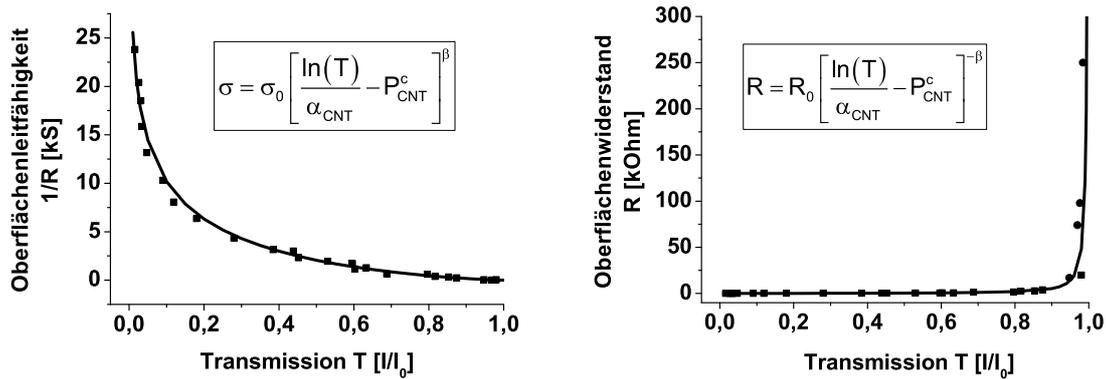


Abbildung 5.14: Darstellung der Abhängigkeit der Oberflächenleitfähigkeit σ bzw. des Oberflächenwiderstandes R von der Transmission T dünner CNT-Netzwerken durch Gl. 5.7.

Abweichungen von dieser neuen, empirischen Formel lassen sich nicht nur auf die zur Berechnung der CNT-Flächendichten bereits erwähnten Näherungen, sondern auch auf die Annahme eines idealen Verhaltens im Sinne der Perkolationstheorie (CNTs als steife Stäbchen, ideale 2-dimensionale Perkolation) zurückführen. In der Praxis erscheinen insbesondere die folgenden zwei Faktoren den größten Fehler auszumachen:

- Die Tendenz der CNTs zur Bündelung, die einer homogenen Verteilung der CNTs auf der Oberfläche entgegenwirkt und durch Wechselwirkungen untereinander auch die elektronischen Eigenschaften beeinflussen kann.
- Die Flexibilität der CNTs, die bei der Adsorption auf Oberflächen zu einer geringeren effektiven Länge führen kann, was die Perkulationsgrenze erhöht.

Insgesamt zeigt sich aber, dass sich die Widerstandsabhängigkeit dünner CNT-Netzwerke von der Transparenz über den gesamten Transmissionsbereich ($T = 0 - 100\%$) mit Hilfe der Eigenschaften sehr dünner Netzwerke annähern lässt, obwohl sowohl das Beer'sche Gesetz, als auch die Perkolationstheorie streng genommen nur für sehr dünne Netzwerke gelten.

b) Beschreibung durch die Fresnel-Formeln

Im Gegensatz dazu bieten interessanterweise auch die Eigenschaften sehr dichter CNT-Netzwerke eine Möglichkeit, die Abhängigkeit des Widerstandes von der Transmission näherungsweise zu beschreiben. Dieser Zusammenhang konnte bereits erfolgreich auf dünne CNT-Netzwerke angewendet werden. Im folgenden soll nun diese alternative Möglichkeit der Beschreibung erstmalig auch auf ihre Anwendbarkeit auf den gesamten Transmissionsbereich hin überprüft werden.

Betrachtet man die Perkolation der halb- und metallisch leitenden CNTs getrennt,

so werden in dichteren Filmen beide Arten der CNT-Netzwerke unabhängig voneinander vorliegen. Da aber im Vergleich zu den halbleitenden CNTs die Ladungsträgerdichte der metallisch leitenden CNTs auch bei RT sehr viel höher ist, ist auch die Leitfähigkeit des 'metallischen Netzwerkes' wesentlich höher als die des halbleitenden Netzwerkes. In dichteren Netzwerken wird also der elektrische Transport bei RT vor allem von den metallisch leitenden CNTs bestimmt und man kann sie näherungsweise als dünne metallische Filme betrachten. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, einen Zusammenhang zwischen der Transmission und den elektrischen Eigenschaften in CNT-Netzwerken über die Fresnel-Formeln finden. Diese lassen sich aus den Maxwell-Gleichungen ableiten, welche die Wechselwirkung elektromagnetischer Wellen mit Materie ausdrücken und z.B. Reflexion, Polarisation, Interferenz und Absorption bzw. Transmission an Grenzflächen beschreiben.²¹⁶

Es lässt sich nun zeigen, dass sich mit Hilfe der Fresnel-Formeln die Transmission T in dünnen metallischen Filmen und damit also auch in CNT-Netzwerken, als Funktion der Leitfähigkeit σ über

$$T = \left[1 + \frac{2\pi}{c} \sigma_{ac} d \right] = \left[1 + \frac{2\pi \cdot \sigma_{ac}}{c \cdot R_{CNT} \cdot \sigma_{dc}} \right] \quad (5.9)$$

annähern lässt, wobei c die Lichtgeschwindigkeit (im cgs-System), σ_{ac} und σ_{dc} die optische bzw. die Gleichstromleitfähigkeit und R_{CNT} der Widerstand der CNT-Netzwerke ist.⁵⁹ Dabei wurde mit einer Wellenlänge des Lichtes von 550 nm gemessen (was einer Frequenz von $\sigma_{ac} = 5,5 \cdot 10^{14}$ Hz entspricht). Unter der weiteren Voraussetzung, dass das Verhältnis der optischen Leitfähigkeit σ_{ac} zur Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} unabhängig von der Dichte der CNT-Netzwerke ist, lässt sich Gl. 5.9 an die experimentell ermittelten Werte anpassen. Abb. 5.15 auf der nächsten Seite zeigt, dass für die gegebenen CNT-Netzwerke die beste Anpassung mit $\sigma_{ac}/\sigma_{dc} = 1,5$ gefunden wurde.

Der ermittelte Wert für σ_{ac}/σ_{dc} liegt in guter Übereinstimmung mit anderen bisher experimentell ermittelten Werten, die zwischen $\sigma_{ac}/\sigma_{cd} = 1^{27}$ bzw. $\sigma_{ac}/\sigma_{cd} = 3^{217}$ liegen.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass man zur Beschreibung der Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes von der Dichte der CNTs (gemessen durch die Transparenz) zwei Extremfälle bzgl. der CNT-Dichte heranziehen kann.

- Zum einen lässt sich die Perkolations-theorie anwenden, die streng genommen nur für sehr dünne Netzwerke nahe der Perkolationsdichte gilt.
- Zum anderen können auch die Fresnel-Formeln herangezogen werden, die allgemein zur Beschreibung dünner metallisch leitender Schichten angewendet werden, was in diesem Fall einem dichten CNT Netzwerk entspricht.

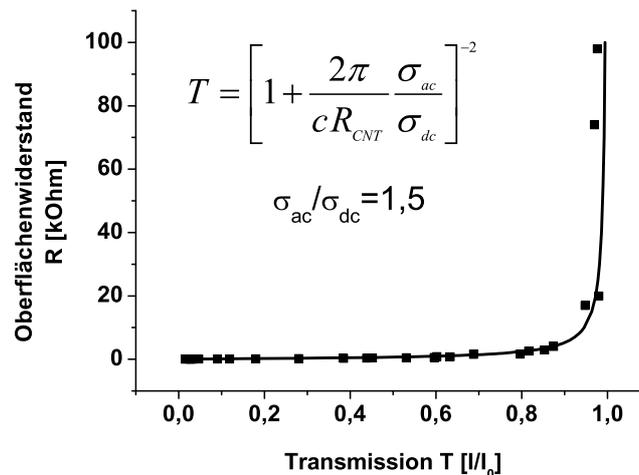


Abbildung 5.15: Darstellung der Abhängigkeit des Oberflächenwiderstandes R dünner CNT–Netzwerke von ihrer Transmission T durch Gl. 5.9.

Es konnte aber erstmalig demonstriert werden, dass beide Näherungen über den gesamten Transmissionsbereich anwendbar sind. Damit stehen nun prinzipiell zwei Gleichungen zur quantitativen Beschreibung des Oberflächenwiderstandes zur Verfügung.

5.2.2 Temperaturabhängiger elektrischer Transport

Die Messung der temperaturabhängigen Leitfähigkeit bzw. des Widerstandes von CNT–Netzwerken ist bereits früher Gegenstand einiger Untersuchungen gewesen. Allerdings wurden bisher verschiedene Modelle zur Beschreibung herangezogen, sodass noch immer eine gewisse Unklarheit über den Leitfähigkeitsmechanismus herrscht. Der Grund dafür könnte darin liegen dass für diese Messungen aus experimenteller Notwendigkeit relativ kleine Proben verwendet werden müssen (im Bereich von $2\text{--}3 \text{ mm}^2$), sodass Inhomogenitäten innerhalb des Netzwerkes nur unzureichend ausgemittelt werden können. Die Folge ist, dass an Proben unterschiedlicher Dichte gemessen wird, ohne diesen Umstand näher zu berücksichtigen. Daher sollte im folgenden erstmalig versucht werden, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mit der Dichte der CNT–Netzwerke zu korrelieren.

Dazu wurden Netzwerke unterschiedlicher Dichte in einer 4–Punkt–Messung im Bereich zwischen 4 und 290 Kelvin gemessen. Dazu wurden zunächst CNT–Netzwerke unterschiedlicher Dichte auf Glas–Substrate aufgesprüht, auf welche dann Goldstreifen als Kontakte aufgedampft wurden. Die Kontaktierung nach außen erfolgte über einen speziellen Träger, der in flüssiges Helium getaucht wurde, wobei die Temperatur über die Eintauchtiefe kontrolliert werden konnte (Abb. 5.16).

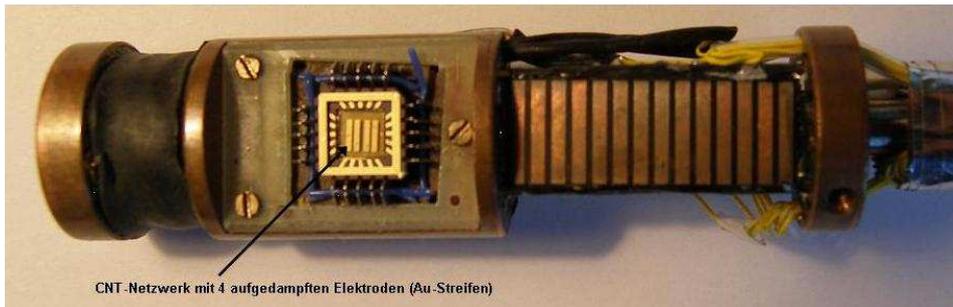


Abbildung 5.16: Halterung zur Kontaktierung der Probe im Rahmen von temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen.

Die erhaltenen Messkurven wurden anschließend mit den verschiedenen Modellen für temperaturabhängige Leitfähigkeiten heterogener Systeme verglichen (Kap. 3.3). Dabei zeigte sich, dass sich alle Messkurven am besten durch das Modell der quasi 1-dimensionalen Leitfähigkeit zwischen Tunnelbarrieren beschreiben lässt (siehe auch Gl. 3.10 (Seite 41)).

$$\sigma(T) = \Phi_{1D} \exp \left[-\frac{T_P}{T} \right] + \sigma_0 \exp \left[-\frac{T_L}{T_F + T} \right] \quad (5.10)$$

Abbildung 5.17 zeigt die ermittelten Messpunkte (schwarz) für drei CNT-Netzwerke unterschiedlicher Dichte und die jeweils gefitteten Kurven (rot) nach Gl. 5.10. Rechts daneben eine Ausschnittsvergrößerung, um das Verhalten bei tiefen Temperaturen besser beurteilen zu können. Die Messpunkte wurden dabei auf den Wert bei T= 300 K normiert.

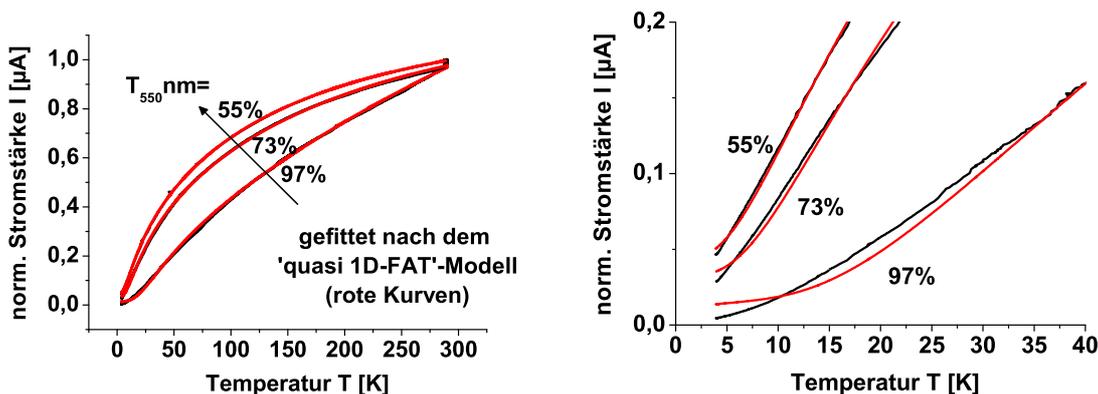


Abbildung 5.17: Normierte temperaturabhängige Leitfähigkeit für CNT-Netzwerke unterschiedlicher Dichte (ausgedrückt durch die Transparenz bei 550 nm) und die jeweils gefitteten Kurven nach Gl. 5.10 /rechts: über den gesamten T-Bereich, links Ausschnittsvergrößerung für den tiefen T-Bereich)

Die Schwächen des 1D FAT-Modells offenbaren sich bei sehr tiefen Temperaturen. Hier zeigt sich, daß mit abnehmender Dichte der CNT-Netzwerke die Abweichungen größer werden. Ursache dafür ist die zunehmende Beteiligung der halbleitenden CNTs am elektrischen Transport. Die zahlenmäßig weniger vorhanden metallisch leitenden CNTs können ab einer bestimmten CNT-Dichte keine eigenen perkolierenden Netzwerke mehr ausbilden, sodass dann der elektrische Transport auch über die halbleitenden CNTs erfolgt. Das angewendete 1D-FAT-Modell setzt aber metallisch leitende Bereiche voraus und berücksichtigt keine halbleitenden CNTs. Das macht sich besonders bei tiefen Temperaturen bemerkbar, wenn die Leitfähigkeit der halbleitenden CNTs verschwindet. Erst bei dichteren CNT-Netzwerken gelingt die Beschreibung durch das 1D-FAT-Modell besser, da nun alle metallischen CNTs perkolieren können. Aufgrund ihrer höheren Ladungsträgerdichte dominieren sie nun den elektrischen Transport und der Beitrag der halbleitenden CNTs wird näherungsweise vernachlässigbar.

Die Parameter T_P , T_L und T_F lassen sich zur weiteren Charakterisierung der Proben heranziehen (Kap.3.3), die hier noch einmal kurz wiederholt werden:

- T_P gibt die Energie $k_B \cdot T_m$ an, ab welcher die Streuung der Ladungsträger an Phononen relevant wird.
- T_L gibt die Temperatur an, unterhalb welcher die Leitfähigkeit durch Tunnelprozesse dominiert und die intrinsische Leitfähigkeit der CNTs keine Rolle mehr spielt.
- T_L/T_F gibt an, wie stark sich die metallische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen ändert und ist quasi ein Maß für den metallischen Charakter der Probe.

Für die betrachteten Netzwerke (charakterisiert über die Transparenz bei 550 nm) ergeben sich aus Gl. 5.10 folgende Werte:

T [%]	T_P [K]	$k_B \cdot T_P$ [meV]	T_L [K]	$k_B \cdot T_L$ [meV]	T_F [K]	T_F/T_0
90	64	5,5	591	51	112	0,19
80	27	2,3	187	16	52	0,28
70	22	1,9	129	11	39	0,31

Tabelle 5.3: Parameter zum Fitten der temperaturabhängigen Leitfähigkeit von CNT-Netzwerken unterschiedlicher Dichte nach Gl. 5.10.

Man erkennt, dass mit zunehmender Dichte der CNT-Netzwerke

- T_P abnimmt, was auf eine steigende Zahl von Streuzentren durch sich berührende CNTs hindeutet und
- T_L abnimmt, was auf eine sich verringernde Dominanz von Tunnelprozessen hinweist. Die intrinsischen elektrischen Transporteigenschaften der CNTs werden zunehmend wichtig.

– T_F/T_L größer wird, was auf einen zunehmend metallischen Charakter hindeutet und die Perkolation durch metallisch leitende CNTs in dichteren Netzwerken widerspiegelt.

Nähert man die Kontaktfläche der Tunnelbarriere A_T mit dem mittleren Querschnitt der CNTs an (ermittelt aus Ramanmessungen, siehe Kap. 5.1.1), so lässt sich nach Gl. 3.8 (Seite 39) die Tunnelhöhe H_T und die Tunnelbreite L_T abschätzen. G.T. Kim et al. haben durch vergleichbare T-abhängige Leitfähigkeitsmessungen²¹⁸ die mittlere Tunnelweite zu $W_T \approx 3,5$ nm und die mittlere Tunnelhöhe zu $H_T \approx 0,1$ eV bestimmen können.

Zusammenfassend konnte erstmalig die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit an CNT-Netzwerken unterschiedlicher Dichte untersucht werden. Dabei konnten keine Unterschiede zwischen den unterschiedlich dichten CNT-Netzwerken bzgl. des Leitfähigkeitsmechanismus festgestellt werden. Alle Netzwerke lassen sich am besten durch das 1D-FAT-Modell beschreiben. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmender Dichte der CNT-Netzwerke die Bedeutung der (Tunnel-)Kontakte für den elektrischen Transport abnimmt, während die intrinsischen Materialeigenschaften eine zunehmend größere Rolle spielen. Demnach wird in sehr dünnen Netzwerken die Leitfähigkeit auch bei RT durch Tunnelprozesse dominiert, während sehr dichte Netzwerke näherungsweise als metallisch betrachtet werden können. Das stimmt auch mit der beobachteten quasi-metallischen Leitfähigkeit von SWCNT-Bündeln überein, die man durchaus als dichte Netzwerke bezeichnen kann.

6 Anwendungen

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der CNTs, gepaart mit einer sehr anschaulichen Struktur haben schnell die Phantasie von Wissenschaftlern und Ingenieuren angeregt. Das große Potential der CNTs liegt vor allem darin, dass sie für viele völlig unterschiedliche Technologien diskutiert werden. So wurden bereits Nanotransistoren, kalte Elektronenquellen für Flachbildschirme, Rasterspitzen für die Mikroskopie, Aktuatoren, chemische und mechanische Sensoren, tragbare Röntgendetektoren oder nanoverstärkte Verbundwerkstoffe mit elektrischen Eigenschaften realisiert. Für manche Anwendungen gibt es bereits marktfertige Prototypen, viele andere aber werden das Labor nie verlassen, da die Durchsetzung interessanter Ideen nur durch eine deutlich Verbesserung bestehender Produkte erreicht werden kann, sowohl in ihrer Leistungsfähigkeit als auch bei den Kosten. Auch wenn sich die anfängliche Euphorie um die CNTs mittlerweile etwas gelegt hat,²¹⁹ entstehen auch weiterhin immer wieder neue Ideen. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden Beispiele für neue Anwendungen von CNT-Netzwerken vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind und in dieser Form noch nicht bekannt waren.

6.1 Einfache CNT-Netzwerke: Transparente Elektroden

6.1.1 Motivation

Die Anwendung von CNT-Netzwerken als transparente und leitfähige Schichten wurde bisher nur als vage Idee diskutiert. Konkrete Untersuchungen und Vergleiche mit bekannten Materialien zur Einschätzung einer möglichen Anwendbarkeit wurden dagegen bislang noch nicht durchgeführt. Dieser Gedanke soll nun erstmalig im folgenden Kapitel näher erörtert werden.

Transparente und leitfähige Schichten sind aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten weit verbreitet. Einige typische Beispiele sind etwa

- Solarzellen
- Drucksensoren (engl.: *touchscreens*)
- Gas-Sensoren

- Hitzeschilde ('smart windows')
- Flachbildschirme
- Elektrochromatische Displays
- Elektrostatische Abschirmungen

Grundsätzlich stellen auch dünne metallische Filme transparente Elektroden dar, aber ihr hohes Reflexionsvermögen schränkt den Anwendungsbereich stark ein. Daher werden vor allem dotierte Oxide von In, Zn, Sn, oder Cd verwendet. Die relativ große Bandlücke dieser Materialien ($\Delta E_g > 3\text{eV}$) führt zu einer guten Transparenz im sichtbaren Bereich. Das Standard-Material für transparente Elektroden ist dabei Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO), welches etwa zu 90% aus In_2O_3 und 10% SnO_2 besteht. Die Motivation, ITO durch anderes Material (z.Bsp. CNT-Netzwerke) zu ersetzen, begründet sich auf zwei grundsätzliche Nachteile:

1. ITO ist relativ spröde.

Die zunehmende Bedeutung der sog. Plastik-Elektronik erfordert auch im Bereich der Bildschirmtechnik zunehmend flexible, transparente und leitfähige Beschichtungen, die nicht nur leicht und billig, sondern auch höheren mechanischen Belastungen ausgesetzt sind. ITO ist aber ein recht sprödes Material, welches höheren Anforderungen an Flexibilität kaum gerecht werden kann. CNTs haben sich als ein äußerst robustes Material erwiesen.^{220–222} Einzelne CNTs tolerieren nicht nur Biege- oder Knick-Belastungen, sondern sogar eine gewisse Konzentration an strukturellen Defekten, ohne eine signifikante Verringerung ihrer Leitfähigkeit zu zeigen (Kap.5.1.1).^{82, 223, 224} Auch makroskopische CNT-Netzwerke bewahren ihre Leitfähigkeit unter Biegebelastungen,²²⁵ da ihre Leitfähigkeit vor allem von den Kontakten zwischen den CNTs dominiert wird, deren Widerstände sich unter mechanischen Beanspruchungen wenig ändern. Die Leitfähigkeit eines CNT-Netzwerkes bleibt also selbst bei starker Deformation weitgehend erhalten. In Abb. 6.1 auf der nächsten Seite wird diese Eigenschaft anschaulich demonstriert.²²⁶

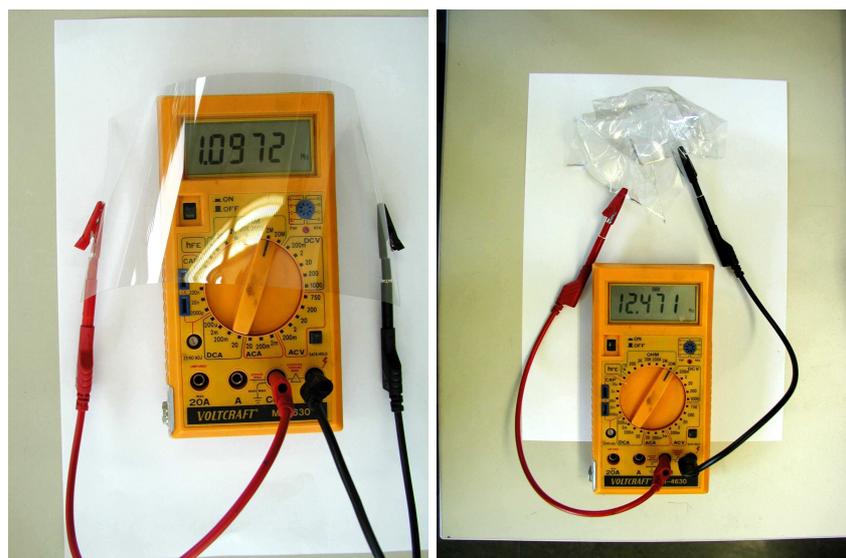


Abbildung 6.1: Overhead-Folien, die mit SWCNTs beschichtet wurden. Die Anzeige des Multimeters ($1\text{M}\Omega$ bzw. $12\text{M}\Omega$) dient lediglich zur Demonstration der Leitfähigkeit. Die korrekten Werte wurden in einer 4-Punkt-Messung ermittelt.

Die linke Abbildung zeigt eine Folie aus Polyethylenterephthalat (Overheadfolie), deren Leitfähigkeit (bei 97 % Transmission) auf eine CNT Beschichtung zurückzuführen ist (das Multimeter dient hier lediglich zur Demonstration einer vorhandenen Leitfähigkeit, exakte Messungen erfolgten mit der 4-Punkt-Methode). Auch nach Biegen, ständiger Bewegung und heftigem Zerknüllen der Folie bleibt die Leitfähigkeit erhalten. 4-Punkt Messungen ergaben, dass der Widerstand nach dieser heftigen Behandlung leicht von $20\text{ k}\Omega$ auf $70\text{ k}\Omega$ anstieg, was vermutlich auf abgeriebenes CNT-Material und die vielen Knicke und Falten in der Folie zurückzuführen ist. Entscheidend ist aber, dass die Leitfähigkeit selbst nach dieser harten Beanspruchung bestehen bleibt. Die herausragenden mechanischen Eigenschaften (Flexibilität, Zugfestigkeit) der CNTs können also hier sehr gut ausgenutzt werden. Zinn dotiertes Indium Oxid (ITO), das Standard-Material für transparente Elektroden, ist sehr viel brüchiger und würde einen solchen Test kaum überstehen. Zwar sind bereits flexible ITO-Beschichtungen auf Polymerem realisiert worden,^{227,228} deren Flexibilität ist aber verglichen mit diesen Proben stark eingeschränkt.²²⁹

2. ITO wird zunehmend teurer.

Der Hauptbestandteil im ITO ist neben Sauerstoff das Element Indium. Indium wird als Nebenprodukt bei der Blei- und Zinkförderung gewonnen und vor allem zur Herstellung von ITO benötigt²³⁰ (Abb. 6.2 links). Allerdings ist mittlerweile die Nachfrage nach Indium weit größer als das Angebot und die Preise sind so hoch, wie seit dem zweiten Weltkrieg nicht mehr, als Indium militärisch genutzt wurde (Abb. 6.2 mitte).²³¹ Ein Umstieg auf andere Metalle lohnt sich für die Hersteller wegen des

geringen Anteils an den Gesamtkosten nicht. Prinzipiell lohnt sich ein Recycling ab einem Preis von etwa 100 \$/kg,²³¹ aber da der Indiumanteil in elektronischen Geräten insgesamt relativ gering ist, wird der Aufwand noch gescheut (tausende Tonnen von Altgeräten müssten gesammelt und aufbereitet werden). Die wirtschaftliche Bedeutung der Suche nach Alternativen wird deutlich, wenn man an den stark wachsenden Markt an Flachbildschirmen denkt. Weltweit wächst dieser Markt zurzeit um 20% jährlich und der Gesamtumsatz beläuft sich derzeit auf etwa 50 Billionen Dollar (Abb. 6.2 rechts).^{232, 233}

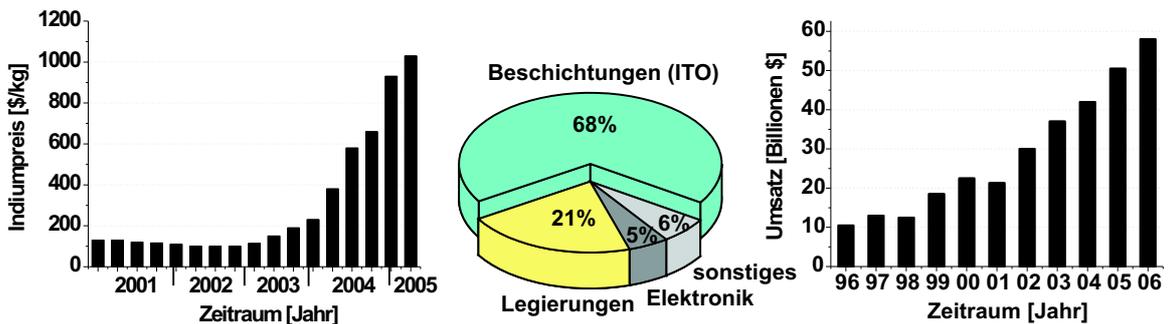


Abbildung 6.2: Verwendung und Preisentwicklung für Indium sowie die Umsatzentwicklung für Flachbildschirme.

Neben rein praktischen Interessen wirken also auch die Kosten motivierend auf die Suche nach einem Ersatz für ITO. Die leicht herstellbaren CNT-Netzwerke könnten dabei eine interessante Alternative darstellen.

6.1.2 Vergleich mit ITO bzgl. Transparenz und Leitfähigkeit

a) Transparenz

ITO wird vor allem aufgrund seiner Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich eingesetzt. Der Vergleich mit CNT-Netzwerken beschränkt sich daher auf diesen Bereich. In Abb. 6.3 werden die Transmissionsspektren von ITO mit denen von CNT-Netzwerken auf Quarzglas, mit jeweils unterschiedlichen Schichtdicken, verglichen.

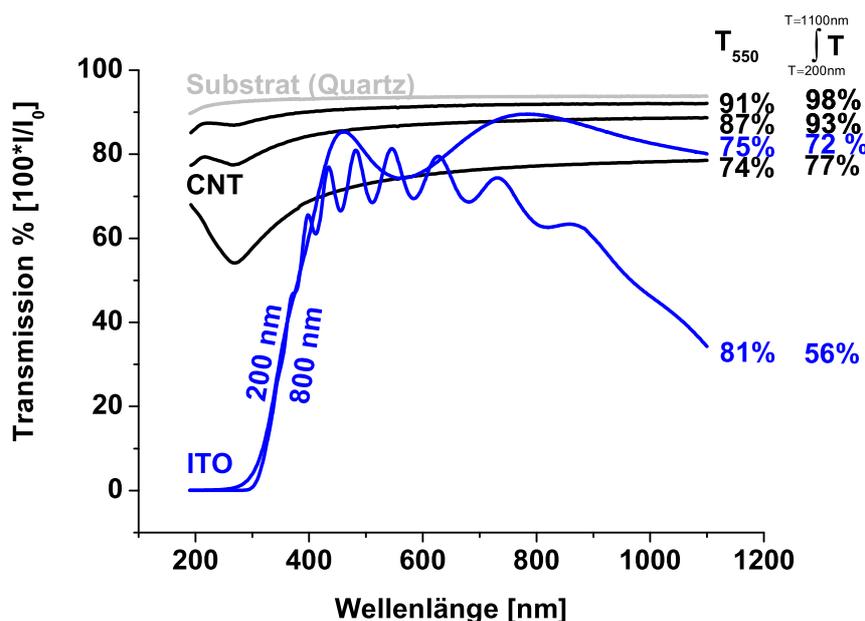


Abbildung 6.3: Transmissionsspektren von ITO (blau) und CNT-Netzwerken (schwarz).

Aufgrund des optischen Fensters für ITO lässt sich das Spektrum in drei Bereiche einteilen:

1. Im UV-Bereich, etwa ab einer Wellenlänge $\lambda < 350\text{nm}$, reicht die Energie der Photonen $E = h\nu$ aus, um Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband anzuregen. Das macht sich als sog. Bandkante²³⁴ im kurzwelligen Bereich des Spektrums bemerkbar und die Transmission geht gegen Null. In undotierten stöchiometrischen Kristallen entspricht diese Energie der Bandlücke ΔE_g .²³⁵ In CNT-Netzwerken hingegen wird die optische Transparenz durch die stark zunehmende Absorption der π -Plasmonen begrenzt, deren Plasmafrequenz bei etwa 248 nm ($\sim 5\text{ eV}$) liegt. Allerdings ist die Intensität dieser Bande von der Schichtdicke des Netzwerkes abhängig und geht nicht zwangsläufig gegen Null. Damit kann, im Gegensatz zum ITO, eine gewisse Transparenz auch im fernen UV-Bereich gewährleistet werden.

2. Für Photonenenergien $E < \Delta E_g$ steigt die Transmission für ITO stark an und bleibt für den sichtbaren Wellenlängenbereich näherungsweise konstant. In diesem Bereich lassen sich oft typische Interferenzmuster beobachten, die aus den Reflexionen des Lichtes an den Grenzschichten resultieren. Aus dem Abstand a der Minima lässt sich prinzipiell die Schichtdicke d bestimmen ($a = \lambda/2d$). Die Transmission wird allgemein durch verschiedene Faktoren limitiert:

- Reflexionsverluste an den Grenzschichten, die zwischen 2 und 11% liegen.²³⁶
- Absorption durch freie Ladungsträger, deren Verluste bei etwa 1–2% liegen.²³⁷

– Absorption durch andere Oxide (z.B. SnO), Unreinheiten oder sonstige Defekte.

In CNT-Netzwerken führt die Vielzahl unterschiedlicher Strukturen der CNTs zu gemittelten optischen Eigenschaften, die in einer breiten gleichförmigen Absorption (bzw. Transmission) ohne ausgeprägte Banden resultiert. Für die offene Netzwerkstruktur kann aufgrund der raueren Oberfläche ein höherer Reflexionsverlust erwartet werden. Andererseits werden Interferenzen minimiert und noch freie (unbeschichtete) Bereiche der Oberfläche ermöglichen sogar eine ungehinderte Transmission des Lichtes. In sehr dünnen Netzwerken dominieren also in erster Näherung die optischen Eigenschaften des Substrates.

3. Im NIR-Bereich gewinnt die Absorption durch Plasmonen im ITO zunehmend an Bedeutung. Der Übergang von transparenten zum zunehmend stärker absorbierenden langwelligen Bereich wird allgemein als Plasmakante bezeichnet,²³⁴ welche einem Maximum, der Plasmafrequenz, zustrebt. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration bzw. mit zunehmender Leitfähigkeit fällt diese Plasmakante steiler ab und verschiebt sich zum sichtbaren Bereich hin. In Abb. 6.3 wird das an den zwei verschiedenen Schichtdicken (bzw. Leitfähigkeiten) für ITO deutlich. In CNT-Netzwerken hingegen liegt die Plasmafrequenz im UV-Bereich²⁶ und die Absorption nimmt im NIR-Bereich tendenziell ab (Kap. 5.1.2). Hier sind prinzipiell Übergänge zwischen den vHS zu erwarten, deren Intensität im Vergleich zur Gesamtabsorption aber eher gering ist und daher keine entscheidende Beeinträchtigung der allgemeinen Transmission in diesem Bereich darstellt.

Allgemein zeigt der Vergleich, dass die Wellenlängenabhängigkeit der Transparenz im sichtbaren Bereich für CNT-Netzwerke deutlich geringer ist als für ITO und prinzipiell ein deutlich breiteres optisches Fenster zur Verfügung stellen. Damit stellen CNT-Netzwerke unter optischen Gesichtspunkten durchaus eine Alternative für ITO für alle Anwendungen dar, in denen keine geschlossenen Schichten benötigt werden.

b) Leitfähigkeit

In CNT-Netzwerken wie auch in ITO ist die Leitfähigkeit von der CNT-Dichte bzw. der Schichtdicke abhängig. Für einen direkten Vergleich beider Materialien müssen also die Leitfähigkeiten bei gleicher Transmission berücksichtigt werden. Abb. 6.4 zeigt einen solchen Vergleich für verschiedenes CNT-Material. Die linken Kurven (bezeichnet mit A, B, C) gehören dabei zu MWCNTs aus CVD-Verfahren, während die rechten zu SWCNTs aus Laserablationsprozessen (bezeichnet mit Laser I und II) und CVD-Verfahren (HiPco²¹¹) stammen.

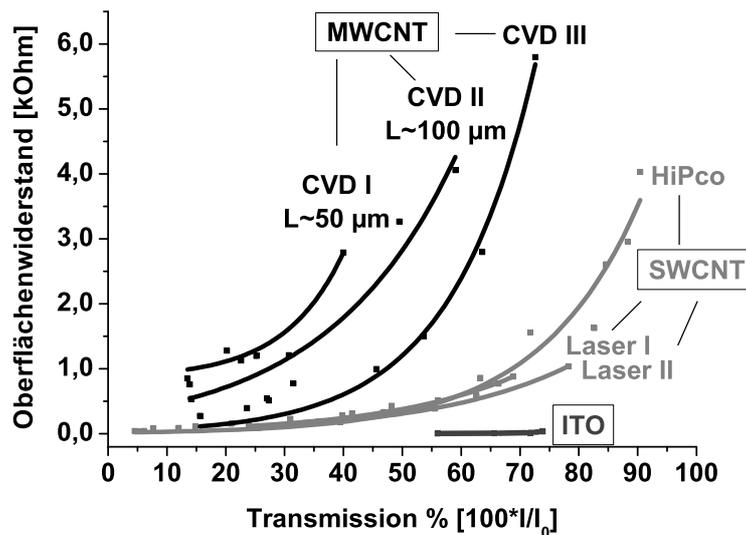


Abbildung 6.4: Vergleich verschiedener CNT-Materialien und ITO bzgl. Transmission und Oberflächenwiderstand.

Allgemein gilt, dass, je weiter rechts die Messkurve verläuft, desto geringer ist der elektrische Widerstand des entsprechenden Materials bei einer gegebenen Transmission. Im einzelnen lassen sich aus dieser Darstellung die folgenden drei Aussagen ableiten:

- Bei gleicher Transmission leiten SWCNTs besser als MWCNTs. Der 10– bis 50–fache höhere Durchmesser der MWCNT absorbiert offenbar mehr Licht, ohne aber dabei die Leitfähigkeit entscheidend zu verbessern.
- Längere CNTs bilden Netzwerke mit höherer Leitfähigkeit als kürzere CNTs. Die beiden linken Kurven in Abb. 6.4 gehören zu Netzwerken aus MWCNTs mit jeweils definierter Länge⁴¹ ($50\mu\text{m}$ und $100\mu\text{m}$). Demnach nimmt mit zunehmender Länge der Widerstand ab. Ursache dafür ist, dass die Leitfähigkeit der Netzwerke durch die relativ hohen Kontaktwiderstände zwischen den Röhrcchen limitiert wird. Je länger die Röhrcchen sind, desto weniger Kontaktwiderstände gibt es für eine gegebene Systemlänge und der elektrische Widerstand sinkt.
- Die Leitfähigkeit von ITO wird bisher nicht erreicht. CNT-Netzwerke haben eine um etwa 2 Größenordnungen geringere Leitfähigkeit als ITO. Bei einer Transparenz von 90 % beispielsweise beträgt der typische Oberflächenwiderstand der SWCNT-Netzwerke etwa $1\text{ k}\Omega$, der entsprechende Wert für ITO liegt hingegen bei etwa $10\ \Omega$.

Der Vergleich der verschiedenen CNT-Materialien lassen die Prognose zu, dass mit verbessertem CNT-Material (idealerweise also SWCNTs mit maximaler Länge bzw. minimaler Zahl an Kontakten) die Leitfähigkeit von ITO prinzipiell erreicht werden kann. Bestehendes Material bzw. die eingesetzten Verfahren zur Prozessierung der CNTs limitieren aber noch zurzeit die maximal erreichbare Leitfähigkeit bei gegebener Transparenz.

6.1.3 Potentielle Anwendungen als transparente Elektrode

In vielen Anwendungen jedoch wird die hohe Leitfähigkeit des ITO eigentlich gar nicht benötigt. In Abb. 6.5 sind einige typische Anwendungen für ITO gegen den jeweiligen erforderlichen Mindest-Widerstand aufgetragen und mit dem typischen Wert für CNT-Netzwerke bei $T = 90\%$ verglichen.

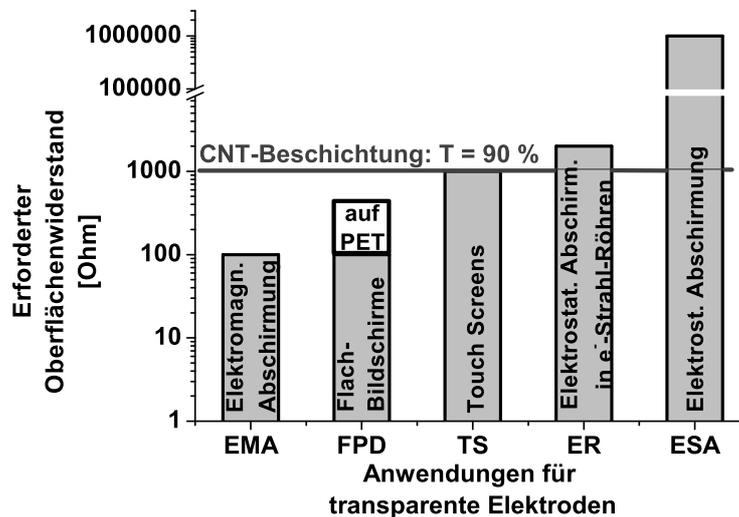


Abbildung 6.5: Erforderter Oberflächen-Widerstand für verschiedene Anwendungen transparenter Elektroden.

Es zeigt sich, dass die Eigenschaften der CNT-Netzwerke bereits heute die Anforderungen in einigen Anwendungen erfüllen könnten. Insbesondere für elektrostatische Abschirmungen (ESA) stellen diese sehr einfach herzustellenden Netzwerke eine interessante Alternative zu herkömmlichen Material (Ruß, Fasern) dar. Der erforderliche Mindestwiderstand von $1\text{M}\Omega$ kann auch bei hoher Transparenz leicht erreicht werden.²³⁸ Auch für die erhöhten Anforderungen zur Abschirmung in Elektronenstrahlröhren²³⁹ (ER) oder die Verwendung in berührungsempfindlichen Bildschirmen²⁴⁰ (Touch Screens) bieten sich CNT-Netzwerke an. Selbst Anwendungen im Bereich der Flachbildschirme (engl.: *flat panel displays*, FDP) und organischen LEDs er-

scheinen im Bereich des Möglichen, insbesondere wenn Polymere als Substrate (z.B. *Polyethylenterephthalat*, PET) zum Einsatz kommen.²³⁹ Einzig für die Abschirmung elektromagnetischer Wellen (der Wert bezieht sich auf den typischen Frequenzbereich von 10 kHz – 1 MHz)²⁴¹ sind transparente Netzwerke grundsätzlich ungeeignet, was abschließend kurz erläutert werden soll. Die Schirmdämpfung oder Abschirmeffektivität SE gibt das Verhältnis der Feldstärke vor (E_1) und hinter (E_2) dem Schirm an ($SE = E_1/E_2$) und wird üblicherweise in Dezibel (dB) angegeben und im logarithmischen Maßstab dargestellt [$SE = 20 \cdot \log(E_1/E_2)$]. Anwendungstechnisch werden Abschirmwerte von 30 bis 40 dB als ausreichend bis gut angesehen, was einer Abschwächung von 99 % entspricht.²³⁸ Für dünne und stark absorbierende Schichten, deren Schichtdicke d gegenüber der Wellenlänge λ klein ist ($d \ll \lambda/2\pi$), lässt sich bei Annahme eines frequenzunabhängigen spezifischen Widerstandes ($R_{DC}=R_\nu$) die Abschirmeffektivität SE durch

$$SE = 20 \cdot \log \left[1 + \frac{Z_0}{2 \cdot R/d} \right] \quad (6.1)$$

annähern, wobei $Z_0 = 377 \Omega$ der Wellenwiderstand des freien Raumes ist.²³⁸ Danach hängt die Dämpfungseigenschaft sowohl vom spezifischen Widerstand R als auch von der Schichtdicke d des dämpfenden Materials ab. In Abb. 6.6 sind diese Abhängigkeiten nach Gl. 6.1 dargestellt, wobei entweder eine Schichtdicke von 0,1 cm (Abb. 6.6, links) oder ein spezifischer Widerstand von $1 \Omega \cdot \text{cm}$ (Abb. 6.6, rechts) angenommen wurde, was im Fall von CNTs jeweils einem dicken undurchlässigen Netzwerk (sog. Bucky Paper) entspricht.

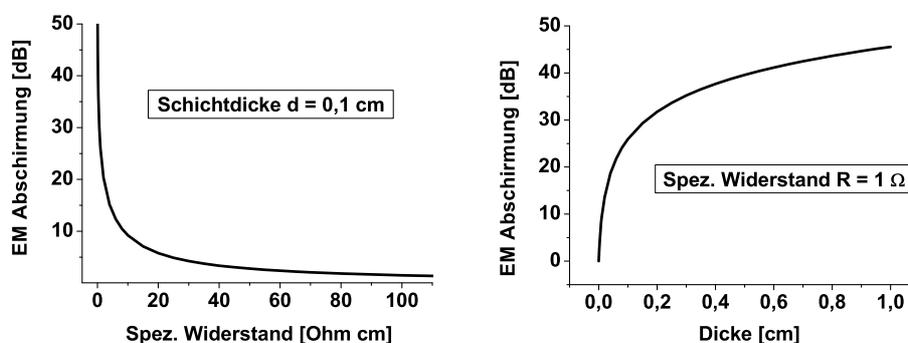


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der elektromagnetischen Abschirmeffektivität des dämpfenden Materials vom spez. Widerstand (links) und der Schichtdicke (rechts) nach Gl. 6.1

Die Auftragungen in Abb. 6.6 zeigen, dass die erforderlichen Schirmeffektivitäten von 30–40 dB einen spez. Widerstand von höchstens $0,2 \Omega \cdot \text{cm}$ (bei einer angenommenen Schichtdicke von 0,1 cm) bzw. eine Schichtdicke von 0,5 cm (bei einem spez. Widerstand von 1Ω) verlangen. Diese abgeschätzten Werte können aber (nach dem

derzeitigen Stand) von dünnen CNT-Netzwerken bei weitem nicht erreicht werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass erstmals eine quantitative Abschätzung vorgenommen werden konnte, anhand der sich die Anwendbarkeit dünner CNT-Netzwerke als transparente Schichten einschätzen lässt. Im Vergleich mit ITO lassen sich vor allem die hohe Flexibilität und die einfache Herstellung als entscheidende Vorteile festhalten, während die Leitfähigkeit noch zu verbessern ist.

6.2 Gestapelte CNT-Netzwerke: Transparente flexible Transistoren

Die Anwendbarkeit dünner CNT-Netzwerke als Transistoren konnte bereits 2003 erfolgreich demonstriert werden.²⁹ Allerdings fand bisher lediglich dotiertes Silizium als Substrat Verwendung. Dadurch gingen die technologisch interessanten Eigenschaften der CNT-Netzwerke wie etwa Transparenz und Flexibilität verloren und konnten nicht mit den Transistoreigenschaften kombiniert werden. Im folgenden Kapitel wird nun erstmalig ein transparenter und flexibler Transistor auf Basis dünner CNT-Netzwerke vorgestellt.

6.2.1 Prinzip des Feldeffekttransistoren

In der elektronischen Schaltung eines Feldeffekt-Transistors wird die Leitfähigkeit in einem Halbleiter (als Leitungskanal) mit Hilfe eines elektrischen Feldes moduliert. Dieses elektrische Feld wird über eine dritte Elektrode (engl.: *gate*) gesteuert, die von dem Leitungskanal elektrisch isoliert ist. In der Praxis kann so der Strom I_{SD} , der über zwei Elektroden (Quelle und Senke, engl.: *source*, *drain*) zugeführt wird, um viele Größenordnungen variiert werden. Das Verhältnis der maximalen zur minimalen Stromstärke wird als Schaltverhältnis bezeichnet (engl.: *on/off ratio*), welches aus den Transferkennlinien (I_{SD}/V_G) bestimmt werden kann. Zur Interpretation des Transistorverhaltens kann man in einem vereinfachten Bild von Tunnelkontakten zwischen Elektroden und Probe ausgehen, über die sich die Fermienergien entsprechend ihrer Austrittsarbeit angleichen. Unter dem Einfluss der Gate-Spannung V_g verschieben sich nun die energetischen Niveaus der Bänder der CNT relativ zum Fermienergielevel der Elektroden.^{242,243} Dabei bestimmt die Dotierung der halbleitenden CNTs darüber, bei welcher Gate-Spannung ein Strom fließt.

In undotierten Halbleitern liegt das Fermienergielevel exakt in der Mitte der Bandlücke. Für geringe energetische Verschiebungen der Energieniveaus der Bänder fließt somit kein Strom. Erst für größere Gate-Spannungen wird Stromfluß möglich, soweit das Dielektrikum zwischen Gate-Elektrode und Leitungskanal nicht durchschlägt. Dabei ist die erforderliche negative oder positive Gate-Spannung betragsmäßig gleich.

6.2 Gestapelte CNT-Netzwerke: Transparente flexible Transistoren

In dotierten Halbleitern hingegen liegt das Fermi-niveau entweder nahe des Leitungsbandes (n-dotiert) oder nahe des Valenzbandes (p-dotiert). Diese Asymmetrie führt z.B. im Fall von p-dotierten Halbleitern dazu, dass ein Strom entweder bereits bei kleinen negativen Gate-Spannungen fließt, oder erst bei hohen positiven (bei n-Dotierung sind die Vorzeichen umgekehrt). Bei nicht all zu großen Änderungen der Gate-Spannung in negative und positive Richtung (engl.: *gate sweep*) wird also je nach Vorzeichen ein Stromfluß entweder nur über n-dotierte oder nur über p-dotierte CNTs möglich. Bei Vorliegen nur einer Art der Dotierung lassen sich daher aus den Transferkennlinien Aussagen über die Art der Dotierung machen. Abb. 6.7 zeigt vereinfachte Schemata für das Verhalten einer p- bzw. n-dotierten halbleitenden CNT als Leitungskanal in einer FE-Transistorkonfiguration.

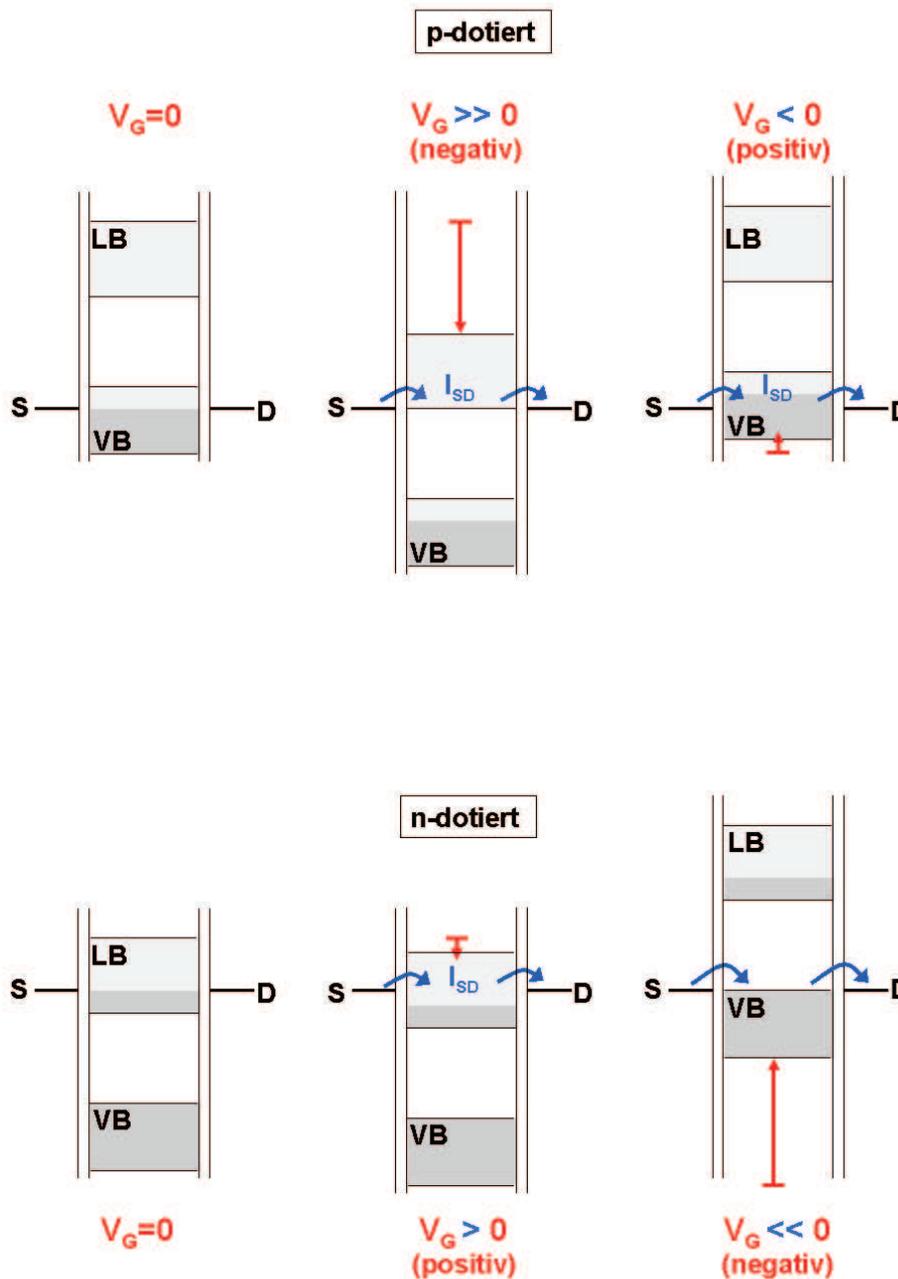


Abbildung 6.7: Vereinfachtes Schema des Feldeffekttransistorverhaltens eines p-dotierten (obere Abb.) und eine n-dotierten (untere Abb.) Halbleiters. Die Höhe der Gate-Spannung ist qualitativ durch rote Pfeile angedeutet. Bei p-Dotierung fließt ein Strom (angedeutet durch blaue Pfeile) für kleine negative (oben rechts) oder große positive Gate-Spannungen (mittleres Schema). Bei n-Dotierung sind große negative oder kleine positive Gate-Spannungen nötig. *S* und *D* bezeichnen die Source- und Drainelektroden, mit denen der Strom zugeführt wird.

Die Änderung des Stromes I_{SD} von der Gate–Spannung V_G lässt sich über

$$\frac{dI_{SD}}{dV_G} = \frac{\mu \cdot V_{SD} \cdot B \cdot \epsilon_r \epsilon_0}{L \cdot d_{iso}} \Leftrightarrow \mu = \frac{dI_{SD} \cdot L \cdot d_{iso}}{dV_G \cdot V_{SD} \cdot B \cdot \epsilon_r \epsilon_0} \quad (6.2)$$

beschreiben,^{245,246} wobei V_{SD} die Source/Drain–Spannung ist, μ die Mobilität der Elektronen, d_{iso} die Dicke der Isolatorschicht mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r , L die Länge und B die Breite des Leitungskanals ist. Demnach lässt sich aus der Steigung der Kennlinien die Mobilität der Ladungsträger ermitteln, welche ein Maß für die Schaltgeschwindigkeit des Transistors ist.

6.2.2 Herstellung eines transparenten flexiblen CNT–Transistors

Das theoretische und auch experimentell bestätigte Verhältnis zwischen halbleitenden und metallisch leitenden CNTs von etwa 2:1 lässt in dünnen CNT–Netzwerken mit zunehmender Dichte einen elektronischen Übergang erwarten. In sehr dünnen Netzwerken, nahe der Perkolationsgrenze, dominieren die halbleitenden CNTs den elektrischen Transport, da die Zahl der metallisch leitenden CNTs noch nicht ausreicht, um ein eigenes 'metallisch leitendes' Netzwerk zu formen. Mit zunehmender CNT–Dichte allerdings können sich auch metallisch leitende Strompfade ausbilden. Diese werden dann für den elektrischen Transport dominierend, da sie aufgrund ihrer höheren Ladungsträgerdichte um Größenordnungen leitfähiger sind als halbleitende CNTs.



Abbildung 6.8: Ausbilden eines metallisch leitenden Strompfades (schwarze Linien) mit zunehmender CNT Dichte.

Das Vorliegen zweier unterschiedlich dichter CNT–Netzwerke, in denen der elektrische Transport entweder über überwiegend halbleitende oder über metallisch leitende CNTs erfolgt, eröffnet prinzipiell die Möglichkeit zur Realisierung eines transparenten und flexiblen Transistors auf der Basis von CNT–Netzwerken. Da in sehr dünnen CNT–Netzwerken der elektrische Transport über halbleitende CNTs erfolgt, lässt sich dieser auch über eine Gate–Elektrode modulieren. Das dünne CNT–Netzwerk entspricht demnach dem Leitungskanal. Die Gate–Elektrode selber lässt sich ebenfalls

Anwendungen

über ein CNT-Netzwerk realisieren, welches etwas dichter und eher metallisch leitend ist. Dadurch wird das elektrische Feld homogener. Elektrisch getrennt werden beide Netzwerke durch eine dünne, isolierende Schicht, dessen Herstellung noch genauer erläutert wird. Damit sind alle Voraussetzungen gegeben, einen transparenten und flexiblen Feldeffekt-Transistor (FE-Transistor) zu realisieren. Abb. 6.9 zeigt den schematischen Aufbau und ein Foto eines derartigen FE-CNT-Netzwerk Transistors.

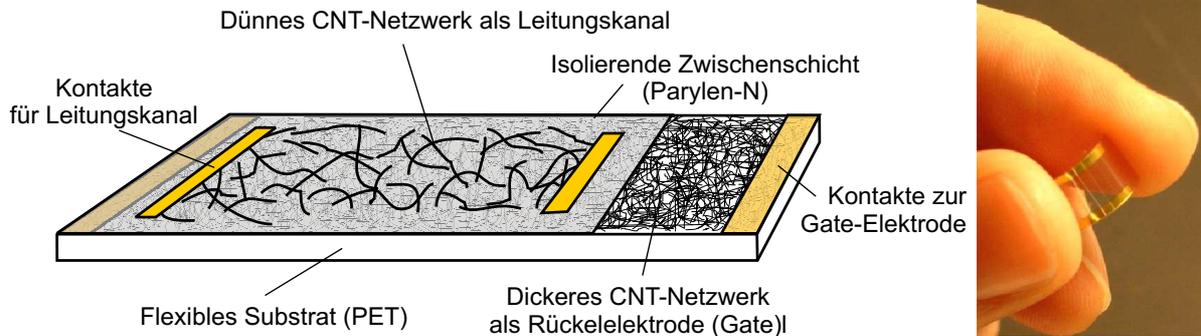


Abbildung 6.9: Schematischer Aufbau und Foto eines FE-CNT-Netzwerk Transistors.

Als isolierende Zwischenschicht hat sich Parylen-N bewährt. Dabei handelt es sich um ein leicht aufdampfbares Polymer, welches durch Zersetzung des Dimers bei höheren Temperaturen ($T = 300^\circ\text{C}$) und anschließender Polymerisation bei RT hergestellt werden kann (Abb. 6.10).

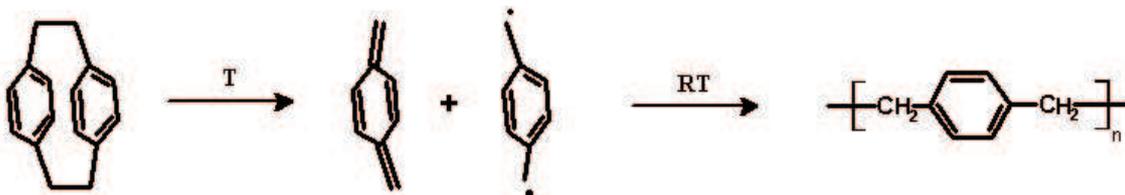


Abbildung 6.10: Polymerisation des Parylen-N.

Im Gegensatz zu vielen anderen Polymeren bildet das polymerisierte Parylen-N eine lochfreie (engl.: *pinhole free*) Schicht und gewährleistet damit eine ausreichend hohe Durchschlagsfestigkeit, die bei etwa 2700 V/cm liegt. Zudem hat dieses Verfahren gegenüber aufgeschleuderten Dielektrika den Vorteil, dass sich auch auf der rauen Oberfläche des CNT-Netzwerkes eine gleichmäßig dicke und geschlossene Schicht ausbilden kann.

Abgesehen vom Substrat, welches quasi beliebig sein kann, besteht der komplette Transistor damit nur aus zwei Komponenten (Metallkontakte sind eigentlich nicht nötig) und lässt sich durch einfachste Verfahren realisieren:

6.2 Gestapelte CNT–Netzwerke: Transparente flexible Transistoren

- Gate–Elektrode:
Aufsprühen eines dichteren CNT–Netzwerkes auf ein flexibles und transparentes Substrat. Aus eher praktischen Gründen diente eine Overheadfolie (Polyethylenterephthalat) als Substrat.
- Dielektrikum:
Aufdampfen des Parylen–N, wobei sich das Polymer als Pulver in der heißen ($T = 350^{\circ}\text{C}$) Zone des evakuierten (10^{-3}mbar) Ofens befand, das Substrat mit dem CNT–Netzwerk hingegen außerhalb bei RT.
- Leitungskanal:
Adsorbieren eines dünnen CNT–Netzwerkes auf der Parylen–Schicht durch Aufbringen eines Tropfen einer CNT–Suspension und anschließendes Waschen in entionisiertem Wasser zur Entfernung des Tensids (ggf. Wiederholung bis ein elektrische Leitfähigkeit messbar wird).

Abb. 6.11 zeigt typische AFM–Aufnahmen dieser jeweiligen Komponenten, welche zusammengesetzt dem Foto in Abb. 6.9 (Seite 88) entsprechen.

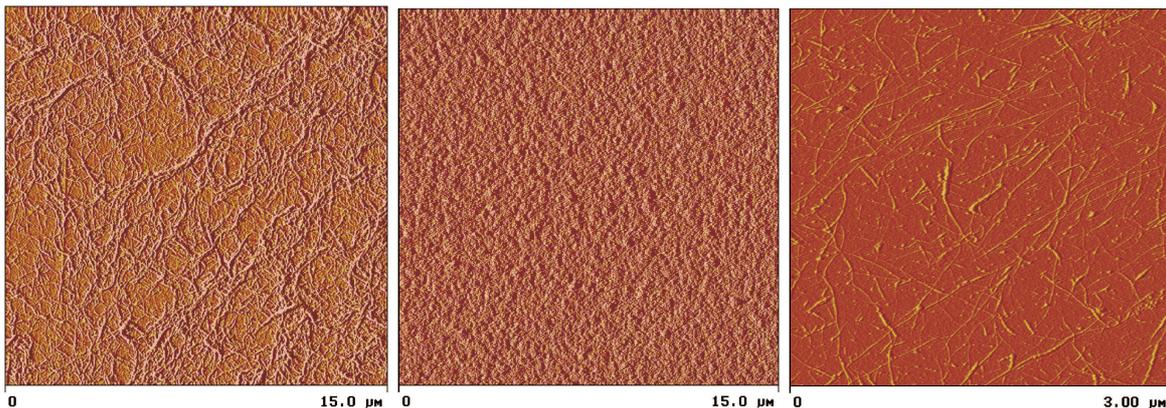


Abbildung 6.11: AFM Aufnahmen der Transistor Komponenten: das dichtere CNT–Netzwerk als Rückelektrode (links), die isolierende Parylen–Schicht (Mitte) und das dünne Netzwerk als Leitungskanal (rechts).

Die Transparenz des gesamten Transistors liegt bei etwa 62% und wird zu etwa gleichen Anteilen durch das Substrat, die Rückelektrode und das Parylen limitiert (Abb. 6.12 auf der nächsten Seite). Die durchschnittliche Abnahme der Transparenz (bei 550 nm als Mittelwerte aus 11 verschiedenen Proben) liegt im einzelnen jeweils bei 15% (Substrat), 11% (dichteres CNT–Netzwerk als Rückelektrode) und bei 12% (Parylen, Schichtdicke $\sim 1,3 \mu\text{m}$). Optimierungen sind hier vor allem durch die Auswahl des Substrates, aber auch durch die Dicke der isolierenden Schicht möglich. Ohne Substrat liegt die Transparenz bei etwa 75%.

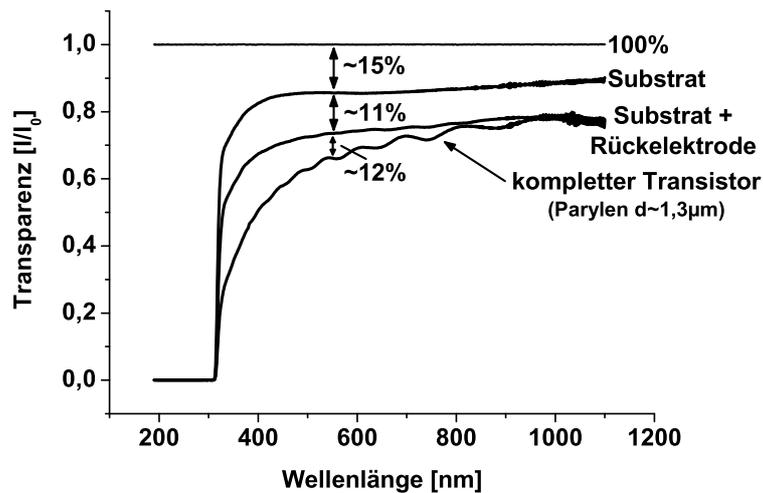


Abbildung 6.12: Transparenz der einzelnen Schichten des CNT–Netzwerk Transistor)

Der Oberflächenwiderstand der Rückelektrode (T (90%) liegt typischerweise bei etwa 2–3 $k\Omega$. Nach Aufdampfen der isolierenden Parylenschicht ($d \sim 1,3 \mu m$) ist eine Zunahme des Widerstandes um etwa 30% zu beobachten, was vermutlich auf schlechtere Kontakte zwischen den CNTs zurückzuführen ist. Da aber dieses CNT–Netzwerk nur dazu dient, als Gate–Elektrode ein elektrisches Feld aufzubauen, aber kein Strom fließen lassen soll, ist grundsätzlich eine homogene Verteilung wichtiger als eine maximale Leitfähigkeit. Die Oberflächenwiderstände der dünnen Leitungskanäle hängen stark von der Dichte ab und sind um etwa 4 Größenordnungen höher als die der Rückelektroden. Für die im folgenden diskutierten Kennlinien der Transistoren lagen die Oberflächenwiderstände der Leitungskanäle zwischen 30 und 150 $M\Omega$. Die Minderung der Transparenz durch diese sehr dünnen Netzwerke ist im Vergleich zu den übrigen Schichten vernachlässigbar.

6.2.3 Transfer–Kennlinien des CNT–Netzwerk Transistors

Die Verwendung eines dünnen makroskopischen CNT–Netzwerkes als Leitungskanal bedeutet praktisch eine Reihen– und Parallelschaltung sehr vieler einzelner CNT–Transistoren. Anstelle der Eigenschaften einzelner CNTs stellt daher die Kennlinie eine Mittelung über alle in dem Netzwerk befindlichen halbleitenden CNTs dar. Abb. 6.13 zeigt die Transferkennlinien (Abhängigkeit des Stromes I_{SD} von der Gate–Spannung V_G) für transparente und flexible FE–CNT–Netzwerk Transistoren bei RT, wobei dünne CNT–Netzwerke unterschiedlicher Dichte als Leitungskanäle eingesetzt wurden. Die Oberflächenwiderstände der untersuchten CNT–Netzwerke betragen im ein-

6.2 Gestapelte CNT–Netzwerke: Transparente flexible Transistoren

zelenen $144\text{ M}\Omega$ (a), $40\text{ M}\Omega$ (b) und $30\text{ M}\Omega$ (c), die Source/Drain–Spannung lag bei 500 mV .

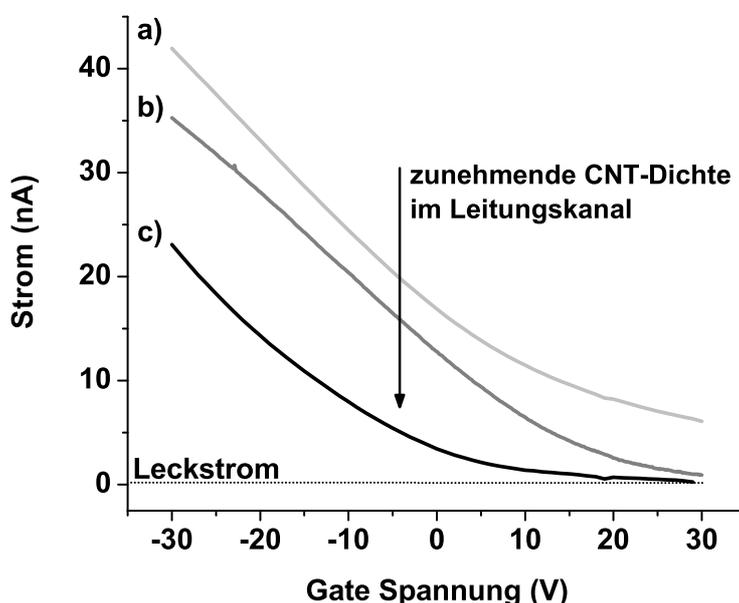


Abbildung 6.13: Abhängigkeit des Stromes von der Gatespannung in einem FE–CNT–Netzwerk Transistor (bei RT)

Alle Netzwerke zeigen Kennlinien, nach denen der Strom für zunehmend negative Gate–Spannungen zunimmt bzw. mit zunehmend positiven Gate–Spannungen abnimmt. Damit zeigen die eingesetzten dünnen CNT–Netzwerke das typische Verhalten p–dotierter Halbleiter. Das stimmt auch mit der allgemeinen Beobachtung an einzelnen CNTs überein, deren Dotierung vor allem auf adsorbierten Luft–Sauerstoff als Elektronenakzeptor* zurückgeführt wird.^{247,248} Die ermittelten Schalteffizienzen (on/off–ratio) der untersuchten CNT–Netzwerk–Transistoren liegen bei 90 (a), 70 (b) und 7 (c), verringern sich also mit zunehmender Dichte der CNT–Netzwerke. Ursache dafür ist die zunehmende Perkolation von metallisch leitenden CNTs, die für einen von der Gate–Spannung unabhängigen Strom sorgen. Darüber hinaus zeigten alle Netzwerke auch einen gewissen Leckstrom zwischen Leitungskanal und Gate Elektrode, der in der Größenordnung des Minimalstromes (off–Strom) liegt. Unter Verwendung einer optimierten Isolatorschicht zwischen Gate–Elektrode und Leitungskanal ist demnach eine deutlich höhere Schalteffizienz zu erwarten. Subtrahiert man beispielsweise für das dünnste CNT–Netzwerke (a) den Leckstrom vom off–Strom, so

* Im Vakuum hingegen konnten an einzelnen CNTs auch das Verhalten n–dotierter Halbleiter beobachtet werden, was mit einem Elektronenfluss von den metallischen Source/Drain–Kontakten auf die CNTs erklärt wird.²⁴⁹

liegt das on/off-Verhältnis bereits bei ~ 400 .

Die Mobilität μ der CNT-Netzwerke lässt sich aus der Steigung des linearen Bereiches der gemessenen Kennlinien ermitteln, die zunächst in allen Netzwerken vergleichbar ist. Die Analyse der verschiedenen Geometrien der Leitungskanäle (Länge, Breite) führen aber zu unterschiedlichen Mobilitäten. Es zeigt sich, dass die ermittelten Werte mit zunehmender Dichte ansteigen. Sie betragen im einzelnen $\mu = 0,5$ (a), $0,6$ (b) und 1 (c) $\text{cm}^2 \text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die Zunahme der Mobilität mit der CNT Dichte spiegelt die Zunahme der Strompfade wider.

Da die Flexibilität des CNT-Netzwerk-Transistors eine wichtige Eigenschaft ist, konnten Kennlinien auch unter mechanischer Beanspruchung aufgenommen werden. Die entsprechenden Kurven, die vor, während und nach einem Biegeprozess ($\sim 180^\circ$) aufgenommen wurden, sind in Abb. 6.14 gezeigt.

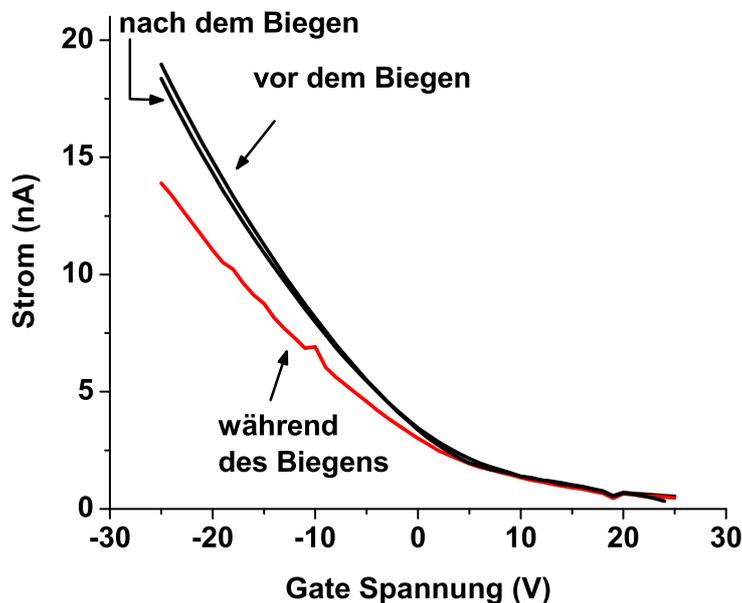


Abbildung 6.14: Transistorkennlinien eines flexiblen CNT-Netzwerkes unter Biegebeanspruchung (180°)

Die Kennlinien vor und nach dem Biegeprozess sind praktisch identisch, was auf ein reversibles Verhalten und die allgemein gute mechanische Stabilität des gesamten Transistors hindeutet und auch Dauerbeanspruchungen möglich erscheinen lässt. Während des Biegens wird der Strom für höhere negative Gate-Spannungen etwas geringer, was vermutlich auf sich ändernde Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen CNTs zurückzuführen ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass dünne, transparente und flexible CNT-Netzwerk-Transistoren eine interessante Alternative auf dem Gebiet der Plastik-Elektronik darstellen. Bisher wurden zur Herstellung trans-

6.2 Gestapelte CNT–Netzwerke: Transparente flexible Transistoren

parenter Transistoren leitfähige Polymere oder anorganische Oxide eingesetzt. Die ersteren jedoch weisen eine geringe Mobilität auf, während die letzteren nur eine eingeschränkte Flexibilität zeigen. CNT–Netzwerk–Transistoren hingegen vereinen eine hohe Transparenz mit einer guten Flexibilität. Die gemessenen Mobilitäten der ersten Proben entsprechen bereits denen in organischen Feldeffekt–Transistoren. Eine Optimierung läuft letztlich auf einen Kompromiss zwischen möglichst dünnen Netzwerken mit maximalem Schalteffizienz (und Transparenz) und relativ dichten CNT–Netzwerken mit maximaler Mobilität bzw. Schaltgeschwindigkeit hinaus. Die aktuellsten Ergebnisse zeigen, dass in derart optimierten Transistoren Mobilitäten beobachtet werden können, die bereits über $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegen²⁵² und damit bereits den Bereich von kristallinem Silizium erreichen.

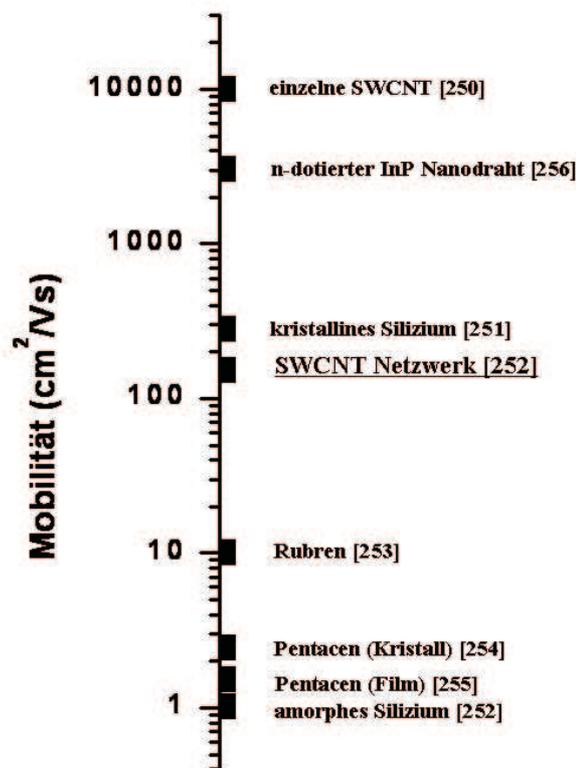


Abbildung 6.15: Mobilitäten typischer Transistor–Materialien^{250–256}

Zusammenfassend konnte erstmalig die Transparenz und Flexibilität eines dünnen CNT–Netzwerkes mit dessen Transistoreigenschaften kombiniert werden. Die Mobilität in diesen neuartigen, transparenten und flexiblen Transistoren liegt um Größenordnungen über der von organischen Feldeffekttransistoren und bietet sich daher als neue, interessante Alternative auf dem wachsenden Gebiet der sog. Plastik–Elektronik an.

6.3 Strukturierte CNT-Netzwerke: Matrix Displays und Ultramikroelektroden

Die Strukturierung von CNT-Netzwerke ist nicht nur im Zuge einer allgemeinen Miniarisierung interessant, sondern bietet das Potential für weitere neue Anwendungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmalig CNT-Netzwerke lithographisch strukturiert. Die sich daraus ergebende Möglichkeit, CNT-Netzwerke als Leiterbahnen in Aktiv- und Passiv-Matrix Flachbildschirmen einzusetzen wird hier erstmals prinzipiell erörtert. Alternativ können aber auch CNT-Bündel als strukturierte Netzwerke aufgefasst werden. Die charakteristischen elektrochemischen Eigenschaften dieser Strukturen, die auf die geringe Dimension bzw. die daraus resultierenden besonderen Diffusionsverhältnisse (Ultramikroelektroden) zurückzuführen sind, wurden hier erstmals untersucht.

6.3.1 Strukturierung von CNT-Netzwerken

Der allgemeine Trend zu immer höheren Leistungsdichten wird vor allem durch Miniarisierungen elektronischer Strukturen angestrebt. Einzelne CNTs stellen dabei seit langem eine interessante Alternative zur herkömmlichen lithographischen Strukturierung dar. CNT-Netzwerke hingegen werden eher als großflächige Beschichtungen betrachtet. Strukturierte CNT-Netzwerke könnten jedoch ihre elektronischen, optischen und mechanischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Transparenz, Flexibilität) mit den Vorteilen kleinster Abmessungen kombinieren und dadurch ihr Anwendungspotential deutlich erweitern. Einfache Strukturen lassen sich bereits mit einer Schattenmaske realisieren, die z.B. beim Aufsprühen über das Substrat gelegt werden kann. Abb. 6.16 zeigt ein Beispiel dafür, in dem dicke CNT-Netzwerke als Elektroden für dünne Netzwerke (als Streifen am Rand erkennbar) aufgetragen wurden. Die dünnen CNT-Netzwerke werden also durch dickere kontaktiert, womit durch Verwendung desselben Materials Kontaktwiderstände (Schottky-Barrieren) minimiert werden können.

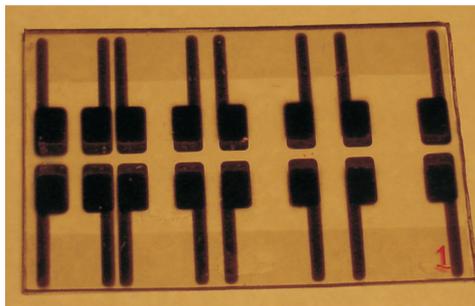


Abbildung 6.16: CNT-Netzwerke, die durch eine Schattenmaske strukturiert wurden.

6.3 Strukturierte CNT-Netzwerke: Matrix Displays und Ultramikroelektroden

Grundsätzlich dürfte die untere Grenze für strukturierte CNT-Netzwerke in der Größenordnung der Länge einzelner CNTs liegen, also bei etwa $1\text{--}10\ \mu\text{m}$. Noch kleinere Strukturen stellen keine ungeordneten Netzwerke mehr dar. Diese Grenze kann bereits mit standardisierten optischen Lithographietechniken realisiert werden. Abb. 6.17 zeigt Beispiele für derartige lithographisch strukturierte Netzwerke.

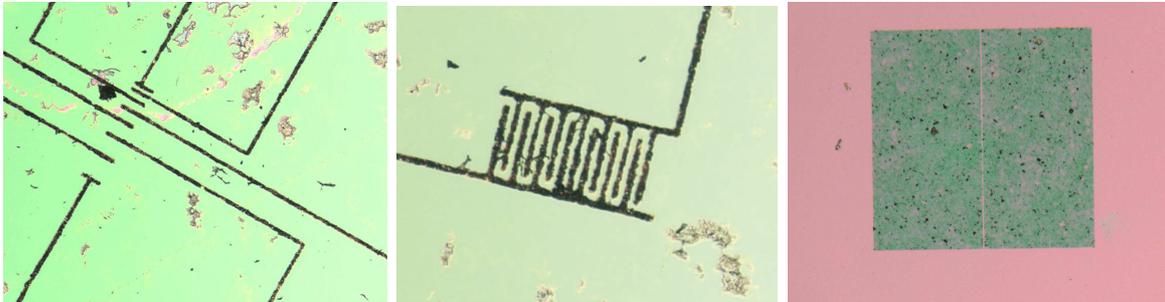


Abbildung 6.17: CNT-Netzwerke, die durch optische Lithographie strukturiert wurden.

In der linken und mittleren Abbildung wurden Linien und Interdigital-Strukturen realisiert, deren Kantenschärfe allerdings noch nicht optimal ist (die Flecken sind auf unsauberes Lösungsmittel zurückzuführen). In der rechten Abbildung dienen die breiten Flächen als Source/Drain-Kontakte für ein dünnes Netzwerk, welches den Spalt überbrückt. Die Linienbreite liegt in allen Beispielen bei $5\ \mu\text{m}$.

6.3.2 Mögliche Anwendung in Matrix Displays

Derartige Linienstrukturen auf der Basis von CNT-Netzwerken sind als flexible Grundlage zur Herstellung von Aktiv- und Passiv-Matrix Displays denkbar. In diesen werden sich kreuzende Leiterbahnen eingesetzt, deren Kreuzungspunkte jeweils einen Bildpunkt (Pixel) ergeben. In Passiv-Matrix-Displays werden dabei selektiv Spannungen an die senkrechten bzw. horizontalen Leiterbahnen gelegt. Das resultierende elektrische Feld an den Kreuzungspunkten kann dann z.B. die Orientierung von Flüssigkristallen ändern (engl.: *liquid crystal displays*, LCDs) oder unter Stromfluß organische Polymere zur Lichtemission anregen (OLEDs). In Aktiv-Matrix-Displays hingegen, die vor allem für größere Bildschirme interessant sind, wird der Strom in allen Kreuzungspunkten jeweils durch Transistoren gesteuert, was zu geringerem Stromverbrauch bei höherer Auflösung führt. Gerade auf dem Gebiet der OLEDs, in dem minimale Spannungen und Ströme mit hoher Flexibilität und Transparenz kombiniert werden (z.B. aufrollbare Bildschirme), erscheinen transparente, strukturierte CNT-Netzwerke eine viel versprechende Alternative zu ITO. Im einfachsten Fall befindet sich eine dünne Schicht des elektrolumineszierenden Polymers zwischen zwei Elektroden, von denen eine metallisch, die andere transparent ist (ITO). Dabei spielen die Austrittsarbeiten der Materialien eine wichtige Rolle zur Erzeugung

der Elektrolumineszenz. Interessanterweise unterscheiden sich die Austrittsarbeiten von ITO und CNTs wenig (ITO: 4,9 eV,²⁵⁷ SWCNT: 5,1eV²⁵⁸)*, sodaß ein Austausch der Materialien auch unter elektronischen Gesichtspunkten möglich erscheint. Abbildung 6.18 zeigt, wie der Aufbau eines Aktiv- bzw. Passiv-Matrix-Displays mit OLEDs und transparenten CNT-Netzwerken realisiert werden könnte. Dabei könnten die in der OLED-Produktion verwendeten Herstellungstechniken (Aufschleudern, Tintenstrahldrucken) auch auf CNT-Suspension angewendet werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass CNTs als Beimischung in OLEDs deren Lebensdauer^{30,31} deutlich erhöhen können, was auf eine verbesserte Wärmeableitung zurückgeführt wird und als weiterer Vorteil der Kombination OLED/CNTs gewertet werden kann. In Kombination mit der bereits demonstrierten Flexibilität, Transparenz und Leitfähigkeit bieten CNT-Netzwerke damit neue Möglichkeiten in der Bildschirmtechnik, die über die Verwendung als transparente und leitfähige Schichten weit hinausgehen.

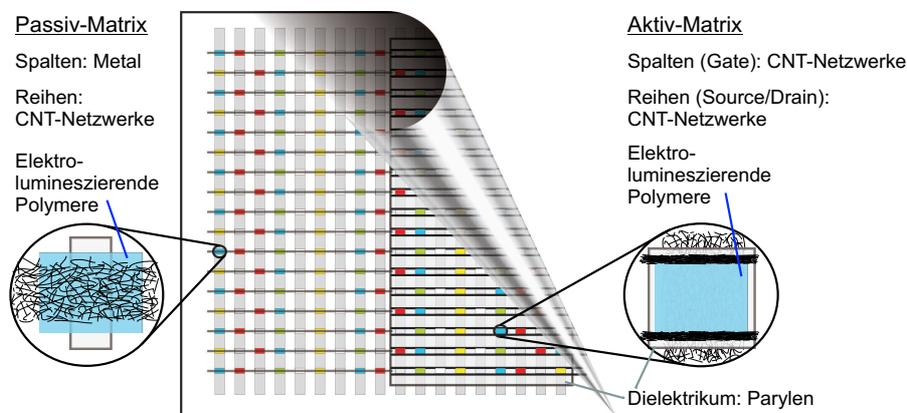


Abbildung 6.18: Postulierte Schema eines Passiv- (links) bzw. Aktiv-Matrix Displays auf Basis strukturierter CNT-Netzwerke und elektrolumineszierender Polymere.

6.3.3 Anwendung als Ultramikroelektrode

6.3.3.1 Einleitung

Strukturierte CNT-Netzwerke weisen auch in elektrochemischen Anwendungen besondere Eigenschaften auf, welche auf ihre geringen Dimensionen zurückzuführen sind und aufgrund derer sie als sog. Ultramikroelektroden (UME) klassifiziert werden können. Der grundlegende Unterschied zu großflächigen Elektroden macht sich bei Stromfluss unter Beteiligung elektrochemisch aktiver Substanzen bemerkbar. Im Gegensatz zu makroskopischen Elektroden weisen UME die Besonderheiten von sphärischer Diffusion auf,²⁵⁹ schematisch angedeutet in Abb. 6.19.

* Zieht man HOPG (4,8 eV) und C₆₀ (6,5 eV) zum Vergleich heran, so scheint die Austrittsarbeit tendenziell mit der Krümmung zuzunehmen.²⁵⁸

6.3 Strukturierte CNT-Netzwerke: Matrix Displays und Ultramikroelektroden

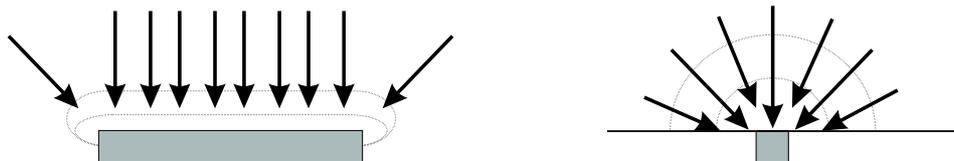


Abbildung 6.19: Schema der Diffusion bei einer makroskopischen Elektrode (links) und einer Ultramikroelektrode (rechts).

Vorraussetzung dafür sind geringe Elektrodenabmessungen in mindestens einer Dimension (kritische Dimension $r_c < 20 \mu\text{m}$), die aber von der Form der Elektrode unabhängig sind.²⁶⁰ Demnach können UMEs durch sehr verschiedene Geometrien realisiert werden, solange die Größenverhältnisse stimmen. Abb. 6.20 zeigt typische Beispiele für UME-Geometrien.

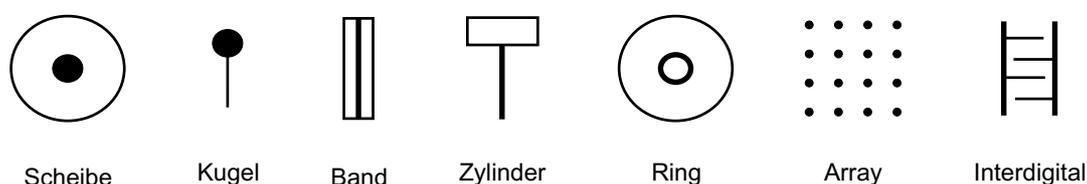


Abbildung 6.20: Typische Form der Cyclovoltammogramme im Falle linearer (links) und sphärischer (rechts) Diffusion.

Hält man sich nun die Möglichkeiten lithographisch strukturierter CNT-Netzwerke vor Augen, vergl. Abb. 6.17 (Seite 95), so erscheinen prinzipiell fast alle gezeigten Strukturen mit CNTs realisierbar (vielleicht mit Ausnahme einer Kugel). In Kombination mit ihrer Flexibilität eröffnen sich damit neue Perspektiven und Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der elektrochemischen Analytik. Bisher konnten UME allerdings lediglich durch Arrays realisiert werden.^{95,96} Einzelne CNTs hingegen bereiten größere Probleme, die vor allem in der schwierigen Handhabung begründet sind. Im allgemeinen sind dabei vor allem folgende grundsätzlichen Vorteile einer UME gegenüber Makroelektroden zu nennen:

Eigenschaften	Auswirkungen
kleine Dimension	kleine Probenvolumina
höherer Massentransport	besseres Signal/Rausch-Verhältnis
höhere Stromdichte	höhere Empfindlichkeit in der Analytik
geringere Kapazität	schnellere Scangeschwindigkeiten möglich
geringer absoluter Strom	Messungen in schlecht leitenden Medien möglich

Tabelle 6.1: Allgemeine Eigenschaften von Ultramikroelektroden.

6.3.3.2 Allgemeine Eigenschaften von Ultramikroelektroden

Die Bedingungen der linearen Diffusion sind nur für große Elektrodenflächen erfüllt, wenn Kanteneffekte vernachlässigt werden können. Mit abnehmender Fläche machen sich die Kanten dergestalt bemerkbar, dass Massentransport zunehmend auch parallel zur Oberfläche einsetzt. Andererseits dehnt sich die Diffusionsschicht mit der Zeit über einen zunehmend größeren Raumwinkelbereich vor der Elektrode aus und wächst damit im Vergleich zur Elektrodenoberfläche. Beide Prozesse führen einen Übergang von linearer zu sphärischer Diffusion mit sich.²⁶⁰ Entscheidend für diesen Übergang ist dabei sowohl das Verhältnis zwischen der Dicke der Diffusionsschicht (bei ausreichend großem Elektrolytvolumen) zur der Dimension der Elektrode als auch die Zeitdauer des Experiments. Allgemein gilt: wenn die Dicke der Diffusionsschicht größer als die charakteristische Dimension r_c der Elektrode geworden ist, stellt sich sphärische Diffusion ein. Dieses lässt sich über

$$r_c = \sqrt{\pi D_{Diff} \cdot t} = \delta \quad (6.3)$$

ausdrücken,²⁶¹ wobei t die Zeitdauer des Experimentes und D_{Diff} die Diffusionskonstante der beteiligten Spezies ist. Für Elektrodendurchmesser von 1 cm wird der Übergang von linearer zu sphärischer Diffusion erst nach 360h bemerkbar (bei ausreichend großem Elektrolytvolumen), für Durchmesser von 1 μm allerdings bereits nach 0,01 Sekunden. Eine exakte Definition einer UME ist daher nicht möglich. In der Praxis werden Elektroden mit einer kritischen Dimension von etwa $r_c < 20 \mu\text{m}$ als UME bezeichnet. Allgemein lässt sich also bei diffusionskontrollierten Prozessen die Abhängigkeit des Stromes i von der Zeit t in zwei Zeitdomänen einteilen.

1. Bei kurzen Messzeiten, solange die lineare Diffusion dominiert, lässt sich die Strom-Zeit-Kurve über die Cottrell-Gleichung beschreiben ,

$$i(t) = \frac{zFA\sqrt{D_{Diff}} \cdot c_i}{\sqrt{t\pi}} \quad (6.4)$$

wobei z die Zahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday Konstante, A die Elektrodenfläche und D_{Diff} die Diffusionskonstante der redoxaktiven Spezies mit der Konzentration c_i der reagierenden Spezies i ist.²⁵⁹

2. Bei längeren Messzeiten kommt es zu einem Übergang zu sphärischer Diffusion. In Abhängigkeit von der jeweiligen Geometrie der Elektroden lässt sich der Strom dann prinzipiell mit modifizierten Cottrell-Gleichungen beschreiben, die allerdings recht kompliziert werden können.²⁶⁰ Qualitativ hat die sphärische Diffusion zur Folge, dass wesentlich mehr elektroaktive Spezies die Elektrode pro Flächen- und Zeiteinheit erreichen als bei linearer Diffusion. Andererseits führt das anwachsende Volumen der Diffusionsschicht in einem gegebenen Raumwinkel dazu, dass zunehmend mehr Teilchen zur Verfügung stehen, sodass schließlich der Teilchenfluss und damit auch

6.3 Strukturierte CNT–Netzwerke: Matrix Displays und Ultramikroelektroden

der Strom stationär werden kann.²⁶⁰ Daraus resultiert ein zeitunabhängiger konstanter Grenzstrom i_g , der sich allgemein über

$$i_g = zFAc_i \cdot m_o \quad (6.5)$$

beschreiben lässt,²⁵⁹ wobei m_o der Massentransportkoeffizient ist, dessen genauer Ausdruck von der Geometrie der Elektrode abhängt. Im Falle einer bandförmigen Elektrode, wie sie wohl auch strukturierte CNT–Netzwerke darstellen (gebündelt oder lithographisch strukturiert), lässt sich der Grenzstrom über

$$i_g = zFAc_i \cdot \frac{2\pi D_{Diff}}{B \cdot \ln(64D_{Diff} \cdot t/B^2)} \quad (6.6)$$

ausdrücken, wobei B die Breite der Elektrode ist. Ausgerechnet in diesem speziellen Fall ist der Grenzstrom i_g nicht wirklich konstant (die Zeit t taucht im Nenner auf), ist aber (als Ausdruck im Logarithmus) im Rahmen der meisten Experimente vernachlässigbar. Allgemein gilt also für die Zeitabhängigkeit des Stromes

- bei linearer Diffusion: $i \sim \sqrt{t}$
- bei sphärischer Diffusion: $i = const. = zFA \cdot c_i \cdot m_o$.

6.3.3.3 CNT–Bündel als Ultramikroelektroden

Eine andere Art von strukturierten Netzwerken stellen CNT–Bündel dar. Man kann sie als Netzwerke parallel ausgerichteter CNTs betrachten, in denen die CNTs über van-der-Waals–Kräfte aneinander gebunden sind. Im Gegensatz zu CNT–Netzwerken, die sich aus statistisch verteilten CNTs bilden, ermöglicht die parallel Ausrichtung der gleichen Anzahl einzelner CNTs eine deutliche Verringerung des Durchmesser der Netzwerke (bzw. Bündel), die je Zahl und Durchmesser der CNTs theoretisch zwischen 2–15 nm (SWCNTs) bzw. 0,1–1 μm (MWCNTs) variieren kann. Die Längen hingegen können mehrere Millimeter betragen, was durch sich überlappende CNTs erreicht wird. Daher sind CNT–Bündel allgemein deutlich länger als die einzelnen CNTs. Eine Methode, derartige Bündel zu präparieren und zu kontaktieren (Arbeitsschritte 1–3) ist als Schema in Abb. 6.21 auf der nächsten Seite gezeigt.

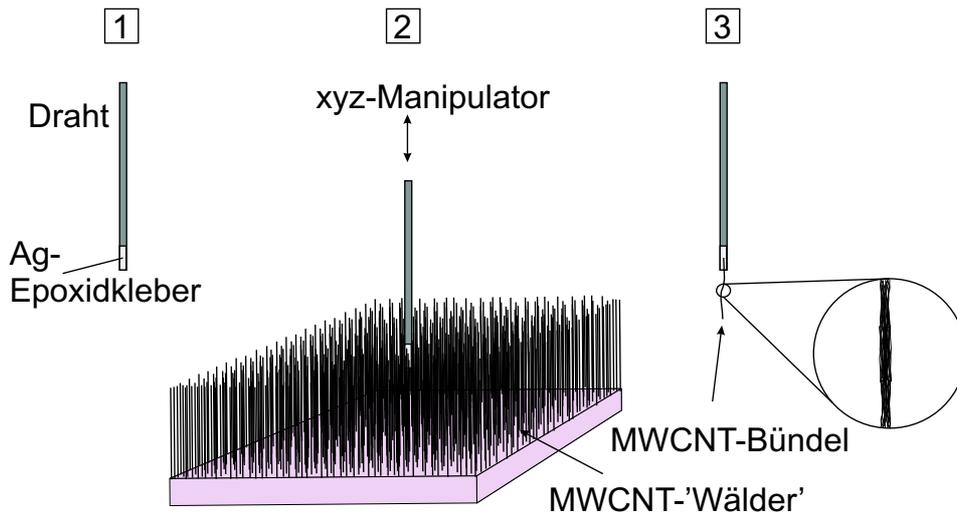


Abbildung 6.21: Schema zur Präparierung und Kontaktierung von CNT Bündeln.

Die Spitze eines sehr feinen Metalldrahtes ($\varnothing = 10\mu\text{m}$) wird zunächst in Leitsilber getaucht und dann mit den CNTs in Kontakt gebracht (1). Dicht gewachsene 'CNT-Wälder' eignen sich gut als CNT-Quelle, da sie auf dem Substrat leicht zugänglich sind und sich darin bereits parallel angeordnet haben. Im Rahmen dieser Arbeit standen nur Wälder aus MWCNTs zur Verfügung, da nur diese bisher leicht verfügbar sind. Bei Kontakt der CNTs mit dem Draht bleiben einige CNTs an dem Leitsilber hängen, der mit Hilfe eines heißen LötKolbens (in der Nähe positioniert) schnell getrocknet wird (2). Das CNT Bündel ist danach über das getrocknete Leitsilber fest an dem Draht fixiert (und elektrisch kontaktiert) und kann nun aus dem Wald herausgezogen werden (3). Abb. 6.22 zeigt typische REM-Aufnahmen solcher freistehender MWCNT Bündel, deren Durchmesser etwa $1\text{-}10\mu\text{m}$ betragen.

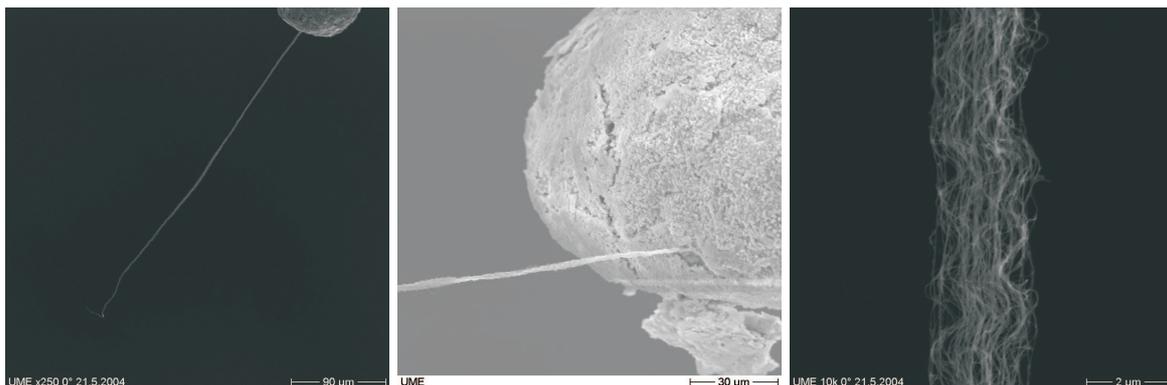


Abbildung 6.22: REM Aufnahmen von MWCNT Bündeln, fixiert an einem Metall-draht.

Alle folgenden Untersuchungen zu CNT-Ultramikroelektroden wurden an derartigen

freistehenden CNT–Bündeln vorgenommen, lassen sich aber prinzipiell auch auf Substrate liegende CNT–Bündel bzw. auf strukturierte CNT–Netzwerke übertragen.

6.3.3.4 Untersuchungen an CNT–Ultramikroelektroden

Die Zeitabhängigkeit zur Ausbildung einer sphärischen Diffusionsschicht gemäß Gl. 6.3 kann im cyclovoltammetrischen Experiment durch die Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit (oder Scangeschwindigkeit) v_U [$U s^{-1}$] des elektrischen Potentials U ausgedrückt werden.²⁵⁹

$$r_c = \delta = \sqrt{\pi D_{Diff} \frac{RT}{F \cdot v_U}} \quad (6.7)$$

Das ermöglicht auf einfache und schnelle Weise, mit Hilfe eines Cyclovoltammogramms (CV) eine Elektrode auf UME Eigenschaften hin zu untersuchen. Dabei machen sich die Unterschiede zwischen linearer und sphärischer Diffusion in charakteristischer Weise an der Form der CVs bemerkbar, was in Abb. 6.23 verdeutlicht werden soll.

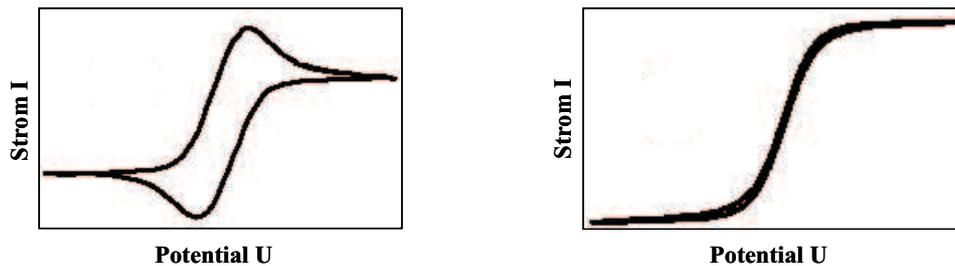


Abbildung 6.23: Typische Form der Cyclovoltammogramme im Falle linearer (links) und sphärischer (rechts) Diffusion.

Die charakteristischen Peaks im CV bei linearer Diffusion (Abb. 6.23, links) gehen im Falle sphärischer Diffusion (rechts) in Stufen über (ähnlich der Polarographie), dessen Stromwert dem Grenzstrom nach Gl. 6.6 entspricht. Die Untersuchung der CNT–Netzwerke auf allgemeine UME Eigenschaften lassen sich demnach in einfacher Weise durch ein cyclovoltammetrische Experiment abklären. Allerdings ist die Oberfläche der CNTs durch die Existenz verschiedener Funktionalitäten nicht klar definiert, welche aber Einfluss auf den heterogenen Elektronentransfer der aktiven Spezies haben können. Untersuchungen an Glasskohlenstoffelektroden mit modifizierten Oberflächen haben gezeigt,²⁶² dass der Elektronentransfer der Redoxsysteme $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ und $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ unabhängig von Oberflächenfunktionalitäten bzw. oxidischen Gruppen ist.*

* Basierend auf der Marcus–Theorie lässt sich der heterogene Elektronentransfer an der Elektrode und

Diese beiden Redoxsysteme haben sich auch als brauchbar zur Untersuchung der UME Eigenschaften von CNTs erwiesen und wurden in den folgenden Untersuchungen in jeweils 5 mM Konzentration in 0,1M KCl eingesetzt. Als Referenzelektrode diente stets eine gesättigte Kalomel-Elektrode (engl. *saturated calomel electrode*, SCE). Abb. 6.24 vergleicht die CVs eines dichten makroskopischen Netzwerkes mit dem eines feinen CNT-Bündels [vergl. auch Abb. 4.7 (Seite 47) mit Abb.6.22 (Seite 100)], jeweils für das Redoxsystem $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. Der Unterschied zwischen linearer und sphärischer Diffusion lässt sich deutlich erkennen.

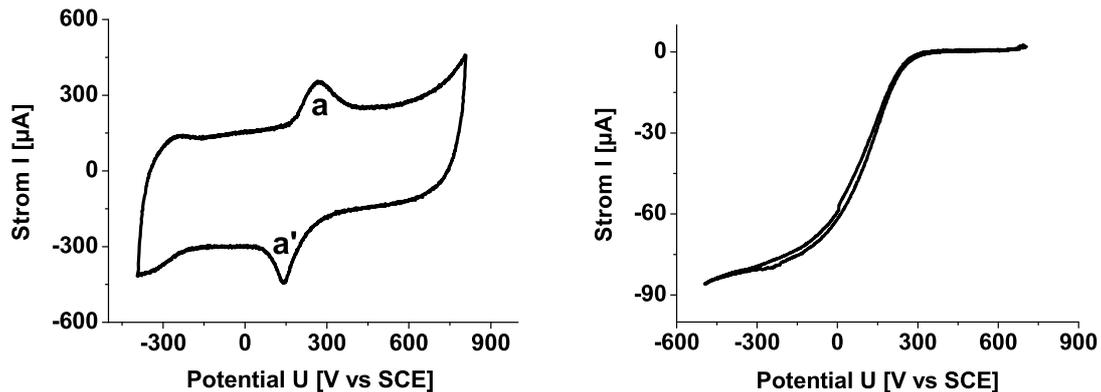


Abbildung 6.24: Cyclovoltammogramme an dichten makroskopischen CNT-Netzwerk (links) und an einem feinen (rechts) CNT-Bündel in 5mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ in 0,1M KCl, Vorschubgeschwindigkeit jeweils $v_U = 10$ mV/s.

Das CV des dichten makroskopischen CNT-Netzwerkes weist um ~ 200 mV Peaks auf (a/a'), welche der Redoxreaktion $Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrow (Fe(CN)_6^{4-})$ zuzuordnen sind. Darüber hinaus deutet die große Fläche im CV auf einen hohen kapazitiven Strom hin. Das CV des dünnen CNT-Bündels hingegen zeigt hingegen die typische Form für UMEs. Allerdings liegt im gezeigten Beispiel der Grenzstrom für die Oxidation bei etwa Null, was darauf hindeutet, dass die gerade reduzierten Spezies bereits von der Elektrode wegdifundiert sind, bevor das Oxidationspotential erreicht wurde. Die Scangeschwindigkeit ist also zu langsam im Vergleich mit der Diffusionsgeschwindigkeit der reduzierten Spezies. Bei schnelleren Scangeschwindigkeiten steigt der Strom, allerdings wächst auch der Anteil der linearen Diffusion, was sich an der veränderten Form des CVs (im folgenden Beispiel mit $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$) gut beobachten lässt.

Mit zunehmender Scangeschwindigkeit werden also nicht nur die reduzierten Spezies zunehmend erfasst und oxidiert, sondern der Anteil der linearen Diffusion wächst auch gegenüber der sphärischen an, was sich an einer zunehmenden Hysterese und

einer in sog. 'outer-sphere'- und 'inner-sphere'-Prozesse einteilen, die durch unterschiedliche Ausprägungen der Solvathülle bzw. des Abstandes zur Elektrodenoberfläche der redoxaktiven Spezies gekennzeichnet ist.²⁵⁹

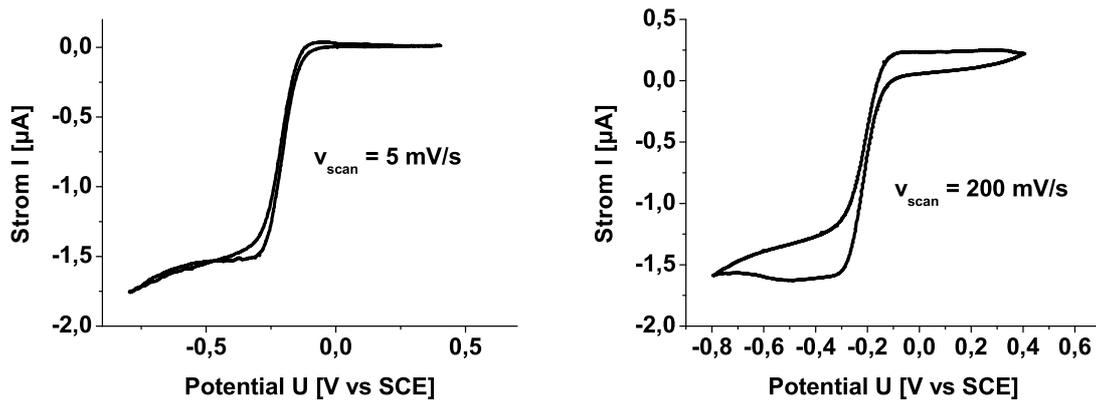


Abbildung 6.25: Cyclovoltammogramme an CNT–Bündel für unterschiedliche Scangeschwindigkeiten mit $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ als redoxaktive Spezies.

quasi peakartigen Charakteristiken zeigt. Das System $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ zeigt ein vergleichbares Verhalten. Zur vollen Ausnutzung der UME–Eigenschaften von strukturierten CNT–Netzwerken auch bei höheren Scangeschwindigkeiten müsste also die Dimension der vorliegenden Elektrode noch weiter verkleinert werden.

Grundsätzlich lässt sich der Durchmesser der CNT–UME durch Ermittlung der Grenzströme für verschiedene Eintauchtiefen ermitteln (Abb. 6.26 auf der nächsten Seite). Trägt man die Grenzströme gegen die jeweiligen Eintauchtiefen auf, so entspricht der Schnittpunkt mit der Stromachse dem Grenzstrom einer scheibenförmigen UME, deren Durchmesser dem des CNT Bündels entspricht. Mit bekanntem Massentransportkoeffizienten für scheibenförmige UME $[m_o = 4D_{Diff}/\pi r]^{259}$ lässt sich nach Gl. 6.5 ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen Grenzstrom i_g und seinem Radius r herstellen.

$$i_g = \frac{zF \cdot A \cdot c_i \cdot 4D_{Diff}}{\pi \cdot r} \Leftrightarrow r = \frac{i_g}{4zF \cdot A \cdot c_i \cdot D_{Diff}} \quad (6.8)$$

Bei bekannter Diffusionskonstante* lässt sich also der Durchmesser leicht nach Gl. 6.8 berechnen, der im konkreten Fall bei etwa $7,6 \mu\text{m}$ lag.

* $D_{Diff}(Ru(NH_3)_6^{2+/3+}) = 7,1 \cdot 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{s}]^{263}$

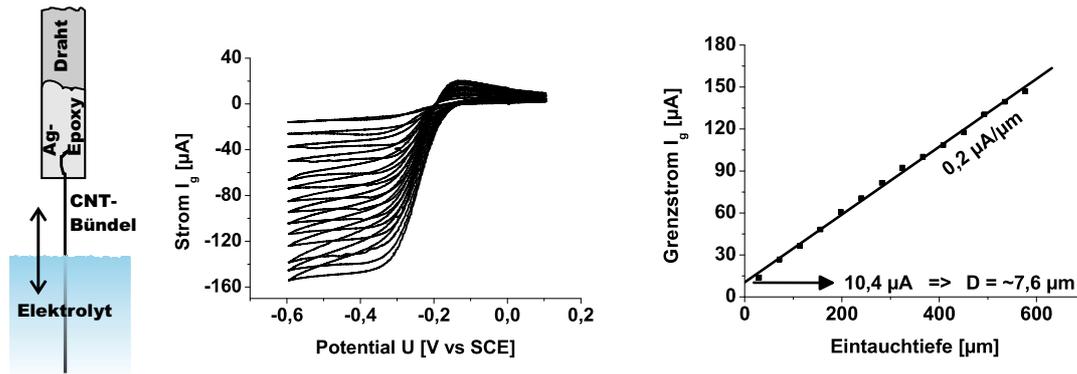


Abbildung 6.26: CVs eines CNT-Bündels als UME für verschiedene Eintauchtiefen (links) und Auftragung der Grenzströme gegen die jeweilige Eintauchtiefen (rechts).

Damit bestätigt sich das in Abb. 6.25 (Seite 103) gezeigte Verhalten, dass die kritische Dimension dieser CNT-Netzwerk-UME noch etwas zu groß ist, um auch bei hohen Scangeschwindigkeiten eingesetzt werden zu können. Eine Möglichkeit, die Maße dieser CNT-Netzwerk-UMEs nachträglich weiter zu verringern, besteht in der Beschichtung mit einer isolierenden Schicht. Dazu bietet sich die elektrochemische Polymerisation eines nicht leitfähigen Polymers. Polyphenol ist dabei ein typischer Vertreter für elektrochemisch abscheidbare, aber nicht leitfähige Polymere. Abb. 6.27 zeigt die Struktur für Polyphenol, auf den Mechanismus der Polymerisation soll aber hier zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht näher eingegangen bzw. auf die Literatur verwiesen werden.^{264–266}

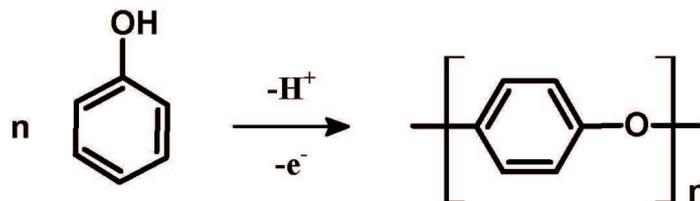


Abbildung 6.27: Vereinfachtes Schema der elektrochemischen Polymerisation des Phenols.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Polymerisation nach Überziehen einer geschlossenen isolierenden Schicht zum Erliegen kommt. Das lässt sich gut erkennen, wenn man die Elektropolymerisation cyclovoltammetrisch durchführt. Abb. 6.28 zeigt die entsprechenden Cyclovoltammogramme und eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer derart beschichteten CNT-Bündels.

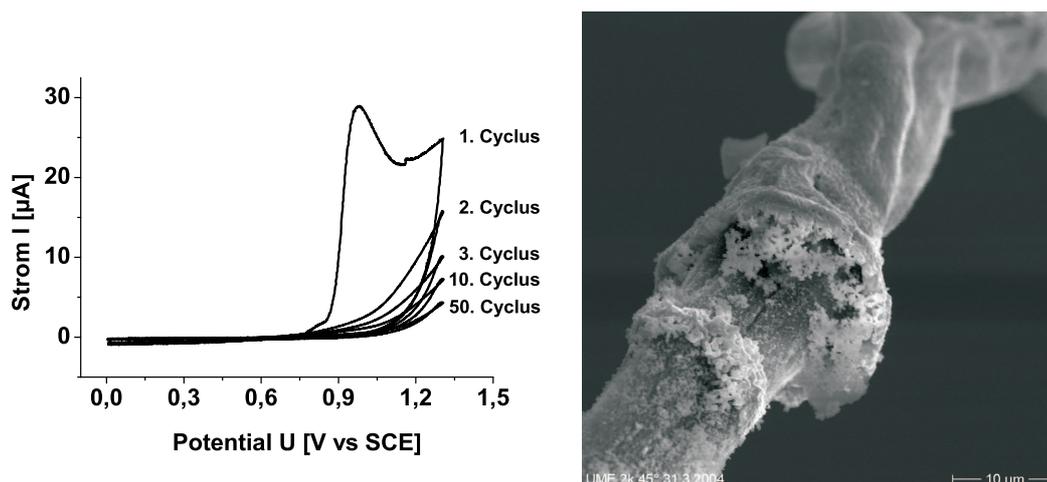


Abbildung 6.28: CVs ($v_U = 50 \text{ mV/s}$) der Polymerisation von Phenol auf einer CNT-Netzwerk UME und eine entsprechende REM Aufnahme.

Im CV lässt sich gut erkennen, dass die Polymerisation im ersten Zyklus bei etwa 0,9 V (gegen die Kalomelektrode) einsetzt, aber bereits im 2. Zyklus nicht mehr erkennbar ist. Das entspricht dem sich selbst stoppenden Prozess der elektrochemischen Polyphenolbildung. Dennoch scheint die Polymerisation nicht vollständig zum Erliegen zu kommen, da mit weiteren Zyklen der kapazitive Strom stetig kleiner wird. Offensichtlich wächst die Schicht noch sehr langsam weiter. Nach etwa 30 min kann man praktisch von einer geschlossenen und isolierenden Schicht ausgehen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigen (Abb. 6.28, rechts), dass sich eine geschlossene Polyphenolschicht um das CNT-Bündel gebildet hat. Um aber einen kleinen Bereich des CNT-Netzwerkes freizulegen, muss die Polyphenolbeschichtung partiell wieder entfernt werden. Durch Eintauchen in einem Grundelektrolyten (z.B. 0,1M KCl) und Anlegen eines kurzen Potentialpulses von $E = -1 \text{ V}$ (gegen Kalomel) kann die Polymerschicht abgelöst werden. Offensichtlich ist Polyphenol zumindest für sehr kleine Moleküle bzw. Ionen noch durchlässig, so dass sich bei entsprechend negativem Potential gasförmiger Wasserstoff gemäß



an den CNTs entwickeln kann, welcher dann das Polymer von den CNTs ablösen kann. Dadurch wird nur der in Kontakt mit dem Elektrolyten stehende Teil abgelöst, der übrige Teil bleibt isoliert. Die Länge der freigelegten Spitze kann über die Eintauchtiefe kontrolliert werden. Das könnte z.B. auch für rasterelektrochemische Untersuchungen interessant sein, wo die elektrochemischen Umsetzungen möglichst an einer kleinen Fläche an der Spitze der Sonde stattfinden sollen. Die Effektivität einer solchen Manipulation des CNT-Netzwerk-UME lässt sich durch Messung der Grenzströme vor und nach der isolierenden Beschichtung abschätzen. Abb. 6.29 zeigt REM-Aufnahmen eines Polyphenol beschichteten CNT-Bündels, dessen Spitze

derart wieder freigelegt wurde und deren Grenzströme analog Abb. 6.26 (Seite 104) untersucht wurden.

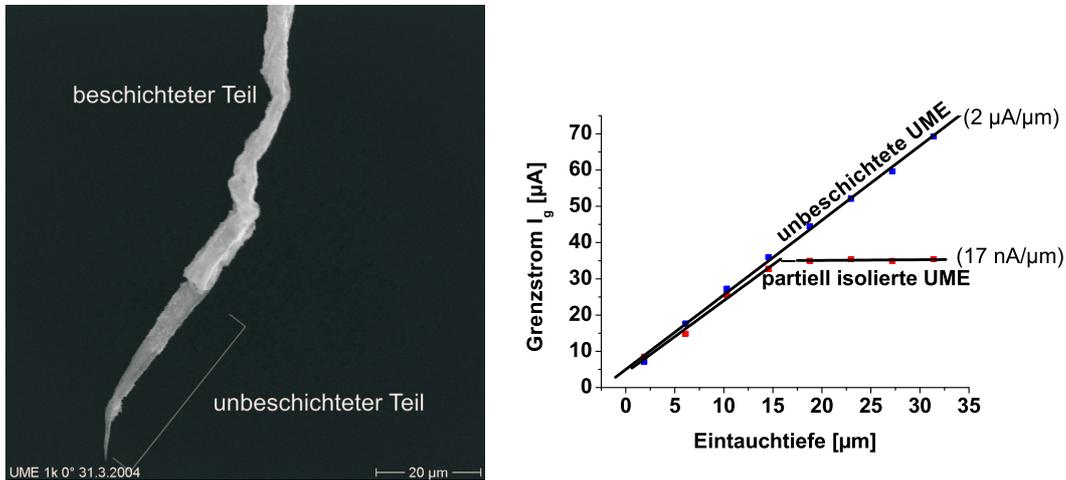


Abbildung 6.29: REM–Aufnahmen eines partiell mit Polyphenol beschichteten CNT–Bündels und Messung der Grenzströme im 5mM $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ vor und nach Beschichtung mit anschließender Freilegung der Spitze (vergl. Abb. 6.26 (Seite 104)).

Der Grenzstrom verändert sich im isolierten Teil mit zunehmender Eintauchtiefe praktisch nicht mehr. Die lineare Regression für diesen Teil ergab zwar eine leichte Steigung von etwa 17 nA/µm, diese liegt aber im Fehlerbereich der Messpunkte und lässt sich damit nicht eindeutig als Leckstrom interpretieren. Das Experiment wurde mit $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ durchgeführt und damit zeigt sich, wie effektiv die Isolierung mit Polyphenol auch für dieses outer–sphere–System ist. Im gezeigten Beispiel beträgt die Länge des freigelegten Teils etwa $\sim 15 \mu\text{m}$. Mit entsprechend feineren Positioniersystemen sollte sich aber der freigelegte Bereich deutlich verringern lassen.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass entsprechend strukturierte CNT–Netzwerke nicht nur in Matrix–Bildschirmen Anwendung finden könnten, sondern sich insbesondere auch besondere elektrochemische Fragestellungen geeignet erscheinen. Die Charakteristika einer Ultramikroelektrode konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig an strukturierten CNT–Netzwerken demonstriert werden. Weiterhin konnte durch Beschichtung der Oberfläche ein Weg für weitere Manipulationen aufgezeigt werden. Damit könnten sich neue Anwendungsmöglichkeiten für kinetische und analytische Untersuchungen in der Elektrochemie eröffnen.

6.4 Oberflächenfunktionalisierte CNT-Netzwerke

6.4.1 Allgemeines

Die Prozessierung von CNTs geht oft mit einer chemischen Funktionalisierung einher, die in vielen Fällen durchaus erwünscht ist, wenn sie allgemein zu verbesserten Eigenschaften führen kann. Die vielfältigen Möglichkeiten zur Funktionalisierung von CNTs in Tabelle 3 (Kap. 2.5) machen deutlich, dass die nicht-kovalente Funktionalisierung der CNT-Oberfläche durch Adsorption bzw. Beschichtung einen relativ großen Anteil hat und dieser Möglichkeit daher eine wichtige Bedeutung beikommt. Da CNTs quasi nur aus Oberfläche bestehen, haben alle Vorgänge auf deren Oberfläche auch einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der gesamten CNT. Polymer-beschichtete CNTs werden dabei meist als selektive Membranen für gasförmige oder in Flüssigkeiten vorliegenden Analyten eingesetzt. Die Vielzahl der Polymere, die ihrerseits weiter modifiziert werden können, lässt das Potential dieses Konzeptes erahnen. Metallbeschichtete CNTs hingegen werden ebenfalls für Sensorische Anwendungen vorgeschlagen, aber auch für die Katalyse. Insbesondere diese beiden Möglichkeiten gewinnen durch potentielle Anwendungen auf dem Umwelt- und Energiesektor zunehmend an Bedeutung. Im Bereich der Sensoren erlauben die halbleitenden Eigenschaften der CNTs die Detektion von Adsorbaten mit Akzeptor- bzw. Donator-Eigenschaften, was z. B. für Gase wie NH_3 , CO oder NO_2 demonstriert wurde.^{131,132} Gase, die keine oder nur schwache Akzeptor/Donor-Eigenschaften aufweisen, wie etwa das Treibhausgas CH_4 , können dennoch über ihre Wechselwirkungen mit bestimmten Übergangsmetallen (Pt, Pd, Ru) detektiert werden, da sie durch Komplexbildung und Ladungsverschiebungen mit dem Metall auch die elektronischen Eigenschaften der CNT zu ändern vermögen.¹³⁸ Im Bereich katalytisch aktiver Oberflächen sind vor allem Anwendungen als Elektrodenmaterial in Niedertemperatur-Brennstoffzellen von großem Interesse. Prinzipiell dienen dabei die CNTs als elektrisch kontaktierbarer Träger des eigentlich reaktiven Materials auf der CNT-Oberfläche. Als Beispiel für diese beiden Arten der Oberflächenfunktionalisierung werden im anschließenden Kapitel die speziellen Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten eines dünnen (transparenten) Polyanilin-beschichteten CNT-Netzwerkes (Kap.6.4.2) bzw. eines dickeren mit Pt-Partikeln belegten CNT-Netzwerkes (Kap.6.4.3) erörtert.

6.4.2 Oberflächenfunktionalisierung mit Polyanilin: Transparenter und flexibler pH Sensor

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig die elektrochemische Beschichtung eines CNT-Netzwerkes mit einem leitfähigen Polymer untersucht. Ziel war es einerseits, die

Eigenschaften des CNT-Netzwerkes, wie etwa Transparenz und Flexibilität, mit denen des gewählten Polymers zu kombinieren. Als Beispiel für das leitfähige Polymer wurde kam Polyanilin zur Anwendung. So konnten die pH-sensitiven Eigenschaften des Polyanilins ausgenutzt werden, um erstmalig einen transparenten und flexiblen, potentiometrischen pH-Sensor zu realisieren, wobei das CNT-Netzwerk als elektrischer Kontakt diente. Andererseits soll auch demonstriert werden, wie sich die hohe Transparenz des CNT-Netzwerkes ausnutzen lassen, um die Beschichtung auch optisch zu charakterisieren.

6.4.2.1 Einleitung und Herstellung

Für selektive Polymerbeschichtungen von CNTs bzw. CNT-Netzwerken bietet sich die Elektropolymerisation als gut zu kontrollierende Methode an. Sie bietet den Vorteil, dass die Abscheidung nur auf den leitfähigen CNTs erfolgt, aber nicht auf dem Substrat. Im Fall von transparenten CNT-Netzwerken bleibt damit die Transparenz weitgehend erhalten. Neben nicht leitfähigen Polymeren als isolierende Beschichtung (wie etwa Polyphenol, Kap. 6.3.3) sind besonders auch leitfähige Polymere (wie Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen) von Interesse. Ihre Leitfähigkeit gewährleistet einen elektronischen Kontakt zum CNT-Netzwerk, wodurch polymerspezifische Reaktionen an der Oberfläche elektronisch detektiert werden können. Das Polymer dient also dabei allgemein als Transducer, der ein chemisches oder physikalisches Phänomen in ein messbares elektronisches Signal umwandelt und welches dann über das CNT-Netzwerk gemessen werden kann. Darüber hinaus macht die Transparenz des beschichteten CNT-Netzwerkes auch optische Untersuchungen des beschichteten Materials möglich. Insbesondere durch die allgemeine Reaktionsträgheit bzw. Korrosionsbeständigkeit des Kohlenstoffs in vielen Elektrolyten bieten sich dünne CNT-Netzwerke als Alternative zu dünnen Metallfilmen oder ITO an. Die Beschichtung dünner CNT-Netzwerke mit einem sensitiven Material führt nun durch die Kombination beider Eigenschaften zu transparenten und flexiblen Sensoren. Derartige Sensoren erlauben sowohl optische als auch elektronische Messungen ein- und desselben chemisch-physikalischen Phänomens und wären aufgrund der einfachen Herstellung und flexiblen Bauweise vielseitig einsetzbar. Ein ideales Beispiel dafür bieten Polyanilin beschichtete CNT-Netzwerke. Polyanilin (Pani) zeichnet sich unter den verschiedenen intrinsisch leitfähigen Polymeren besonders durch vielfältige Strukturvarianten aus, die nicht durch Oxidation/Reduktion, sondern auch Protonierung/Deprotonierung entstehen. Insbesondere auf dieser Fähigkeit zu Säure/Base-Reaktionen beruht die Verwendung des Polyanilins als ein pH-sensitives Material und gilt unter den verschiedenen Polymeren als das am beste geeignete Material zur pH-Bestimmung.¹¹³ Die Sonderstellung des Pani beruht auf der Tatsache, dass die mit dem pH-Wert einhergehenden chemischen und elektronischen Strukturänderungen auch als Farbänderungen im sichtbaren Bereich zu beobachten sind. Daher eignet sich Pani grund-

sätzlich, den pH–Wert sowohl potentiometrisch oder konduktometrisch, als auch optisch zu messen.

Allgemein kann man im Polyanilin zwischen drei Oxidationsstufen unterscheiden:

- Leukoemeraldin (LE), der farblosen, vollständig reduzierten Form, die elektronisch einem undotierten Halbleiter entspricht und bei RT elektrisch isolierend ist.
- Emeraldin, der einzigen leitfähigen Form mittlerer Oxidationsstufe. Emeraldin kann protoniert/deprotoniert werden und kann daher als Base (EB) oder als Salz (ES) vorliegen.
- Pernigranilin (PG), der stark oxidierten Form, welche nicht mehr leitfähig ist und violett erscheint.

In Abb. 6.30 sind die verschiedenen Redox– und pH–abhängigen Strukturen des Polyanilins schematisch dargestellt:

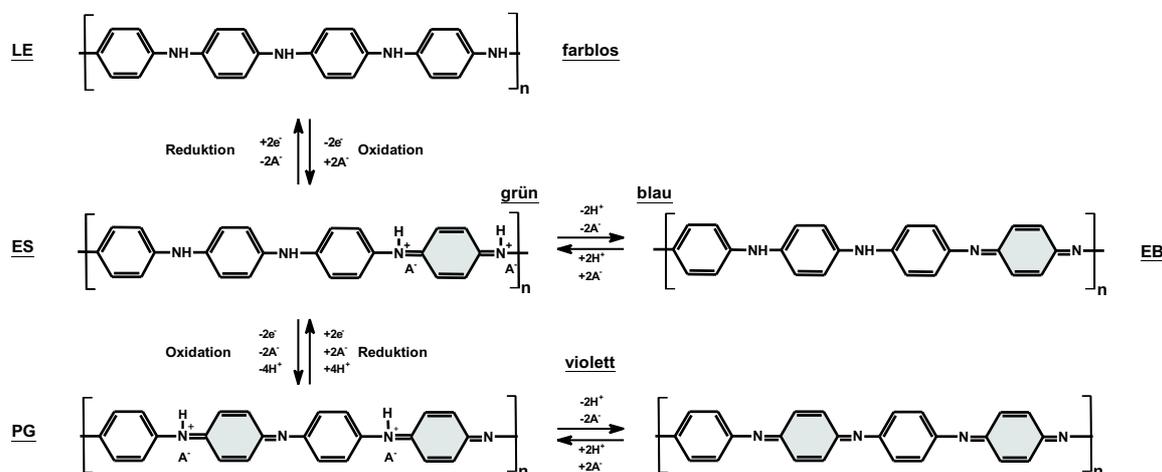


Abbildung 6.30: Redox–Mechanismus des Polyanilins und die pH–abhängigen Strukturen des Polyanilins (chinoide Strukturen sind grau unterlegt).

Als oberflächensensitive Beschichtung in transparenten CNT–Netzwerken lassen sich nun (erstmalig) beide Messmethoden in einem einzigen Sensor kombinieren und man erhält eine flexible und transparente pH–Elektrode. Dabei bietet sich die Möglichkeit, nahezu jedes Substrat mit CNTs zu beschichten, ebenso die Möglichkeit, nahezu jedes Substrat in einem zweiten Schritt (Polyanilinbeschichtung des CNT–Netzwerkes) in einen pH–Sensor umzuwandeln.²⁶⁷ Abb. 6.31 zeigt derartige pH–Sensoren, die aus einer Overheadfolie (Polyethylenterephthalat) bzw. einem Klingeldraht gemacht wurden.

Viele andere Konstruktionen für schwer zugängliche Stellen oder für orts aufgelöste Messungen durch strukturierte CNT–Netzwerke sind ebenfalls denkbar. Im Fall der pH–Messung ergeben sich dadurch neue Möglichkeiten und Perspektiven, die eine interessante Alternative zur den herkömmlichen, eher großen und auch zerbrechli-

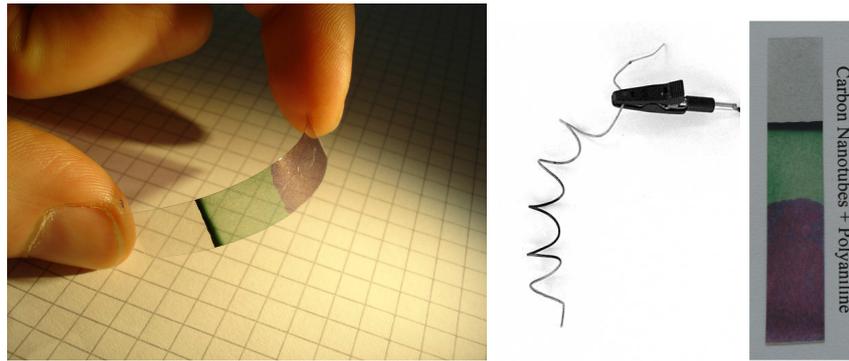


Abbildung 6.31: Transparente und flexible pH-Sensoren aus anwenderdefinierten Substraten.

chen pH-Elektroden aus Glas darstellen. Die eigentliche Beschichtung der CNTs gelingt relativ einfach durch elektrochemische Polymerisation des Anilins zu Polyanilin. Bewährt hat sich dabei eine potentiostatische Polymerisation aus 0,1M Anilin in 1M H_2SO_4 . Allerdings führt der relativ hohe elektrische Widerstand des CNT-Netzwerkes zu einem Potentialabfall entlang der Eintauchtiefe, was während der Abscheidung zu einem Gradienten in der Dicke der Polymerschicht führt. Neben der Abscheidungs-dauer entscheidet also auch die Eintauchtiefe über die Dicke der Polyanilinschicht. Abb. 6.32 zeigt REM-Aufnahmen für ein Pani/CNT-Netzwerk auf einer Overheadfolie (Polyethylenterephthalat) für zwei verschiedene Eintauchtiefen nach etwa 3 Stunden Polymerisationsdauer.

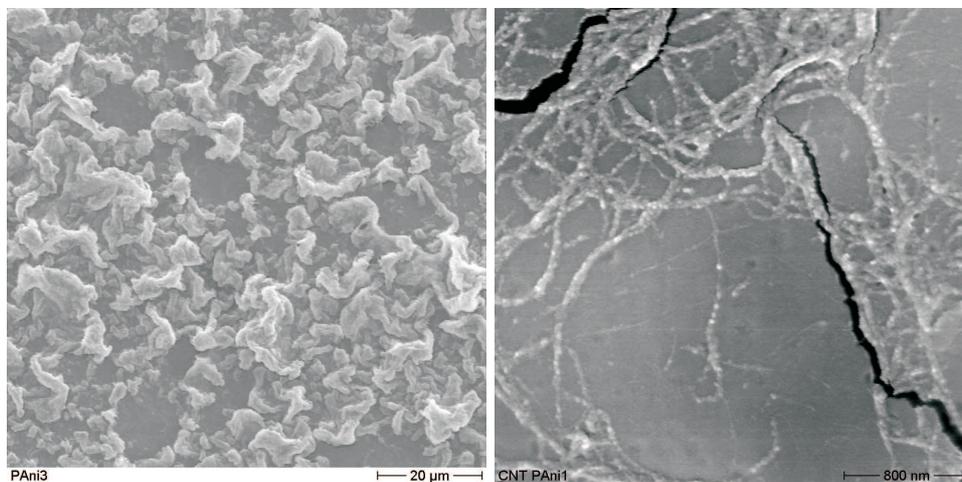


Abbildung 6.32: REM-Aufnahmen von potentiostatisch abgeschiedenem Polyanilin auf dünnen CNT-Netzwerken nach 3 Stunden Polymerisation und ca. 0,2 cm (links) und 1 cm (rechts) Eintauchtiefe.

Es zeigt sich hier deutlich, dass sich das Polymer zunächst entlang des CNT-Netzwerkes abscheidet und erst dann ein vermehrtes Dickenwachstum eintritt. Geht man

davon aus, dass einerseits das tatsächlich anliegende Potential nur Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation, aber nicht auf dessen Mechanismus hat, andererseits, dass die Polymerisation bevorzugt an den leitfähigsten Stellen stattfindet (geringster Potentialabfall), so lässt sich daraus schließen, dass Pani eine deutlich geringere Leitfähigkeit gegenüber dünnen CNT-Netzwerken hat. Daraus folgt, dass sich auch die Leitfähigkeit eines CNT-Netzwerkes nicht durch Beschichtung mit einem leitfähigen Polymer signifikant ändern lässt. Daher erscheint als pH-sensitive Messmethode die Potentiometrie gegenüber der Konduktometrie grundsätzlich geeigneter. Die Bestimmung der pH-Wert abhängigen optischen und potentiometrischen Verhaltens des CNT/Pani-pH-Sensors wird nun im folgenden erörtert. Als Lösungen dienten dabei folgende Puffersysteme im pH-Bereich von 1–13, die entsprechend der jeweiligen pKs-Werte verwendet wurden:

Puffersystem	pKs-Werte	pH-Bereich
$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2,12	1–3
Zitronensäure/HCitrat-	4,76	4–5
$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	7,2	6–8
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	10,25	9–10
$\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$	12,33	11–13

Tabelle 6.2: Puffersysteme mit pKs-Werten und dem entsprechenden pH-Bereich.

Zur Aufnahme der optischen Spektren wurden die Proben nach jeweils 5-minütigem Eintauchen in die entsprechende Pufferlösung nur trocken geblasen, aber nicht gewaschen, um den pH-Wert der Probe auch außerhalb der Pufferlösung möglichst lange aufrecht zu erhalten.

6.4.2.2 pH-Abhängigkeit der UV/VIS Spektren

Das Emeraldin ist die entscheidende Struktur bei der pH-Messung mit Polyanilin. Wird das Leukoemeraldin (LE) oxidiert, entstehen im konjugierten System energiereichere chinoide Strukturen. Bei hohen pH-Werten entsteht dabei die völlig deprotonierte Form des Emeraldins, die Emeraldin Base (EB). Im Bändermodell machen sich die chinoiden Strukturen als unbesetzte Zustände in der Bandlücke bemerkbar, die optische Übergänge im UV/VIS-Spektrum ermöglichen (Abb 6.33 auf der nächsten Seite).

Neben den π/π^* -Übergängen der benzoiden Einheiten bei ~ 315 nm ($\sim 3,9$ eV) ist also eine weitere Bande bei $\lambda \sim 585$ nm ($\sim 2,1$ eV) zu beobachten, die den chinoiden Einheiten zuzuordnen ist. Sie entspricht der Absorption von gelbem Licht, woraus die Blaufärbung von Polyanilin im stark basischen Milieu resultiert.

Mit abnehmendem pH-Wert lässt sich für beide Banden neben einer Rotverschie-

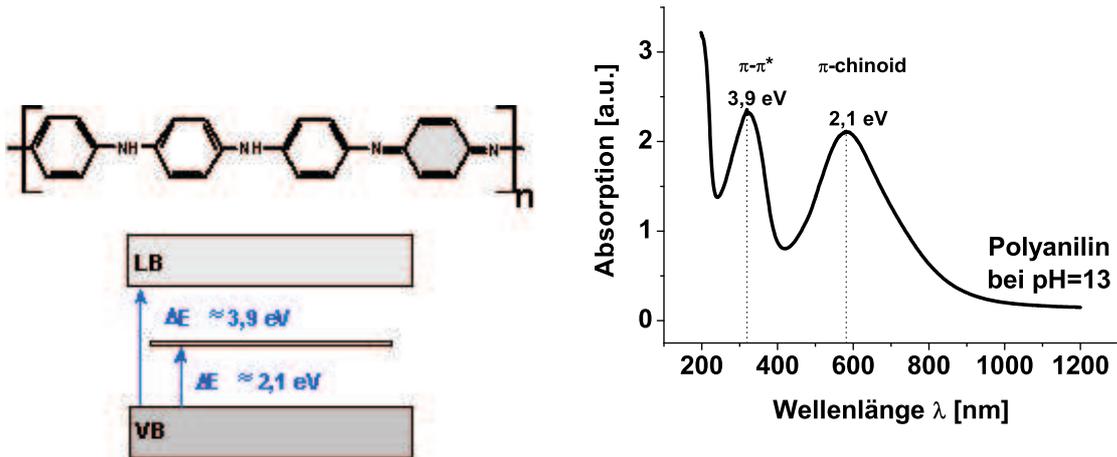


Abbildung 6.33: Struktur (chinoider Teil grau unterlegt), vereinfachtes Bandschema mit den beobachteten optischen Übergängen und das UV/VIS-Spektrum des deprotonierten (pH=13) Emeraldins (EB).

bung vor allem eine Verringerung der Intensitäten beobachten, was darauf hindeutet, dass die Anzahl beider Struktureinheiten in dieser Form abnimmt (Abbildung 6.34). Insbesondere die starke Intensitätsabnahme der Bande bei 585 nm, deutet darauf hin, dass die chinoiden Strukturelemente bevorzugt protoniert werden. Gleichzeitig erscheinen zwei neue Banden bei $\lambda \sim 430$ nm ($E \sim 2,9$ eV) und ~ 820 nm ($E \sim 1,5$ eV).

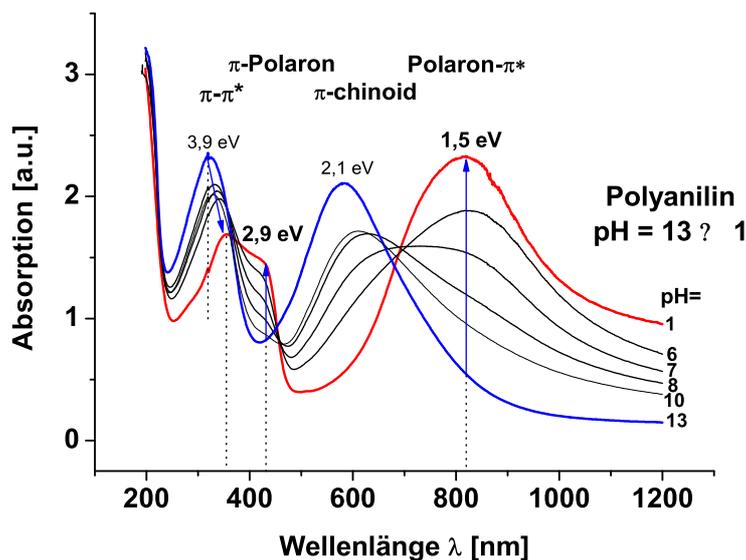


Abbildung 6.34: PH-Abhängigkeit der UV/VIS Spektren von Polyanilin auf einem transparenten CNT-Netzwerk.

Ursache für diese beiden neuen Banden ist die Entstehung eines Polaronbandes^{*}, welches sich durch Protonierung der chinoiden Strukturen ausbilden kann. Dieser protonierte chinoider Teil stellt ein positives Bipolaron dar, welches grundsätzlich zu zwei unbesetzten Zuständen in der Bandlücke führt. Das teilweise protonierte Emeraldin hat also nun die Eigenschaften eines p-dotierten Halbleiters, dessen Dotierungsgrad vom pH-Wert abhängt. Jedoch ermöglicht eine interne Redoxreaktion eine Umstrukturierung des Polyanilins, wodurch das energieärmere konjugierte System wiederhergestellt werden kann. Dabei wird das positive Bipolaron in zwei positive Polarone getrennt, welche sich zu einem Polarongitter reorganisieren können (Abb. 6.35).

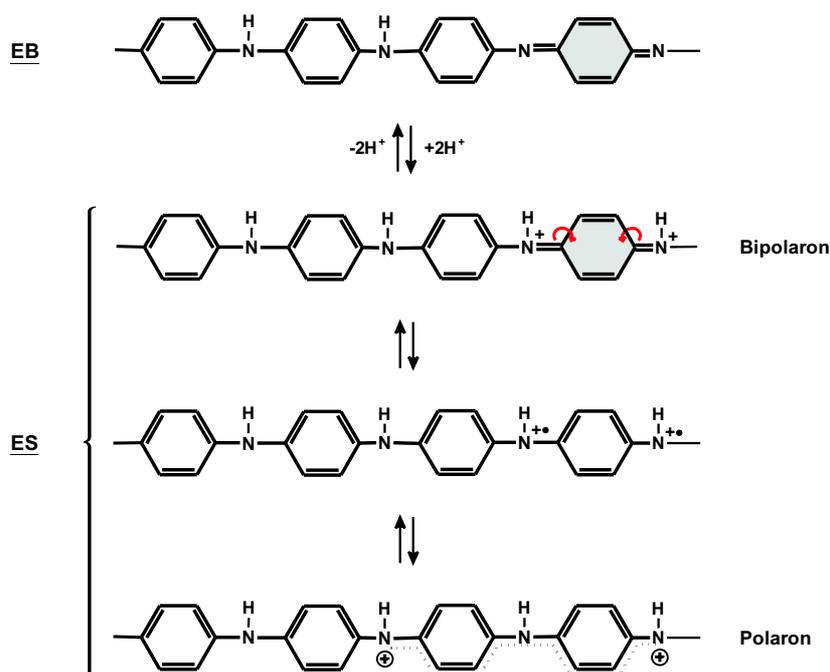


Abbildung 6.35: Dissoziation des Bipolarons (chinoider Teil grau unterlegt) in zwei Polarone und Reorganisation zu einem Polarongitter.

Im Bändermodell verschwinden also mit zunehmender Protonierung die den chinoiden Strukturen zugeordneten Zustände in der Bandlücke und stattdessen bilden sich zwei Polaronbänder aus. Theoretische Berechnungen zeigen,²⁶⁸ dass das obere Polaronband mit dem Leitungsband quasi degeneriert ist. Damit befindet sich nur das untere Polaronband in der Bandlücke, welches halbbesetzt ist. Das entspricht auch der beobachteten metallischen Leitfähigkeit des protonierten Emeraldins²⁶⁹ und der zunehmenden Absorption im IR-Bereich durch die frei beweglichen Ladungsträger. Neben den π/π^* -Übergängen werden weitere Übergänge in das Polaronband möglich, wobei theoretische Berechnungen zeigen, dass die Absorption bei 425 nm

* Zur elektronischen Struktur leitfähiger Polymere siehe z.B. Ref. 171.

Anwendungen

(bzw. 2,9 eV) der Anregung aus einem tiefer liegenden Band (σ -Band) entspricht.²⁶⁸ Diese zusätzliche Absorption im violetten Energiebereich ($h\nu = 2,8 - 3,2$ eV) führt zur grün-gelblichen Farbe des Polyanilins in sauren Lösungen. Die Bildung des Polaronbandes hat auch eine Verformung des Polymergerüsts zur Folge, was zu einer erhöhten Leitfähigkeit entlang der Polymerkette und als hypsochromer Effekt zur beobachteten Rotverschiebung führt.²⁷⁰ Abb. 6.36 stellt zusammenfassend die chemische Struktur des protonierten Emeraldins dem vereinfachten Bandschema und den entsprechenden optischen Übergängen im Spektrum gegenüber.

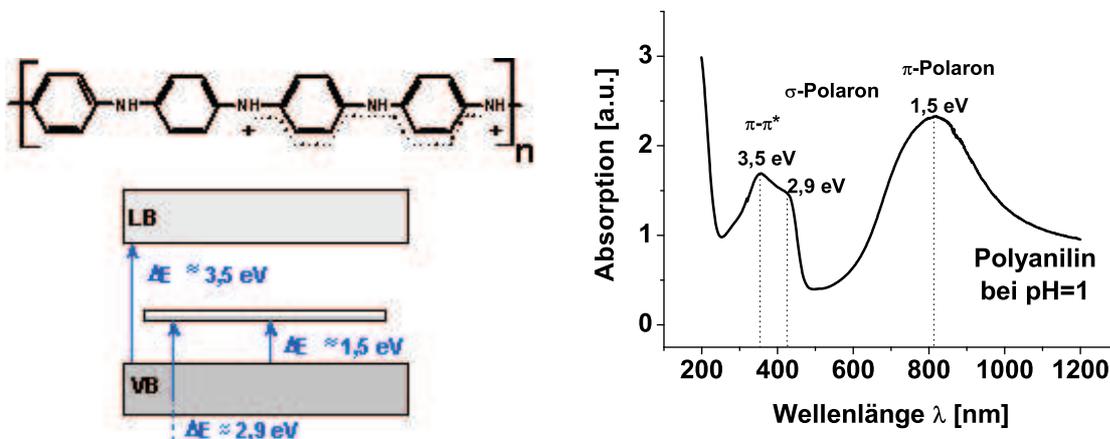


Abbildung 6.36: Struktur, vereinfachtes Bandschema mit den beobachteten optischen Übergängen und das entsprechende UV/VIS-Spektrum des stark protonierten (pH=1) Emeraldins (ES).

Das vollständig oxidierte Polyanilin (Pernigranilin, PG) wiederum ähnelt in erster Näherung der chemischen und elektronischen Struktur des völlig deprotonierten Emeraldins (EB). Jetzt weist aber jeder zweite Ring eine chinoide Struktur auf, welche gegenüber den benzoiden Einheiten stark verdreht sind, sodass keine ausgedehnte Konjugation der π -Elektronen entlang der Polymerkette möglich ist. Pernigranilin ist ein Isolator und das Spektrum ähnelt dem des deprotonierten Emeraldins (EB) mit einer Bande.²⁷¹

In Abb. 6.37 auf der nächsten Seite sind noch einmal die pH- und redoxabhängigen chemischen und elektronischen Strukturen des Polyanilins auf Grundlage der gemessenen Spektren zusammengefasst.

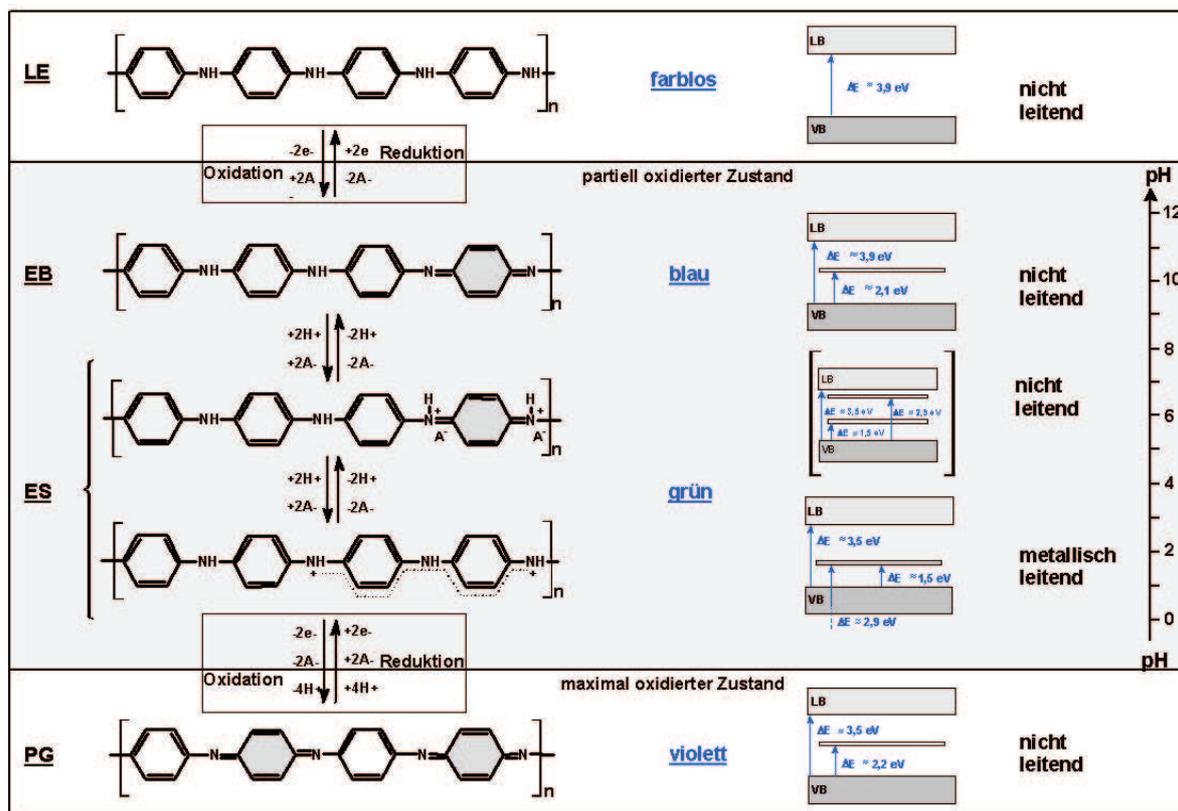


Abbildung 6.37: Die verschiedenen pH- und redoxabhängigen Strukturen des Polyanilins und die entsprechenden elektronischen Zustände.

6.4.2.3 Optischer pH-Response

Die pH-Abhängigkeit der Farbe des Polyanilins lässt sich als Beschichtung transparenter CNT-Netzwerke gut verfolgen (Abb 6.38). Dabei verschiebt sich die Farbe mit zunehmendem pH-Wert in den kürzerwelligen Energiebereich, also von grün nach blau (vergl. Abb. 6.34 (Seite 112)).

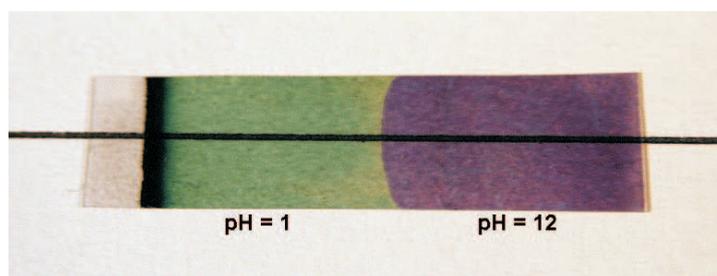


Abbildung 6.38: CNT/Polyanilin-Netzwerk auf Overheadfolie (Polyethylenterephthalat). Linker Bereich: Ohne Polyanilin-Beschichtung, mittlerer Bereich: eingetaucht in saure Lösung (pH~1), rechter Bereich: eingetaucht in basische Lösung (pH~12)

Anwendungen

Vergleichbare Untersuchungen wurden bereits auf Glassubstraten^{274,275} oder in Polystyrolküvetten²⁷⁶ durchgeführt, die jedoch keine flexiblen Substrate darstellen und daher von weniger praktischem Interesse sind. Abb. 6.39 zeigt noch einmal die Spektren für pH = 1 und 13, die Spektren für die anderen pH-Werte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

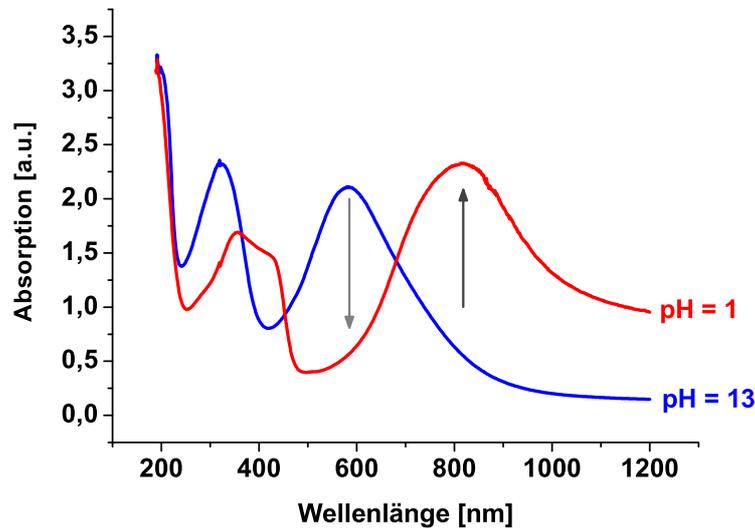


Abbildung 6.39: PH-abhängige Absorptionsspektren im UV/VIS/NIR-Bereich für dünne CNT/Polyanilin-Netzwerke.

Zur optischen pH-Bestimmung erscheinen vor allem die Banden bei 585 nm und 820 nm geeignet, da sie sich am stärksten mit dem pH-Wert ändern. Abb. 6.40 zeigt den pH-abhängigen Verlauf der Absorption bei diesen Wellenlängen.

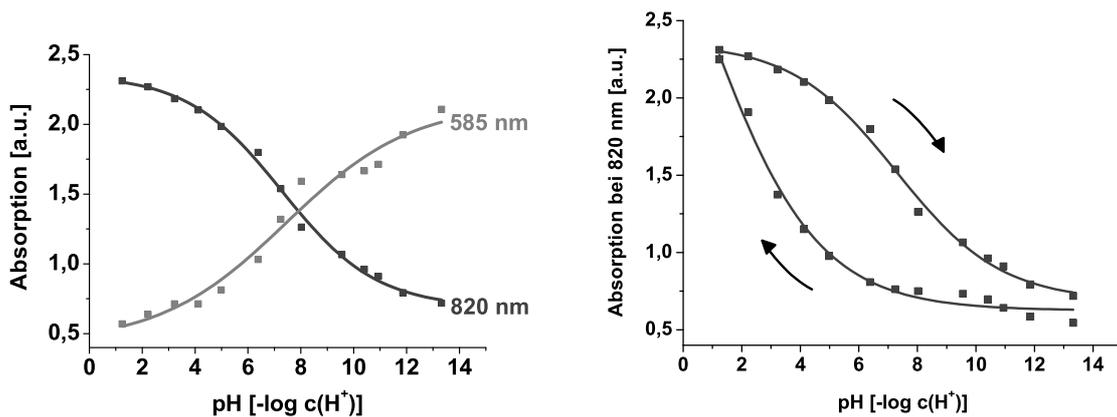


Abbildung 6.40: PH-abhängige Absorption der CNT/Polyanilin-Netzwerke bei $\lambda = 585$ nm bzw. $\lambda = 820$ nm (links) und Hysterese für $\lambda = 820$ nm (rechts).

Es zeigt sich, dass für beide Wellenlängen ein annähernd linearer Verlauf der Absorptionsänderung nur im mittleren pH-Bereich ($\sim \text{pH} = 4\text{--}10$) auftritt. Extreme pH-Werte können demnach nur schlecht bestimmt werden. Weiterhin lässt sich auch eine starke Hysterese beobachten (Abb. 6.40, rechts), die für alle Wellenlängen gilt. Damit wird eine eindeutige pH-Bestimmung auch im mittleren pH-Bereich unmöglich. Polyanilin eignet sich demnach nur sehr begrenzt für eine optische pH-Bestimmung. Allerdings bietet die Leitfähigkeit des transparenten CNT-Netzwerkes auch die Möglichkeit zur potentiometrischen pH-Bestimmung.

6.4.2.4 Potentiometrischer pH Response

Betrachtet man das (partiell protonierte) Polyanilin (Pani) als pH-sensitive Oberfläche mit einer gewissen Protonenaktivität a_{Pani} , so lässt sich dessen pH-abhängige elektromotorische Kraft (EMK) EMK_{Pani} nach der Nernst'schen Gleichung beschreiben

$$EMK_{\text{Pani}} = EMK_{\text{Pani}}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{H}^+, \text{Pani}}}{a_{\text{H}^+, \text{Lsg}}} \right] \quad (6.10)$$

wobei $EMK_{\text{Pani}}^{\ominus}$ dem Standardpotential des Polyanilins entspricht. Mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode (engl.: *saturated calomel electrode*, SCE) als pH-stabile Referenzelektrode lässt sich die pH-abhängige Potentialdifferenz als EMK des Polyanilin/CNT pH-Sensors in einfacher Weise messen. Die potentialbestimmende Aktivität a_i (Gl. 6.7) lässt sich bei gegebener Konzentration c_i über den Aktivitätskoeffizienten f_i ausdrücken. Nach dem Debye-Hückel'schen Grenzgesetz wiederum hängt der mittlere Aktivitätskoeffizient f in einer verdünnten wässrigen Lösung bei RT von der Ionenstärke I_{ion} der Lösung ab, wobei z^{\pm} die Ladung der Ionen bezeichnet.²⁶¹

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad \log f_{\pm} = 0,05091 \cdot z^+ z^- \sqrt{I_{\text{ion}}} \quad (6.11)$$

Um also die Potentialabhängigkeit von der Ionenstärke zu eliminieren, wurde die Ionenstärke aller Pufferlösungen angeglichen und auf etwa 10mM eingestellt. Das Polyanilin/CNT-Netzwerks als potentiometrischer pH-Sensor soll im folgenden anhand sensortypischer Kenngrößen wie Linearität, Reproduzierbarkeit, Signalstabilität und Selektivität charakterisiert werden.

–Linearität

Abb.6.41 zeigt den Versuchsaufbau und die gemessene pH-Abhängigkeit der EMK für ein reines CNT-Netzwerk und für ein Polyanilin/CNT-Netzwerk (jeweils auf einem konventionellem Klingeldraht), wobei für den dargestellten EMK-Wert der Mittelwert nach 5 Minuten Messzeit genommen wurde.

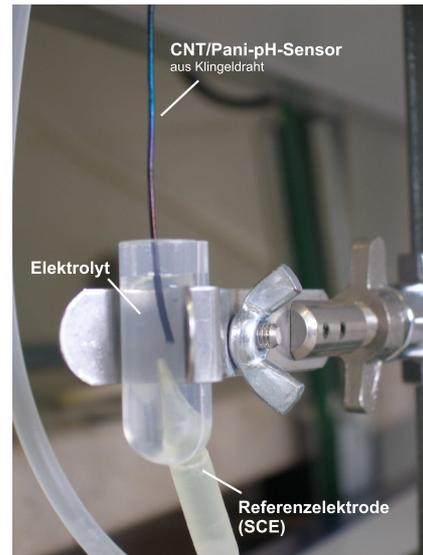
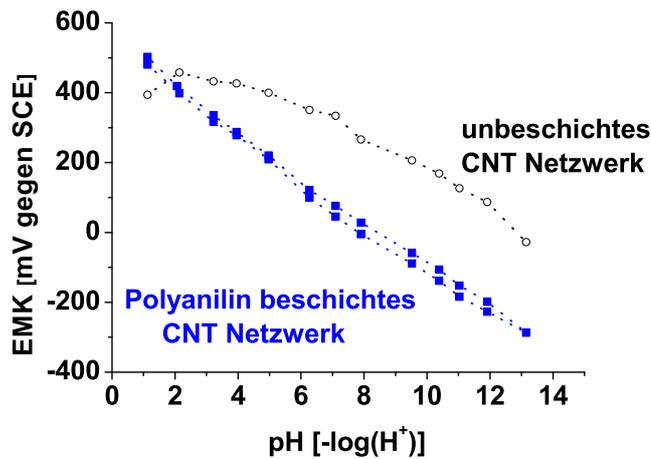


Abbildung 6.41: Links: pH–Abhängigkeit der EMK für ein reines CNT–Netzwerk (schwarz) und für ein Polyanilin/CNT–Netzwerk (blau). Rechts: Versuchsaufbau mit beschichtetem Klingeldraht (oben) und Referenzelektrode (unten).

Man erkennt im Vergleich, dass die Polyanilinbeschichtung das Sensorverhalten gegenüber dem reinen CNT–Netzwerk deutlich verbessert. Der lineare Bereich erstreckt sich über den gesamten pH–Bereich und nur eine leichte Hysterese ist zu beobachten. Einige Proben zeigten eine Steigung von genau 58 mV/pH, was dem idealen Nernst’schen Verhalten entspricht, wenn nur ein Proton pro Elektron in den potentialändernden Mechanismus involviert ist. Die durch die Nernst’sche Gleichung theoretisch limitierte Steigung wäre demnach erreicht.²⁷⁷ In Abb. 6.41 zeigt auch das reine CNT–Netzwerk eine gewisse pH–Abhängigkeit der EMK. Dieses Verhalten, welches sich auch bei Graphit oder amorphem Kohlenstoff beobachten lässt,²⁷⁸ ist auf oxidische funktionelle Gruppen zurückzuführen, die entsprechend Abb. 6.42 in einer Säure/Base–Reaktion auf Änderungen des pH–Wertes reagieren.²⁷⁹

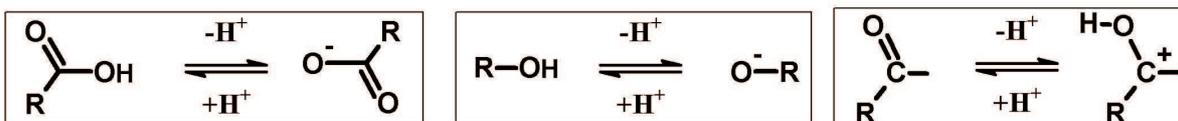


Abbildung 6.42: Schema der Säure/Base–Reaktion funktioneller Oxid–Gruppen.

–Signalstabilität/Drift

Für alle Messungen wurde mit der Aufzeichnung der EMK begonnen, bevor der Sensor in die Pufferlösung eingetaucht wurde. Innerhalb von 1–2 Sekunden nach Eintauchen stabilisiert sich das Messsignal und bleibt weitgehend stabil (Abb. 6.43 links).

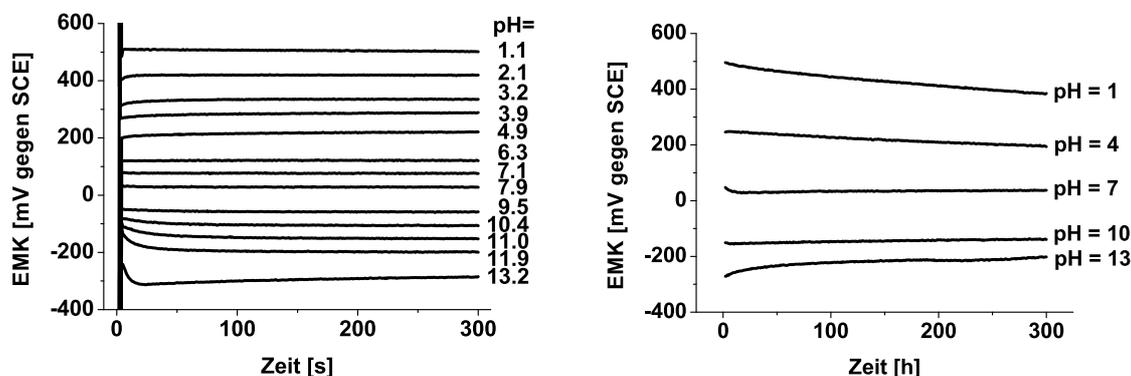


Abbildung 6.43: Zeitabhängigkeit der EMK des Polyanilin/CNT Sensors in verschiedenen Pufferlösungen. (Zeiteinheiten links: Sekunden, rechts: Stunden)

Das relativ schnelle Ansprechverhalten lässt sich auf die offene Netzstruktur und die dünne Polyanilin-Beschichtung zurückführen, welche einen schnellen und vollständigen Austausch von Ionen begünstigt. Um eine Drift des Signals besser beurteilen zu können, wurde die Stabilität über einen Zeitraum von 5h für 5 verschiedene pH-Werte (pH = 1, 4, 7, 10, 13) gemessen. Es zeigte sich, dass die Drift des Signals für die mittleren pH-Werte bei etwa 2mV/h lag während sie für extreme pH-Werte auf etwa 10mV/h ansteigt (Abb. 6.43 rechts). Ursache für das pH-Wert abhängige Driftverhalten könnte zum einen in der Degradation von Substrat und Beschichtung liegen. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die Drift der EMK bei zunehmender Dicke der Polyanilinbeschichtung ebenfalls ansteigt. Der Grund dafür liegt vermutlich in unterschiedlichen Austauschraten der Protonen an der Oberfläche und im inneren Netzwerk des Polyanilins. Mit zunehmender Beschichtungsdicke müssen also auch die langsameren Diffusionsprozesse im Inneren des Polyanilins berücksichtigt werden.²⁸⁰

–Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der EMK des Polyanilin/CNT-pH-Sensors ist eine weitere wichtige Kenngröße. Dabei muss ein pH-Sensor auch plötzliche pH-Änderungen über viele Größenordnungen ertragen können. Zur Simulation einer derartigen Situation wurde die Probe sukzessive in Lösungen mit den jeweiligen pH-Werten 2 → 7 → 12 → 4 → 10 eingetaucht. Die ganze Messreihe wurde 3x wiederholt. Als Vergleich diente der gleiche Test eines unbeschichteten CNT-Netzwerkes (Abb. 6.44).

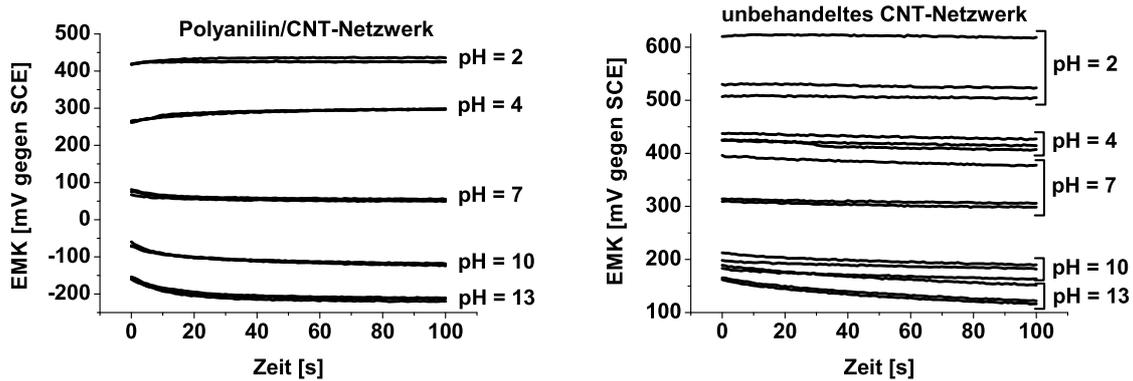


Abbildung 6.44: Reproduzierbarkeitstest der EMK von Polyanilin-beschichteten (links) bzw. unbeschichteten CNT-Netzwerken (rechts) durch dreimaliges sukzessives Eintauchen in Lösungen mit pH = 2 → 7 → 12 → 4 → 10.

Man erkennt klar, dass erst die Polyanilinbeschichtung die Reproduzierbarkeit des Signals gewährleistet, was in der linken Abbildung durch fast identische Messkurven deutlich wird. Unbehandelte CNT-Netzwerke hingegen zeigen zwar auch relativ stabile Signale, aber starke Schwankungen in den absoluten EMK-Werten.

–Selektivität

In realen Lösungen liegen meist auch andere Ionen vor, welche sich ebenfalls an das freie Elektronenpaar am Stickstoff anlagern können und damit in Konkurrenz zu den Protonen stehen. Das gilt insbesondere für chemisch sich ähnlich verhaltende Ionen wie Li^+ , Na^+ und K^+ . Dadurch lässt sich der gemessene EMK-Wert nicht mehr eindeutig einer bestimmten H^+ -Konzentration zuordnen und ein Sensor würde falsche pH-Werte liefern. Für den Fall, dass alle Störionen S additiv wirken, lässt sich deren Einfluss beschreiben, indem die Nernst'sche Gleichung (Gl. 6.7) zur Nikolski-Eisenmann-Gleichung erweitert wird:²⁸¹

$$EMK_{Pani} = EMK_{Pani}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{\text{H}^+, Pani}}{a_{\text{H}^+, Lsg}} + \sum K_{M,S} \cdot a^{z_M/z_S} \right] \quad (6.12)$$

wobei z_M und z_S die Wertigkeiten des Messions bzw. des Störions sind. $K_{M,S}$ wird als Selektivitätskoeffizient des Messions M bzgl. eines Störions S bezeichnet und muss für jedes potentielle Störion separat ermittelt werden. Dazu stehen nach den Empfehlungen der IUPAC im allgemeinen drei verschiedene Methoden zur Auswahl:²⁸²

– Die Methode der getrennten Lösungen (engl.: *separate solution method*, SSM), bei welcher das Potential in zwei Lösungen mit gleicher Aktivität gemessen wird, welche aber entweder nur das Mession oder nur das Störion enthalten. Aus der Potentialdifferenz ergibt sich der Selektivitätskoeffizient.

– Die Methode der vermischten Lösungen (engl.: *fixed interference method*, FIM), bei welcher der pH-abhängige Potentialverlauf in Lösungen einmal ohne Anwesenheit des Störions gemessen wird und einmal mit konstantem Störionen hintergrund. Aus dem Schnittpunkt beider Messkurven lässt sich Selektivitätskoeffizient berechnen.

– Die dritte Methode ist die sog. 'matched potential method' (MPM). Hier startet man mit zwei Lösungen, die jeweils des Mession der gleichen Aktivität enthalten. In der ersten Vorlage werden Messionen zugegeben, bis sich die EMK bei einer bestimmten Messionenaktivität a_M auf einen Wert EMK' geändert hat. In der zweiten Lösung wird das Störion zugegeben, bis sich ebenfalls bei einer bestimmten Störionenaktivität a_S die gleiche EMK' einstellt. Aus der für diese Änderung benötigten Störionenaktivität a_S berechnet sich dann der Selektivitätskoeffizient nach

$$K_{M,S} = \frac{a_M - a_S}{a_S} \quad (6.13)$$

Im Falle des vorliegenden CNT/Pani-pH-Sensors wurde die letzte Methode auf die wichtigsten Störionen Li^+ , Na^+ und K^+ angewandt. In Abbildung 6.45 bzw. in Tabelle 6.5 sind die Messkurven sowie die jeweils ermittelten Selektivitätskoeffizienten als $\log(K_{H^+,S})$ -Werte gezeigt:

Störion M^+	Selektivitätskoeffizient $\log(K_{H^+,S})$
Li^+	-10,0
Na^+	-10,4
K^+	-10,5

Tabelle 6.4: Selektivitätskoeffizienten für typische Störionen des CNT/Pani-pH-Sensors.

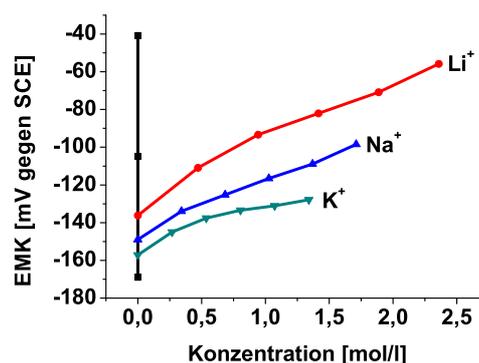


Abbildung 6.45: Bestimmung der Selektivitätskoeffizienten für Li^+ , Na^+ und K^+ nach der 'Matched Potential Method'.

Anschaulich bedeutet dabei z.B. $\log(K_{H^+,Li}) = -10,4$, dass Li^+ -Ionen das gleiche Signal wie Protonen erzeugen, wenn deren Konzentration um den Faktor $10^{10,4}$ höher ist. Vergleichbare $\log(K_{H^+,S})$ -Werte für Polyanilin wurden bereits auch mit der Methode der vermischten Lösungen gefunden.²⁸³

Zusammenfassend konnte erstmalig gezeigt werden, dass die Beschichtung von dünnen CNT-Netzwerken eine gute Möglichkeit darstellt, die ansonsten schwer prozess-

sierbaren leitfähigen Polymere zu stabilisieren. Dabei präsentiert sich das Polyanilin beschichtete CNT-Netzwerk als hochselektiver potentiometrischer pH-Sensor, dessen Selektivität offenbar nicht negativ von dem CNT-Netzwerk beeinflusst wird und durchaus mit der von Glas-pH-Sensoren vergleichbar ist.²⁸⁴ Damit konnte erstmals ein transparenter und flexibler pH-Sensor realisiert werden. Dieser CNT/Pani-pH-Sensor stellt eine interessante Alternative sowohl zu den eher großen und zerbrechlichen Glas-pH-Sensoren dar, als auch zu Festkörpermembranelektroden aus ionenaustauschenden Kristallen (z.B. AgS, AgCl, CdS, LaF₃, CuS, . . .).²⁶¹ Die Vorteile des CNT/Pani-pH-Sensors beruhen vor allem auf seine Flexibilität, Strukturierbarkeit (Miniaturisierung), leichte Handhabung und den völligen Verzicht auf eine Referenzlösung. Darüberhinaus konnte erstmalig auch die hohe Transparenz des CNT-Netzwerkes genutzt werden, um eine Beschichtung optisch zu charakterisieren. Alle bekannten Besonderheiten des Polyanilins konnten dabei beobachtet und bestätigt werden.

6.4.3 Oberflächenfunktionalisierung mit Platin: Gasdiffusionselektroden für Brennstoffzellen

Die Anwendung von CNTs in Brennstoffzellen wird immer wieder vorgeschlagen und diesbezügliche Untersuchungen an Platin-funktionalisierten CNTs wurden bereits durchgeführt. Allerdings wurde dabei das CNT-Material stets als mengenmäßig geringes Additiv auf der Oberfläche herkömmlicher Gasdiffusionselektroden verteilt. Diese waren nach wie vor notwendig, um die grundsätzliche Funktionalität der Elektrode aufrechtzuerhalten. Erstmalig ist es nun im Rahmen dieser Arbeit gelungen, eine komplette Gasdiffusionselektrode ausschließlich aus CNTs herzustellen. Die Herstellung dieser neuen Elektrode, ihre Charakterisierung sowie erste Kennlinien, aufgenommen in einer realen Brennstoffzelle, werden im zweiten Teil des folgenden Kapitel präsentiert.

6.4.3.1 Grundlagen der Niedertemperaturbrennstoffzelle

Im Bereich funktionalisierter CNTs mit Metallen als katalytisch aktive Oberflächen sind vor allem Anwendungen als Elektrodenmaterial in Niedertemperatur-Brennstoffzellen (engl.: *fuel cell*, FC) von großem Interesse. Der prinzipielle Aufbau einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist in Abb. 6.46 gezeigt.

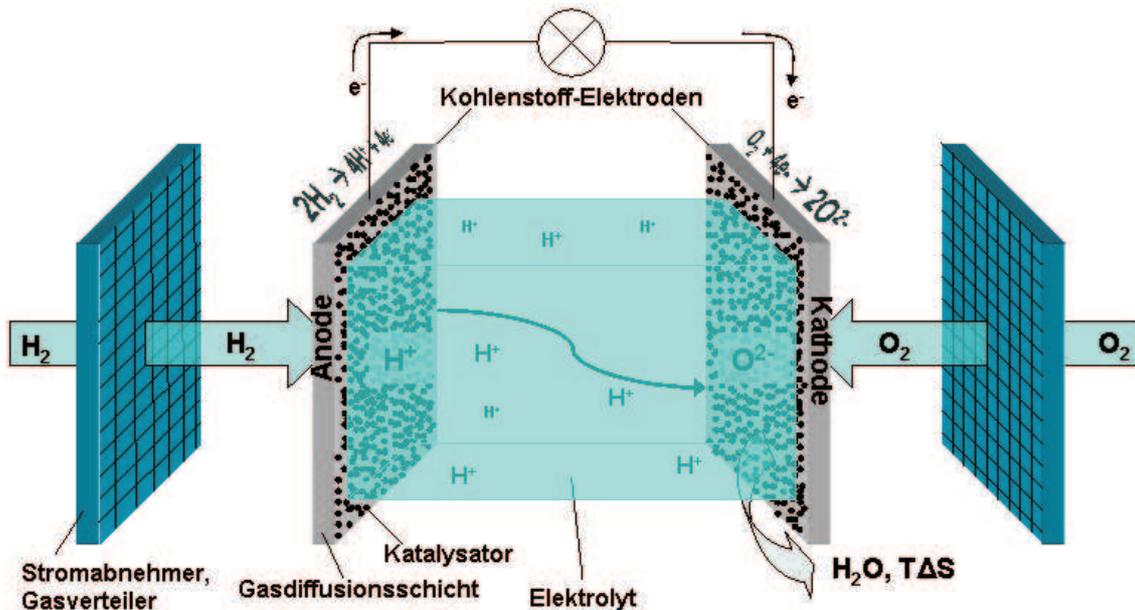


Abbildung 6.46: Prinzipieller Aufbau einer Niedertemperaturbrennstoffzelle.

Grundsätzlich müssen die dabei verwendeten Kohlenstoff-Elektroden folgende Eigenschaften vereinen:

- Zu/Ableitung des elektrischen Stromes.
- Träger und elektrischer Kontakt für den Katalysator.
- Bildung einer porösen Gasverteilungsschicht.
- Bildung einer elektrolytundurchlässigen Schicht.

Als Katalysatormaterial dienen dabei im allgemeinen die Platinmetalle (Pt, Pd, Ru) und ihre Legierungen, da sie mit ihren mittleren Adsorptionsenthalpien im Maximum der sog. Vulkan Kurve²⁶¹ liegen und damit den bestmöglichen Kompromiss zwischen möglichst starker Adsorption der Gasmoleküle, aber möglichst schwacher Adsorption der Zwischen- und Endprodukte darstellen. Als protonenleitende Elektrolyten kommen je nach Brennstoffzellentyp verschiedene Elektrolyten zum Einsatz:

Insbesondere für automobiler Anwendungen ist die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) von großem Interesse, da sie hohe Leistungsdichten erreicht und im Gegensatz zur alkalischen Brennstoffzelle auch mit Luftsauerstoff betrieben werden kann. Die phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC) hingegen, die aufgrund ihrer Arbeitstemperatur bereits als Mitteltemperaturbrennstoffzelle bezeichnet werden kann, bietet im Vergleich zu den anderen Systemen eine deutlich höhere Toleranz gegenüber dem Katalysatorgift CO ($c_{CO} < 5\%$),²⁸⁵ da es bei den höheren Arbeitstemperaturen rasch am Platin zu CO₂ oxidiert wird ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$).²⁶¹ Andererseits ist ihr Wirkungsgrad etwas geringer und scheint aus technischer und kom-

Anwendungen

Brennstoffzellentyp	Arbeitstemperatur [°C]	Elektrolyt
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	60 – 90	~ 30%ige KOH
PE-Membranbrennstoffzelle (PEMFC)	70 – 95	Polymermembran
Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)	160 – 200	Phosphorsäure

Tabelle 6.5: Charakteristika von Nieder- und Mitteltemperatur-Brennstoffzellentypen.

merzieller Sicht eher für stationäre Anwendungen zur Strom- und Wärmeerzeugung geeignet.²⁸⁶ Grundsätzliche Probleme der Wasserstoffspeicherung führten zur Entwicklung von vorgeschalteten Reformen, die aus Kohlenwasserstoffen H₂ freisetzen und somit erlauben, Brennstoffzellen z.B. auch mit Erdgas zu betreiben. Auch die direkte Oxidation von Methanol ($\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) stellt seit der Entwicklung von Katalysatoren mit verbesserter CO-Toleranz (Pt/Ru-Legierungen) einen viel versprechenden Fortschritt der PEMFC dar (engl.: *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC). Um etwaige Probleme mit CO prinzipiell zu vermeiden, wurden aber im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich H₂ und O₂ eingesetzt. Auf der Anodenseite wird der an den Katalysatorpartikeln adsorbierte Wasserstoff (H_{2,ad}) zu Protonen (H⁺) oxidiert, auf der Kathodenseite wird hingegen der Sauerstoff (O_{2,ad}) reduziert (O²⁻). Die Protonen diffundieren durch den Elektrolyten und reagieren mit den Sauerstoffanionen zu Wasser (H₂O). In sauren Elektrolyten werden dabei im einzelnen folgende Reaktionsmechanismen diskutiert:²⁸⁷

Anode (H ₂ -Oxidation)		Kathode (O ²⁻ -Reduktion)	
1a)	$\text{H}_{2,ad} \rightarrow 2 \text{H}_{ad}$ (Tafel-Reaktion)	$\text{O}_{2,ad} \rightarrow \text{M-O}_2$	
1b)	$\text{H}_{ad} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ (Tafel-Vollmer Mechanismus)	1a)	$\text{O}_{2,ad} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_2$
		1b)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (indirekte Reduktion)
2)	$\text{H}_{2,ad} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_{ad} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^-$ (Heyroswyky-Volmer Mechanismus)	2)	$\text{O}_{2,ad} + 4\text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (direkte Reduktion)
Gesamtreaktion: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$			

Tabelle 6.6: Allgemeine Reaktionsmechanismen in sauren Elektrolyten in einer Brennstoffzelle.

An Platin als Katalysator und in sauren Lösungen überwiegt auf der Wasserstoffseite der Tafel-Vollmer-Mechanismus, auf der Sauerstoffseite ab Potentialen von etwa $E > 0,1 \text{ V}$ gegen NHE die direkte Reduktion (4-Elektronenmechanismus).²⁶¹

–Leerlaufspannung

Grundsätzlich ist die maximal erreichbare EMK unter Standardbedingungen EMK^\ominus (Leerlaufspannung) durch die freie Enthalpie ΔG^\ominus der Gesamtreaktion ($H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$) gegeben

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = zF \cdot EMK^\ominus \quad (6.14)$$

wobei ΔH^\ominus die Reaktionsenthalpie, F die Faraday Konstante und z die Zahl der übertragenen Elektronen pro Elementarreaktion ist. $T\Delta S^\ominus$ stellt quasi den Energieverlust durch die Entropieerzeugung ΔS^\ominus dar, die sich in realen Zellen als Wärme-Produktion bemerkbar macht. Je nach dem, ob dieser (unvermeidbare) Verlust berücksichtigt wird, lässt sich entweder eine thermoneutrale 'Heizwertspannung' EMK_H^\ominus ($= \Delta H^\ominus/zF$) oder die übliche Standardzellspannung EMK^\ominus berechnen.²⁶¹ Im Falle der H_2/O_2 -Brennstoffzelle sind die einzelnen thermodynamischen Größen in Tabelle 14 zusammengefasst, aus denen sich letztendlich eine theoretische Leerlaufspannung von EMK^\ominus gesamt = 1,23 Volt ergibt.

Thermodynamische Größen	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Reaktionsenthalpie ΔH^\ominus	$\Delta H^\ominus = 0$	$\Delta H^\ominus = -285,83 \text{ kJ/mol}$
Reaktionsentropie ΔS^\ominus	$\Delta S^\ominus = -130,68 \text{ kJ/mol}$	$\Delta S^\ominus = -32,66 \text{ kJ/mol}$
Thermoneutrales Potential EMK_H^\ominus	$EMK_H^\ominus = 0 \text{ V}$	$EMK_H^\ominus = 1,48 \text{ V}$
Gleichgewichtspot. $EMK_{(red/ox)}^\ominus$	$EMK_{ox}^\ominus = -0,2 \text{ V}$	$EMK_{red}^\ominus = 1,43 \text{ V}$
Gesamtgleichgewichtspot. EMK_{gesamt}^\ominus	$EMK_{gesamt}^\ominus = EMK_{red}^\ominus + EMK_{ox}^\ominus = 1,23 \text{ V}$	

Tabelle 6.7: Thermodynamische Größen und sich daraus ergebende Gleichgewichtselektrodenpotentiale bei einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle.

Der hier errechnete Wert der Zell- EMK^\ominus gesamt = 1,23 Volt gilt nur unter Standardbedingungen ($p^\ominus = 1,013 \text{ bar}$, $T^\ominus = 25^\circ\text{C}$), die üblicherweise nicht in einer Brennstoffzelle vorliegen.

Allgemein lassen sich die Abweichungen vom Standardwert über die Nernst'sche Gleichung beschreiben. Im konkreten Fall der H_2/O_2 -Brennstoffzelle lassen sich die Temperatur- und Druckabhängigkeiten der Leerlaufspannung durch

$$\left(\frac{\delta EMK}{\delta T}\right)_p = -\frac{1}{zF} \cdot \frac{\delta \Delta G}{\delta T} = \frac{\Delta S}{zF} \quad (6.15)$$

$$EMK = EMK^\ominus + \left(\frac{\Delta S^\ominus}{zF}\right) \cdot (T - T^\ominus) \quad (6.16)$$

bzw.

$$\left(\frac{\delta EMK}{\delta p}\right)_T = \frac{RT}{zF \cdot p_{H_2}} + \frac{1}{2} \frac{RT}{zF \cdot p_{O_2}} \quad (6.17)$$

$$EMK = EMK^\ominus + \left(\frac{RT}{zF}\right) \cdot (\ln[p_{H_2}] + \frac{1}{2}\ln[p_{O_2}]) \quad (6.18)$$

beschreiben und verhalten sich damit entgegengesetzt.²⁶¹ Mit höherem (Gas)Druck erhöht sich die Leerlaufspannung um etwa 20 mV/atm, während sie mit höherer Temperatur um 0,23 mV/K (bzw. 0,85 mV wenn das Reaktionsprodukt H₂O flüssig vorliegt) absinkt. Allerdings wird mit zunehmender Temperatur die Kinetik der Elektrodenprozesse allgemein verbessert, was den thermodynamischen Nachteil höherer Temperaturen wieder ausgleicht. In der Praxis wird die Gleichgewichtsspannung einer Zelle durch Undichtigkeiten, Verunreinigungen, Mischpotentialbildung und Leckströme weiter verringert und liegt typischerweise zwischen 0,8 – 0,95 Volt.

–Kennlinien

Die dynamischen Redoxprozesse an der Elektrodenoberfläche führen zu einem stetigen anodischen j_a und kathodischen j_k Teilstrom, die sich im Gleichgewicht zu Null addieren. Die Stromdichte pro Fläche wird als Austauschstromdichte j_0 bezeichnet und hängt (ohne angelegte Potentialdifferenz, $\Delta U = 0$) über

$$j_0 = j_a = c_{red} z F \frac{\kappa_T k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G_a^\#(\Delta U=0)/RT} = -j_k = c_{ox} z F \frac{\kappa_T k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G_k^\#(\Delta U=0)/RT} \quad (6.19)$$

unter anderem von der Konzentration der beteiligten Spezies $c_{red/ox}$ und den freien Aktivierungsenthalpien der anodischen und kathodischen Reaktion $\Delta G_a^\#, k$ ab,²⁸⁸ wobei h die Plank'sche Konstante und κ_T der Transmissionskoeffizient des aktivierten Komplexes ist*. Diese Austauschstromdichte hängt auch von der katalytischen Aktivität des Katalysatormaterials ab und ist im Fall der H₂/O₂-Brennstoffzelle mit Pt als Katalysator auf der Anodenseite (H₂-Oxidation) deutlich höher als auf der Kathodenseite (O₂-Reduktion). Unter Standardbedingungen (mit $c_{red} = c_{ox} = 1M$, in 1M H₂SO₄) betragen die jeweiligen Austauschstromdichten²⁶¹

– Anode (Pt): H₂/H⁺ : $j_0 = 10^{-3}$ [A/cm⁻²]

– Kathode (Pt): O₂/H⁺ : $j_0 = 10^{-6}$ [A/cm⁻²]

und unterscheiden sich damit um 3 Größenordnungen. Die Sauerstoffreduktion ist also gegenüber der Wasserstoffoxidation deutlich gehemmt, was sich besonders unter Stromfluss bemerkbar macht. Bei Stromfluss ändern sich die Elektrodenpotentiale aufgrund verschiedener Hemmnisse an der Phasengrenze. Allgemein wird diese Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential als Überspannung η bezeichnet. Je nach Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schritt-

* Nach der Theorie des aktivierten Komplexes¹⁴⁷ ist Transmissionskoeffizient κ_T ist eine Proportionalitätskonstante zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k und der Schwingungsfrequenz $\nu_\#$ des aktivierten Komplexes ($k = \kappa_T \cdot \nu_\#$).

tes unterscheidet man zwischen Durchtritts- (η_D) , Diffusions- (η_{Diff}) , Reaktions- (η_{Rxn}) oder Konzentrationsüberspannung (η_{Konz}) , welche sich zur Gesamtüberspannung η_{ges} addieren $(\eta_{ges} = \eta_D + \eta_{Diff} + \eta_{Rxn} + \eta_{Konz})$. Die Überspannung ist prinzipiell wie ein elektrischer Widerstand zu betrachten, der sich in einer galvanischen Zelle (z.B. Brennstoffzelle, Batterie) zum Elektrolytwiderstand hinzuaddiert. Eine Änderung des Elektrodenpotentials ändert auch den energetischen Unterschied zwischen den freien Enthalpien des Übergangszustandes und des Eduktes, bewirkt also grundsätzlich einer Erniedrigung oder Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger . Dabei entscheidet der Abstand des Übergangszustandes zur Elektrode auf der entsprechenden Reaktionskoordinate, wie effektiv diese freie Aktivierungsenthalpie beeinflusst wird, was mit der Einführung des Durchtrittsfaktors χ ($0 < \chi < 1$) ausgedrückt wird. Diese Abhängigkeit von der Durchtrittsüberspannung η_D lässt sich mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung ausdrücken²⁶¹

$$j = j_0 \left[e^{(1-\chi) \cdot \eta_D \cdot zF/RT} - e^{-\chi \cdot \eta_D \cdot zF/RT} \right] \quad (6.20)$$

wobei der linke Faktor in der Klammer den kathodischen Teilstrom j_k und der rechte den anodischen Teilstrom j_a beschreibt. Je nach Richtung der Potentialänderung (positiv oder negativ) und Betrag des Durchtrittsfaktors wird einer dieser beiden Teilströme bei Potentialänderungen dominierend, was schließlich in einem nutzbaren Nettostrom $j \neq 0$ resultiert. In Abb. 6.47 sind die qualitativen Kennlinien einer galvanischen Zelle im allgemeinen (links) und der typische Verlauf in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle (rechts) gegenübergestellt.

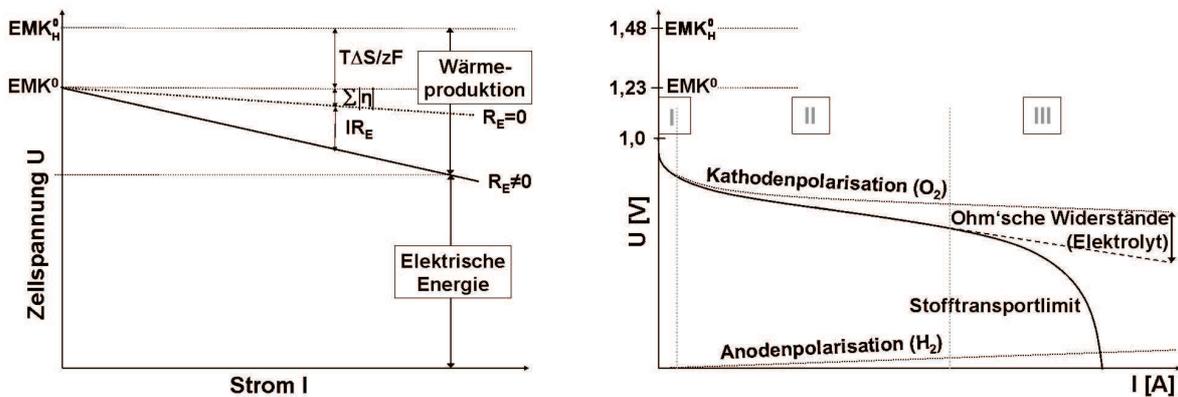


Abbildung 6.47: Kennlinien einer galvanischen Zelle im Allgemeinen (ohne Berücksichtigung von Massentransport-Phänomenen) und der typische Verlauf in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle.

In realen galvanischen Zellen setzt sich der Energieverlust (Wärmeproduktion) aus dem Aufbringen der Reaktionsentropieänderung ΔS , der Summe der Überspannungen

gen η_{ges} und des Elektrolytwiderstand (IR_E) zusammen. Im Vergleich zu allgemeinen Wärmekraftmaschinen liegt aber der prinzipielle Vorteil von Brennstoffzellen in der direkten Umwandlung chemischer in elektrische Energie und damit in der Vermeidung thermischer Vorgänge, was sich im theoretisch erhöhten Wirkungsgrad widerspiegelt²⁸⁹ *. Der thermodynamische Wirkungsgrad w_{th} ist dabei als das Verhältnis der maximal erhältlichen elektrischen Energie ($\Delta G = -zF \cdot EMK^0$) zur Reaktionsenthalpie (ΔH) definiert:

$$w_{th} = \frac{-zF \cdot EMK^0}{\Delta H} = \frac{-zF \cdot EMK^0}{-zF \cdot EMK_H^0} = \frac{EMK^0}{EMK_H^0} \quad (6.21)$$

Für die H_2/O_2 -Brennstoffzelle errechnet sich damit ein theoretisch erreichbarer Wirkungsgrad von $w_{th} = 0,83$. In der Praxis verringert er sich durch Überspannungen und Elektrolytwiderstände.

Der Kennlinienverlauf in einer realen Brennstoffzelle (Abb. 6.47, rechts) lässt sich näherungsweise in drei Zonen (I – III) einteilen, die durch unterschiedliche Abhängigkeiten der Überspannungsarten von der Stromdichte geprägt sind.

I) a) Für sehr kleine Überspannungen ($\eta_D \ll RT/zF = 10\text{mV}$ bei 25°C) werden die Exponenten in der Butler–Volmer–Gleichung (Gl. 6.20) hinreichend klein und eine Reihenentwicklung kann nach dem zweiten Glied abgebrochen werden.²⁶¹ Man erhält dann

$$j = j_0 \frac{\eta z F}{RT} \quad \Leftrightarrow \quad \eta = \frac{j z F}{j_0 RT} \quad (6.22)$$

wonach die Stromdichte j (j_a bzw. j_k) proportional zur Durchtrittsüberspannung η_D ist und damit in einer I/U–Auftragung einen linearen Verlauf (Ohm’sches Verhalten) zeigt. Dabei gilt prinzipiell, dass je höher die Austauschstromdichte, desto geringer die nötige Überspannung für eine gegebene Stromdichte. Die H_2 -Seite zeigt eine hohe Austauschstromdichte und damit relativ geringe Potentialänderungen bei Stromfluss (nicht polarisierbare Elektrode). Für die O_2 -Seite mit der deutlich geringeren Austauschstromdichte ist ein viel stärkerer Potentialabfall bei Strombelastung zu beobachten (polarisierbare Elektrode).

b) Für größere Überspannungen ($\eta_D \gg RT/zF = 26\text{mV}$ bei 25°C) kann entweder der erste oder der zweite Exponentialterm der Butler–Volmer–Gleichung (Gl. 6.19) vernachlässigt werden und die I/U–Beziehung weicht vom linearen Verhalten ab (Tafel–Verhalten).²⁸⁹ Für den kathodischen bzw. anodischen Strom reduziert sich Gl. 6.20

* Im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen, die der Limitierung durch den Carnot’schen Wirkungsgrad unterliegen und deren Wirkungsgrad daher stets $w_{th} < 1$ ist, könnten Brennstoffzellen für bestimmte Reaktionen (mit $\Delta S > 0$) zumindest theoretisch Wirkungsgrade mit $w_{th} > 1$ erreichen (der Betrag $T\Delta S$ wird dabei der Umgebung entnommen).²⁸⁹ Leider spielen derartige Systeme in der Praxis keine Rolle.

damit zu

$$j = j_0 \left[e^{(1-\alpha) \cdot \eta_D z F / RT} \right] \quad \text{bzw.} \quad j = j_0 \left[e^{-\alpha \cdot \eta_D z F / RT} \right] \quad (6.23)$$

II) Mit zunehmend höheren Strömen wächst die Durchtrittsüberspannung immer weniger an, während Diffusions- oder Reaktionsüberspannungen mit steigendem Strom asymptotisch anwachsen. Der Elektrolytwiderstand ist näherungsweise stromunabhängig und steigt gemäß dem Ohm'schen Gesetz linear an ($R_E = \eta_{Ges} / I$). Abb. 6.48 zeigt schematisch den mit der Stromdichte zunehmenden Anteil dieser Beiträge zur Gesamtüberspannung.²⁸⁹

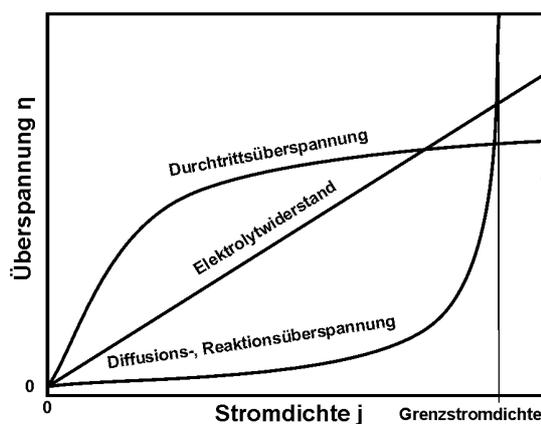


Abbildung 6.48: Schematische Darstellung der Stromdichteabhängigkeit der wesentlichen Überspannungsarten

III) Während der mittlere Stromdichtebereich vor allem durch den Elektrolytwiderstand geprägt ist, werden bei sehr hohen Stromdichten schließlich die Überspannungen durch vor- oder nachgelagerte Reaktionen oder durch Diffusion dominant. Sie limitieren die Stromdichte und bei völliger Verarmung stellt sich eine Grenzstromdichte ein (Abb. 6.48). Ursache dafür ist, dass einerseits der Transportkoeffizient kaum vom Potential abhängt, andererseits die Triebkraft für die Diffusion nicht beliebig erhöht werden kann.²⁸⁹

6.4.3.2 CNTs als Gasdiffusionselektroden

a) Herstellung und Charakterisierung

Der Einsatz von CNTs in Brennstoffzellen beschränkte sich bisher auf die Verwendung als Additiv zu herkömmlichen Gasdiffusionselektroden. Im einzelnen wurden CNTs ausschließlich als Trägermaterial für den Katalysator eingesetzt.^{34–37} Dabei wurden Pt-Partikel auf den CNTs abgeschieden, welche dann ihrerseits auf die übliche C-Elektrode als Katalysatorschicht aufgebracht wurden. Der Vorteil liegt in der erhöhten Konzentration des Katalysators an der Elektrodenoberfläche, wo die relevanten elektrochemischen Umsetzungen stattfinden. Die entsprechenden Versuche waren ausschließlich auf Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) beschränkt, welche sowohl mit H_2/O_2 , als auch mit Methanol als DMFCs^{35,36} betrieben wurden. Ein signifikanter Vorteil durch die Verwendung von CNTs konnte allerdings bisher noch nicht nachgewiesen werden.³⁷ Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Anwendung von CNTs in Brennstoffzellen erweitert werden. Im einzelnen bedeutete das

1. die Realisierung von kompletten Gasdiffusionselektroden, die ausschließlich auf CNTs basieren. Die CNT-Netzwerke sollten also nicht nur als Träger für den Katalysator, sondern auch als Gasdiffusionsschicht und elektrischer Kontakt dienen.
2. die Anwendung in phosphorsauren Brennstoffzellen, um den grundsätzlichen Einsatz von CNT-Elektroden auch in diesem Brennstoffzellentyp zu klären.

Die chemische Verwandtschaft zwischen kommerziellen Elektroden aus gepresstem oder gebundenem Graphitpulver oder Graphitfilzen einerseits und CNT-Netzwerken (Bucky Paper) andererseits lässt die Anwendung von CNTs als ausschließliches Elektrodenmaterial prinzipiell plausibel erscheinen. Der grundsätzliche Vorteil der CNT-Netzwerke liegt dabei in ihrer selbsttragenden Struktur. Während die üblichen Elektroden ein Bindemittel und/oder eine tragende Unterlage benötigen, um eine ausreichend mechanische Stabilität zu erreichen, bilden CNTs freistehende Netzwerke mit vergleichbarer Stabilität, aber mit deutlich verbesserter Abriebfestigkeit. Gleichzeitig dürfte die Anzahl der Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Kohlenstoffmolekülen (Graphitteilchen bzw. CNTs) in CNT-Netzwerken deutlich geringer sein. Dadurch lässt sich mit deutlich weniger Material dieselbe Leitfähigkeit erreichen, welche durch kontrollierte Einführung von sp^3 -Defekten (C–OH, C=O, COOH) weiter erhöht werden kann, vergl. Abb. 5.3 (Seite 55). Im Gegensatz zu Adsorbaten auf den CNT-Oberflächen stellen diese funktionellen Gruppen thermodynamisch sehr stabile Dotierungsmittel dar, die auch unter den Bedingungen eines Brennstoffzellenbetriebes wirksam bleiben. Letztendlich ermöglichen also CNTs, die Dicke der Elektroden deutlich zu reduzieren.

Bei der Konstruktion der Gasdiffusionselektrode ist zunächst die Realisierung der sog. 3-Phasen-Grenze ein entscheidender Faktor. Die relativ geringe Löslichkeit der Gase im Elektrolyten und lange Diffusionswege darin würden keinen nennenswerten Strom ermöglichen, wenn alle Katalysatorpartikel vom Elektrolyten bedeckt wären. Nur dort, wo die Gasmoleküle direkt auf die Katalysatoroberfläche treffen, können relativ hohe Stromdichten entstehen. Gleichzeitig müssen aber die entstehenden Ionen (H^+ , O^{2-}) Zugang zum Elektrolyten haben, um die Diffusion zueinander zu gewährleisten. Somit sind drei Phasen (gas, fest, flüssig) an diesem Vorgang beteiligt. Die Ausbildung dieser 3-Phasen-Grenze ist von elementarer Bedeutung für den Betrieb einer Brennstoffzelle. Die relevanten elektrochemischen Umsetzungen finden nur an Katalysatoroberflächen statt, die für alle Reaktionspartner zugänglich sind. Fehlender Kontakt zum Elektrolyten verhindert den Abtransport der Protonen, fehlender Kontakt zur Gasphase die Adsorption von Gasmolekülen.

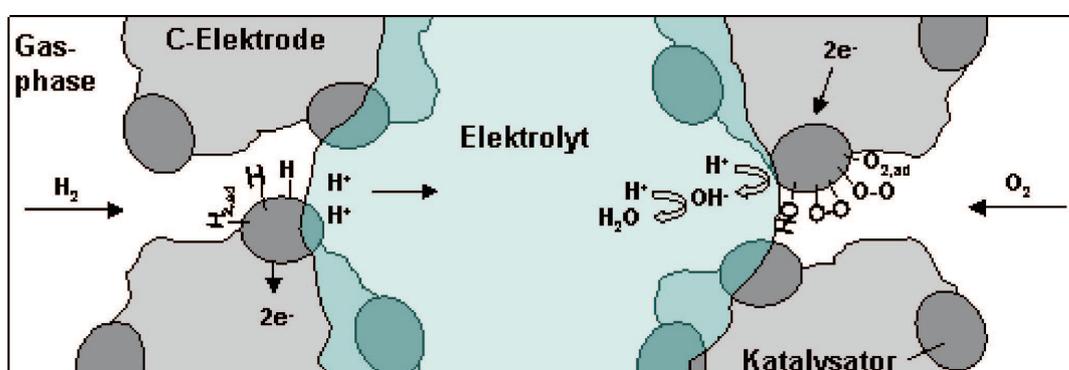


Abbildung 6.49: Schema der 3-Phasen Grenze für den Betrieb mit H_2/O_2 .

Während des Betriebes dürfen sich also die Poren der Gasdiffusionselektrode weder durch zu hohe Kapillarkräfte voll saugen, noch darf der Elektrolyt durch zu hohen Gasdruck aus den Poren verdrängt werden. Um diese Abhängigkeit vom Gasdruck zu umgehen, werden die Elektroden prinzipiell zweigeteilt (Doppelschichtelektroden), wobei

- entweder zwei Schichten mit unterschiedlichen Porengrößen verwendet werden, von denen sich die feineren mit dem Elektrolyten voll saugen, die gröberen hingegen der Gasverteilung dienen.
- oder durch Hydrophobierung der gaseitigen Schicht ein Eindringen des Elektrolyten verhindert wird.

Eine unterschiedliche Porengröße entspricht in CNT-Netzwerken einer unterschiedlichen Oberflächendichte, die sich allerdings schlecht über eine gewisse Dicke aufrechterhalten lässt. Daher ist die Bildung der 3-Phasen-Grenze durch partielle Hydrophobierung mit Teflon bei CNT-Netzwerken die Methode der Wahl. Im einzelnen

Anwendungen

wurden dabei wie folgt vorgegangen, wobei die Mengen- und Konzentrationsangaben für einen Elektrodendurchmesser von 3 cm² ausgelegt sind:

1. Herstellung der CNT-Lösung:

– Lösen (und Funktionalisieren bzw. Dotieren) von 3 mg CNT Material in 3 ml konzentrierter HNO₃ mit 3-minütiger Ultraschallbehandlung.

2. Konstruktion der hydrophoben Schicht:

– Mischen von 2ml CNT-Lösung mit einer Teflon-Dispersion in Wasser (Durchmesser der Teflonteilchen ~ 0,5 μm, Aldrich) im Verhältnis 1:10.

– Absaugen dieser CNT/Teflon-Lösung über einem Filter (Porengröße ~ 0,1 μm).

3. Konstruktion der hydrophilen Schicht:

– Absaugen der restlichen CNT-Lösung.

– Die Elektrode kann nun vom Filter abgezogen werden.

4. Auftragen des Katalysators (Pt): – Eine Lösung von 40 mg H₂PtCl₆ in 80mg Isoopropanol werden mit Hilfe einer Pipette auf die hydrophile Seite der Elektrode aufgebracht.

– Reduktion des Pt-Salzes zu elementarem Pt unter H₂ Atmosphäre bei 100°C (~1h), was schließlich zu einer Pt-Belegung von 1mg/cm² führt.

Abb. 6.50 zeigt den schematischen Aufbau der kompletten doppelschichtigen Gasdiffusionselektrode aus CNT-Netzwerken und eine entsprechende REM-Aufnahme (mit der teflonisierten Schicht oben). Die REM-Aufnahme lässt nicht nur die angestrebte

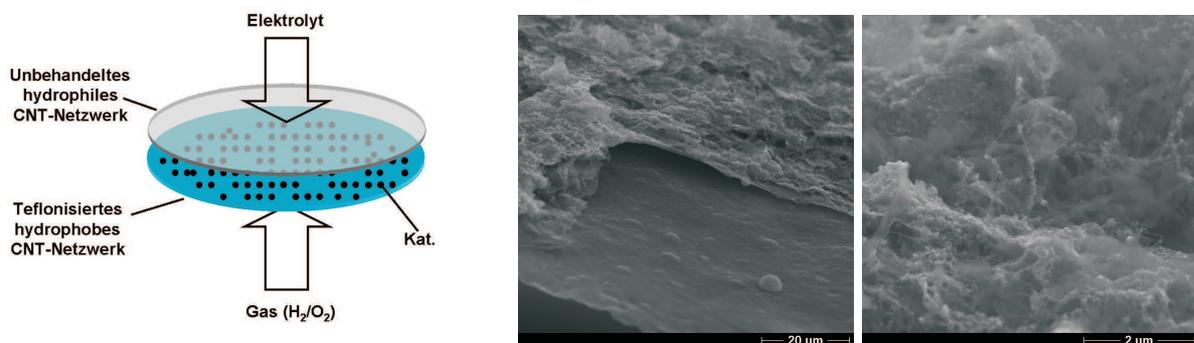


Abbildung 6.50: Schematischer Aufbau einer doppelschichtigen Gasdiffusionselektrode aus CNT-Netzwerken und eine entsprechende REM-Aufnahme.

Schichtstruktur (Abb. 6.50, mitte) gut erkennen, sondern auch die Polymerkügelchen aus Teflon (rechts). Damit wird deutlich, dass die CNTs zwar nicht vollständig vom Teflon benetzt und überzogen werden, offenbar reicht aber die Dichte der Kügelchen aus, das Benetzungsverhalten des CNT-Netzwerkes als Ganzes zu verändern und es ausreichend hydrophob zu machen. Das lässt sich leicht am Benetzungsverhalten eines Wassertropfens demonstrieren.



Abbildung 6.51: Wassertropfen auf der hydrophiler Vorderseite (links) und teflonierter hydrophober Rückseite (rechts) der CNT–Gasdiffusionselektrode.

Neben der 3–Phasengrenze ist spielt auch die Morphologie des Katalysators (Menge, Verteilung, Teilchengröße) im Brennstoffzellenbetrieb allgemein eine elementare Rolle. Prinzipiell wird eine maximale Oberfläche mit minimalen Materialmengen angestrebt. Andererseits zeigt sich, dass das Oxidationspotential mit abnehmender Größe der Teilchen sinkt^{290–292} und damit auch die katalytische Aktivität der Oberfläche für die Sauerstoffreduktion. Diese gegenläufigen Tendenzen führen zu einem Optimum des Partikeldurchmessers, der bei etwa 2–5 nm liegt.^{293,294} Abb. 6.52 zeigt eine TEM–Aufnahme des Pt–beladenen CNTs Netzwerkes, anhand welcher die Verteilung der Partikeldurchmesser abgeschätzt werden konnte.

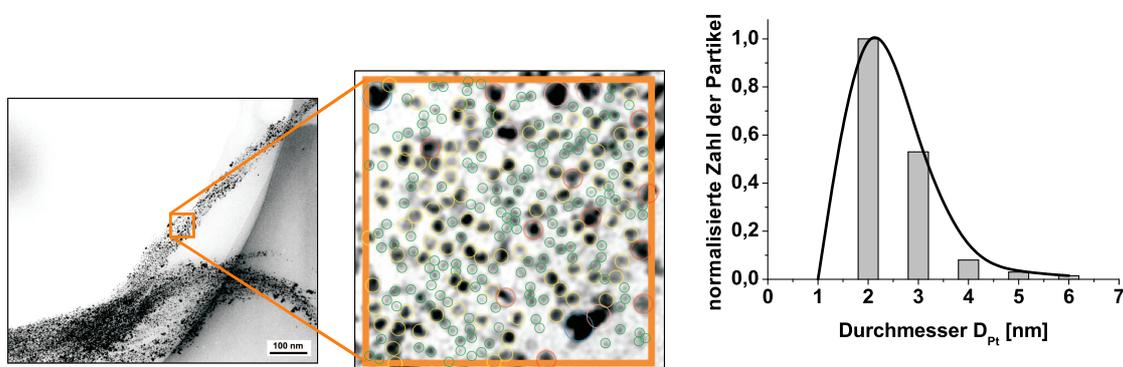


Abbildung 6.52: TEM–Aufnahmen einer CNT– und die Durchmesserverteilung der Pt–Partikel im gekennzeichneten Ausschnitt.

Der mittlere Durchmesser der Pt–Partikel liegt demnach bei etwa 2–3 nm und entspricht damit der typischen Partikelgröße in kommerziellen Elektroden (2–5 nm).²⁹⁵ Unter der Annahme sphärischer Partikel mit dem Durchmesser D_{Pt} lässt sich aus der Masse [g] der aufgetragenen Pt–Partikel die Oberfläche A_{Pt} [cm²] über

$$A_{Pt} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{Pt} \cdot D_{Pt}} \quad (6.24)$$

Anwendungen

abschätzen,²⁹⁶ wobei ρ_{Pt} die Dichte von Platin ist ($\rho_{Pt} = 21,4 \text{ g/cm}^3$). Anhand des aus TEM-Aufnahmen abgeschätzten mittleren Durchmessers ergibt sich damit näherungsweise eine Oberfläche von etwa $A_{Pt} = 100\text{--}140 \text{ cm}^2/\text{g}$, was gut mit den Werten kommerzieller Elektroden übereinstimmt ($A_{Pt} \sim 150 \text{ cm}^2/\text{g}$).^{295,297}

Im Grunde sind damit alle Voraussetzungen für eine Gasdiffusionselektrode erfüllt. Der erwartete Vorteil in Bezug auf Materialreduktion (und damit auch Volumen und Gewichtsreduktion) zeigt sich deutlich im Vergleich (Tab. 15) mit üblichen Gasdiffusionselektroden aus amorphem Kohlenstoff (a-C), z.B. mit der weit verbreiteten Elektrode der Firma E-Tek (E-Tek-Elektrode).²⁹⁷

Material	Spez. Leitfähigkeit [S/cm]	Dicke [μm]	Gewicht [mg/cm ²]
E-Tek (a-C)	~ 2	400 – 450	~ 24
CNT-Netzwerk	$2 \cdot 10^3$	10 – 20	$\sim 0,7$

Tabelle 6.8: Vergleich einer kommerziellen Gasdiffusionselektrode (E-Tek) mit einer aus CNT Material hergestellten.

Dieser schlichte Vergleich zeigt bereits klar, welche Vorteile Gasdiffusionselektroden aus CNTs bieten. Die Leitfähigkeit liegt um 3 Größenordnungen höher, während die Dicke und das Gewicht um den Faktor 20 bzw. 30 reduziert werden kann. Insbesondere im Hinblick auf die Verwendung in kleinen mobilen Geräten wie etwa Computern, Kameras oder Telefonen (Handys) kann das von Bedeutung sein.

b) Messungen in der Brennstoffzelle

Im folgenden werden erste Messdaten vorgestellt, die durch Einbau in eine übliche Brennstoffzelle erhalten wurden. Die Brennstoffzelle wurde dabei mit reinen Gasen (H_2, O_2) betrieben, um Probleme durch Verunreinigungen zu minimieren. Zur Fixierung des flüssigen Elektrolyten (H_3PO_4 konz.) diente eine sehr feinporige Polycarbonatmembran (Porendurchmesser: $0,1 \mu\text{m}$, Dicke $\sim 40 \mu\text{m}$), die eine ausreichende Gasdichtigkeit aufwies. Das Heizen der Zelle zur Aufnahme temperaturabhängiger Kennlinien erfolgte mit Hilfe regelbarer Heizbänder. Abb.6.53 zeigt die verwendete Brennstoffzelle, mit der alle Kennlinien aufgenommen wurden.

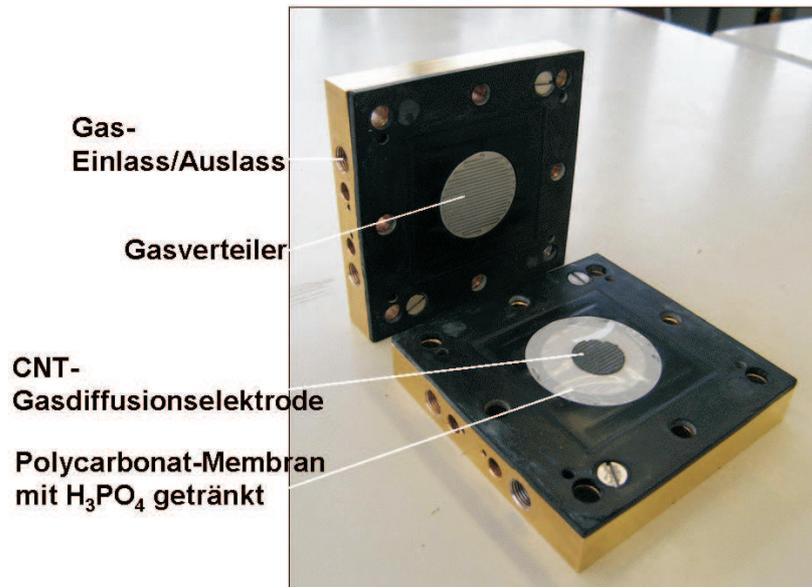


Abbildung 6.53: Brennstoffzelle, in welche die CNT-Gasdiffusionselektrode eingebaut wurde.

– Leerlaufspannung

Die technische Umsetzung zum Betrieb einer Brennstoffzelle hängt in der Praxis von vielen Parametern ab. Dabei stellt die Leerlaufspannung, die sich nach Inbetriebnahme der Brennstoffzelle schnell einstellt, prinzipiell einen guten Indikator auf vorliegende Probleme dar. Im Fall des verwendeten Systems lagen die Leerlaufspannungen sowohl für die CNT-Elektrode als auch für die kommerzielle E-Tek-Elektrode typischerweise bei etwa 0,9 V und damit erwartungsgemäß unter dem theoretischen möglichen Wert von 1,23 V. Der Vergleich mit der Literatur zeigt aber, dass der hier erzielte Wert im Rahmen der meisten experimentell erhaltenen Leerlaufspannungen liegt und damit keineswegs ein materialspezifisches Problem ist (also auch nicht der CNTs). Als Ursachen sind neben den Abweichungen von den Standardbedingungen daher auch brennstoffzellentypische Probleme wie etwa Leckströme, Undichtigkeiten und Verunreinigungen zu vermuten. Allgemein deutet aber bereits die mit der E-Tek-Elektrode vergleichbare Leerlaufspannung auf die mögliche Verwendbarkeit von CNT-Elektroden in Niedertemperatur-Brennstoffzellen hin.

– Kennlinien der CNT-Gasdiffusionselektrode

Das Verhalten der neuartigen CNT-Gasdiffusionselektroden unter Stromfluß, also im Brennstoffzellenbetrieb, kann anhand der entnommenen Strom-Spannungskurven (I/U-Kennlinien) allgemein beurteilt werden. Die Kennlinien wurden mit Hilfe einer elektronischen Last erhalten, welche sich praktisch wie ein regelbarer Widerstand verhält. Dabei wurde die CNT-Elektrode entweder auf der H_2 - oder auf der O_2 -Seite eingesetzt. Auf der jeweiligen Gegenseite wurde eine kommerzielle E-Tek verwen-

det. Abb. 6.54 zeigt typische Kennlinien für beide Gasseiten (Anode, Kathode) und bei verschiedenen Temperaturen.

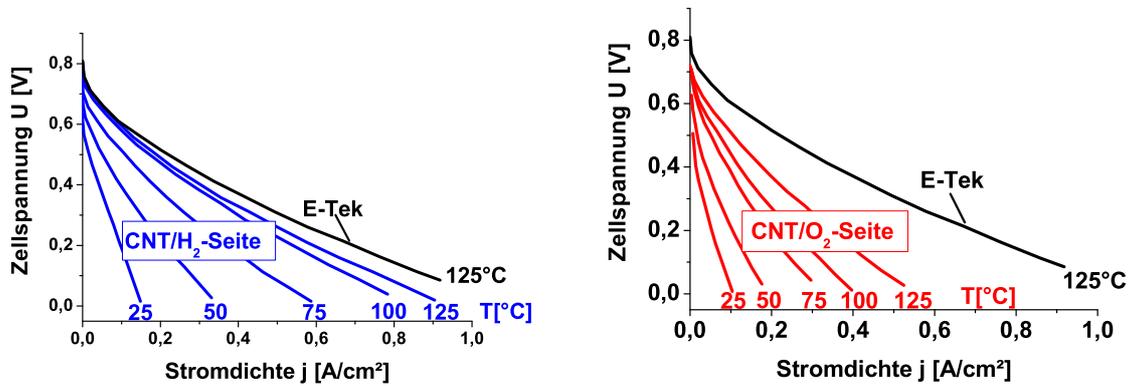


Abbildung 6.54: Kennlinien einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle bei verschiedenen Temperaturen mit einer CNT-Gasdiffusionselektrode für die H_2 -Seite (links) bzw. die O_2 -Seite (rechts).

Erwartungsgemäß steigt die Stromdichte mit der Temperatur gemäß Gl. 6.23 (Seite 129), da nach Arrhenius der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k der entsprechenden Reaktion

$$k \sim \exp\left[-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right] \quad (6.25)$$

proportional zu $1/T$ ist.²⁵⁹ Dabei ist im Vergleich die Stromdichte auf der H_2 -Seite deutlich höher als auf der O_2 -Seite. Hier macht sich die unterschiedliche katalytische Aktivität des Platins bemerkbar. Die O_2 -Seite stellt also die Limitierung der Niedertemperatur-Brennstoffzelle bzgl. der Stromdichte dar und ist ein grundsätzliches Problem des Platins. Eine Verbesserung ist hier also nur durch eine Optimierung des Katalysatormaterials möglich. Dieses Problem wirkt sich auch auf die Leistungsdichte P aus, deren Wert für viele Anwendungen von vorrangigem Interesse sind. Diese ergibt sich einfach als Produkt der Stromdichte I und der Zellspannung U

$$P = I \cdot U \quad (6.26)$$

und ist hier aus den in Abbildung 6.54 gezeigten Kennlinien für 125°C Betriebstemperatur berechnet worden (Abb. 6.55).

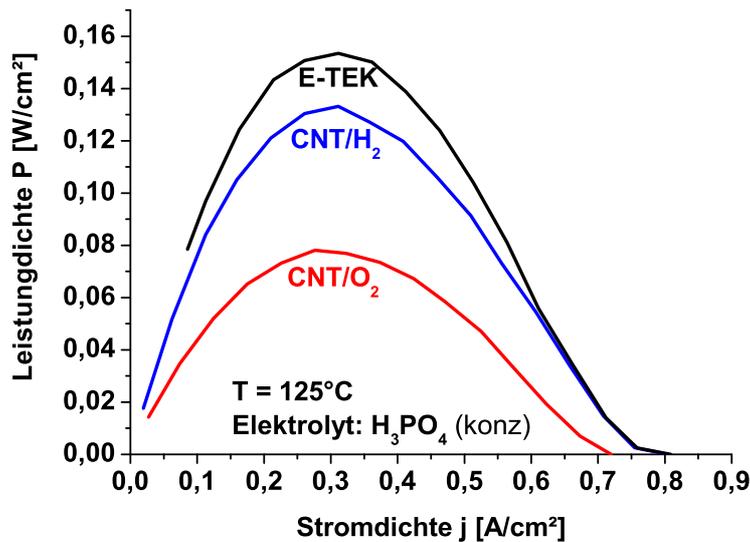


Abbildung 6.55: Leistungsdichten einer H₂/O₂-Brennstoffzelle bei 125°C mit einer CNT-Gasdiffusionselektrode für die H₂-Seite (mittlere Kurve) bzw. die O₂-Seite (untere Kurve) im Vergleich zur kommerziellen E-Tek-Elektrode (obere Kurve).

Die maximalen Leistungsdichten werden näherungsweise bei der gleichen mittleren Zellspannung erreicht. Man erkennt deutlich, dass die H₂-Seite näherungsweise mit der Leistungsdichte der kommerziellen E-Tek-Elektrode vergleichbar ist, während die O₂-Seite nur etwa den halben Maximalwert erreicht.

Aus den ermittelten Leistungsdichten lässt sich der sog. Lastwirkungsgrad w_L ermitteln.²⁶¹ Dieser berechnet sich aus dem Verhältnis der von der Zelle unter Last abgegebenen Nutzarbeit ($n \cdot F \cdot EMK_{(bei P_{max})}^\ominus$) zur entsprechenden Reaktionsenthalpie ($n \cdot F \cdot EMK_H^\ominus$), was letztlich der Spannung bei maximaler Leistungsdichte zur thermoneutralen Heizwertspannung entspricht.

$$w_L = \frac{EMK_{(bei P_{max})}^\ominus}{EMK_H^\ominus} = \frac{U_{(bei P_{max})}}{1,48V} \quad (6.27)$$

Tabelle 16 fasst die Ergebnisse dieser Berechnung kurz zusammen, die sich aus der bei $T = 125^\circ\text{C}$ mit der CNT-Gasdiffusionselektrode betriebenen Brennstoffzelle ergeben haben.

Elektrode	P_{max} [W/cm ²]	U bei P_{max} [V]	I bei P_{max} [mA]	w_L [%]	
CNT/O ₂		0,078	0,28	0,28	~ 19%
CNT/H ₂		0,133	0,42	0,31	~ 28%
E-TEK		0,153	0,49	0,311	~ 33%

Tabelle 6.9: Kennwerte einer Brennstoffzelle bei 125°C, die mit CNT-Gasdiffusions-elektroden bzw. einer kommerziellen E-TEK-Elektrode als Vergleich betrieben wurde.

Der maximal erreichbare Wert ergibt sich aus der gemessenen Leerlaufspannung und beträgt $w_L = 0,9 \text{ V} / 1,48 \text{ V} = 0,6$. Dieser Wert ist aber wegen der geringen Stromdichten technisch uninteressant. Die ermittelten Werte bei den maximalen Stromdichten liegen bei etwa der Hälfte des Maximal-Wertes. Dabei zeigt der Vergleich mit der kommerziellen E-Tek-Elektrode, dass die CNT-Gasdiffusionselektrode auf der H₂-Seite bereits vergleichbare Wirkungsgrade erzielt. Auf der O₂-Seite hingegen konnten bisher nur etwa 50% der Leistungsdichten der kommerziellen E-Tek-Elektrode erreicht werden.

Zusammenfassend steht aber die prinzipielle Funktionsfähigkeit der CNT-Elektrode außer Frage. Damit konnte also erstmalig eine komplette Gasdiffusionselektrode ausschließlich aus CNTs realisiert werden, welche eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Gasdiffusionselektroden darstellt. Insbesondere die Aussicht, bei gleicher Leistungsdichte die Elektrodengeometrie drastisch zu minimieren, erscheint viel versprechend im Hinblick auf mögliche Anwendung in mobilen Verbrauchern. Optimierungen sind also vor allem auf der kinetisch anspruchsvolleren O₂-Seite vorzunehmen, was vor allem das Katalysatormaterial betrifft. Hier werden Pt-Legierungen z.B mit Nickel diskutiert,²⁹⁸⁻³⁰⁰ die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Anwendung kamen.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit über dünne CNT-Netzwerke gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil wurden die grundlegenden elektronischen und optischen Eigenschaften zur allgemeinen Charakterisierung herangezogen. Im zweiten Teil wurden neue Möglichkeiten der Anwendungen erörtert und untersucht.

Grundsätzlich lassen sich die optischen Eigenschaften von CNT-Netzwerken als geeignete Mittelung über alle spektroskopisch erfassten Moleküle verstehen. Die Charakterisierung mittels der Absorptionsspektroskopie gelang dabei erstmalig an freistehenden CNT-Netzwerken, sodass ein maximaler Wellenlängenbereich (UV/VIS/NIR/MIR) ohne limitierende Substrate herangezogen werden konnte. Damit ließen sich alle relevanten Eigenschaften mit ein und derselben Probe erfassen. So wurden nicht nur Aussagen über den Dotierungsgrad (FIR-Bereich) und zur chemischen Funktionalisierung (IR) möglich, sondern es ließen sich auch optische Übergänge zwischen den van-Hove-Singularitäten (VIS/NIR) und das Absorptionsmaximum der π -Plasmonen (UV) beobachten.

Die Ramanstreuung hingegen wurde als bereits bewährtes Werkzeug zur Bestimmung des mittleren Durchmessers der CNTs und zum Nachweis vorhandener sp^3 -Defekte eingesetzt. Darüberhinaus konnte erstmalig auch ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Zahl der vorliegenden oxidischen sp^3 -Defekte und der Leitfähigkeit hergestellt werden. Dabei zeigte sich, dass eine maximale Leitfähigkeit des CNT-Netzwerkes bei einer Defekt-Konzentration von etwa 2% erreicht wird, was quasi dem Dotierungsgrad entspricht und dementsprechend auch durch p-Dotierung erklärt werden kann.

Weiterhin konnte demonstriert werden, dass die Transparenz der CNT-Netzwerke ein sehr geeignetes Mittel zur Beschreibung der Dichte darstellt und sich durch ein modifiziertes Beer'sche Gesetzes auch quantitativ ausdrücken lässt. Diese erstmalig aufgezeigte Möglichkeit machte auch die Kombination mit der Perkolationstheorie möglich, was zu einer neuen Beziehung führte, mit der sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Transparenz durch einfach zu messende Parameter sehr gut beschreiben lässt. Andererseits zeigt sich, dass sich diese Abhängigkeit auch mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen ausdrücken lässt, was zuvor erst einmal demonstriert wurde und nun bestätigt werden konnte.

Die Überprüfung verschiedener vorgeschlagener Modelle auf den temperaturabhängigen elektrischen Transport ergab, dass diese Eigenschaften am besten über fluktuierende Ladungsschwankungen an den Tunnelkontakten zwischen 1-dimensionalen

metallisch leitenden Bereichen (1D-FAT-Modell) beschreiben lässt. Diese Beobachtung deckt sich mit einigen bisher bekannten Untersuchungen, widerspricht aber auch anderen veröffentlichten Ergebnissen. Die allgemeine Unklarheit spiegelt die Schwächen aller Modelle wider, bei dem die halbleitenden CNTs nicht berücksichtigt werden.

Die Anwendungen von CNT-Netzwerken erscheinen so vielfältig wie die Strukturvarianten des Kohlenstoffes selbst und erweitern das diesbezügliche allgemeine Potential der CNTs enorm.

Einfache dünne CNT-Netzwerke stellen transparente leitfähige Schichten dar, die zunächst mit herkömmlichen Zinn-dotierten Indiumoxid (ITO) verglichen wurden. Zwar konnte die absolute Leitfähigkeit des ITO nicht erreicht werden, allerdings reicht der erreichte Oberflächenwiderstand ($1\text{k}\Omega$ bei 90% Transparenz) bereits für viele Anwendungen aus, sodass zumindest teilweise auf das teure ITO verzichtet werden könnte. Aber auch der Vorteil der Flexibilität gegenüber dem spröden ITO ist zu nennen.

Erstmals konnten auch transparente und flexible Transistoren auf Basis dünner CNT-Netzwerke realisiert werden. Das gelang durch Stapeln von CNT-Netzwerken unterschiedlicher Dichte, die sich auch elektronisch unterschiedlich verhalten (halbleitend bzw. metallisch leitend) und welche durch eine dünne isolierende Schicht getrennt sind. Die Mobilität des dadurch entstehenden transparenten und flexiblen Transistors kann deutlich höher als die von organischen Dünnschicht-Transistoren sein. Anwendungstechnisch erscheint das vor allem für das wachsende Gebiet der sog. Plastik-Elektronik interessant zu sein. Bisher konnten Transistoren auf Grundlage dünner CNT-Netzwerke nur auf herkömmlichen Silizium-Substraten realisiert werden.

Auch die lithographische Strukturierung von CNT-Netzwerke konnte erstmalig demonstriert werden. Dadurch könnten sich neue Möglichkeiten als Leiterbahnen in Aktiv- und Passiv-Matrix Flachbildschirmen ergeben, was hier erstmalig prinzipiell diskutiert wurde, dessen Umsetzung aber noch aussteht. Strukturierte CNT-Netzwerke weisen aufgrund ihrer geringen Dimensionen aber auch besondere Diffusionsverhältnisse in elektrochemischen Anwendungen auf. Das konnte erstmalig an freistehenden Bündeln aus CNTs demonstriert werden können, die sich durch isolierende Beschichtungen prinzipiell noch weiter strukturieren lassen. Dadurch könnten sich neue Möglichkeiten für kinetische und analytische Untersuchungen in der Elektrochemie ergeben.

Die hohe Transparenz dünner CNT-Netzwerke kann aber auch dazu genutzt werden, auf den CNTs aufgebrachte Materialien optisch zu charakterisieren. Dazu wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig die elektrochemische Abscheidung eines Polymers (Polyanilin) auf dem CNT-Netzwerk demonstriert. Die anschließenden pH-abhängigen UV/VIS-Spektren stimmten sehr gut mit bereits bekannten Spektren des Polyanilins überein, die aber auf andere Weise erhalten wurden. Dabei diente das CNT-Netzwerk einerseits zur mechanischen Stabilisierung des ansonsten schwierig zu prozessierbaren Polyanilins. Andererseits wurde dadurch auch die elektrische Kontaktierung des Polymers ermöglicht. Das konnte zur Herstellung eines neuarti-

gen, flexiblen und transparenten Sensors genutzt werden, wobei die Sensoreigenschaften des Polymers ausgenutzt werden konnte (pH-Sensor). Es zeigte sich, daß der potentiometrische pH-Response dieses CNT/Polyanilin-Sensor mit dem eines herkömmlichen pH-Meters aus brüchigem Glas durchaus vergleichbar ist.

Eine andere Art der Oberflächenfunktionalisierung stellt die Verteilung von Metallclustern dar. Sie ist besonders für die Katalyse interessant, und die grundsätzliche Anwendung in Niedertemperatur-Brennstoffzellen wurde bereits früher vorgeschlagen. Bisher konnten CNTs aber lediglich als mengenmäßig geringes Additiv auf der Oberfläche kommerzieller Elektroden aus amorphem Kohlenstoff (etwa als Trägermaterial für den Katalysator) eingesetzt werden. Die morphologischen Eigenschaften der CNTs erlauben aber die Konstruktion einer kompletten neuartigen Gasdiffusionselektrode, die ausschließlich aus CNTs besteht, was im Rahmen dieser Arbeit erstmalig demonstriert werden konnte. Damit konnte die Leistungsfähigkeit kommerzieller Elektroden aus amorphem Kohlenstoff bereits mit deutlich weniger Material bzw. mit viel dünneren Schichtdicken erzielt werden. Das stellt einen wichtigen Schritt bei der Anwendung von CNT-Material in Brennstoffzellen dar, insbesondere für mobile Applikationen, in denen Gewicht und Volumen eine größere Bedeutung zukommen.

Zusammenfassend lässt sich für die Anwendung von CNT-Netzwerken sagen, dass beschichtete und strukturierte CNT-Netzwerke das größte Potenzial im Bereich der Sensorik bieten, insbesondere, wenn man sich die Vielzahl von unterschiedlichen Materialien als sensitive Beschichtung vor Augen hält. Aber auch die Gasdiffusionseigenschaften der CNT-Netzwerke erfordern weitere Untersuchungen für eine mögliche Anwendung in Brennstoffzellen. Bei den Transistoren stellen vor allem die Separierung halbleitender CNTs von den metallisch leitenden ein allgemeines Problem dar oder die Minimierung der Kontaktwiderstände zur Verbesserung der Leitfähigkeit bzw. der Mobilität.

Bei den Grundlagen der CNT-Netzwerke wirft besonders der temperaturabhängige elektrische Transport noch offene Fragen auf. So gilt das FAT-Modell streng genommen nur für Netzwerke aus metallisch leitenden CNTs und vernachlässigt damit das überwiegende Vorliegen halbleitender CNTs, die insbesondere in sehr dünnen Netzwerken dominieren. Auch die Beschreibung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Dichte der CNT-Netzwerke mit Hilfe der hier hergeleiteten empirischen Formel oder der Fresnel-Gleichungen vernachlässigt sowohl das gemeinsame Vorliegen halbleitender und metallisch leitender CNTs als auch die Kontaktwiderstände zwischen den CNTs. Theoretische Modelle dafür sind bisher noch nicht entwickelt worden.

Insgesamt bieten CNT-Netzwerke also auch weiterhin ein interessantes und vielfältiges Forschungsgebiet, zu welchem diese Arbeit hoffentlich ein wenig beigetragen hat und motivierend für weitere Arbeiten ist.

8 Summary

8.1 Basic Properties of CNT Networks

8.1.1 Introduction

Elementary carbon is manifested in various structures. Besides the well known graphite and diamond allotropes, some nano-structured graphite derivatives have been explored lately such as Fullerenes,^{1,2} Carbon Nanotubes (CNT),³ Nanohorns,⁴ and Nanoonions.⁵ In particular, carbon nanotubes have become both fascinating for basic research due to their physical properties and very promising for various different applications.⁷⁻¹⁰ In all cases, one has to distinguish between the properties of individual CNT and macroscopic CNT ensembles like networks. This work deals with both basic properties and new applications of thin CNT networks.

8.1.2 Optical Properties

- Raman Scattering

The optical properties of CNT networks display an average response of all CNT. The well known Raman scattering on CNT is the most widely used method and can be used to detect CNT easily and quickly.¹⁵⁻²⁴ Here, the radial breathing mode (RBM-Mode) is characteristic for CNT allowing a clear distinction from graphite and amorphous carbon species. The frequen-

cy of the RBM-Mode depends on the diameter of the CNT. This feature is used to characterize the average diameter of CNT in networks. Moreover, the so called D-Mode (defect mode) is caused by sp^3 -defects and can be used to detect chemical functionalization of CNTs involving covalent bonds. In this work and for the first time, a quantitative correlation of the influence of functional oxide groups on the conductivity of CNT networks is presented. From EDX data, it can be concluded that up to a defect concentration of about 2%, the conductivity increases, which can be explained by electron acceptor properties of the covalent bond oxide groups (Fig. 8.1 on the next page).

- Absorption Spectroscopy

Whereas thinner CNT networks yield a loss in intensity for Raman spectra, the transparency of such thin films is desirable for optical spectra. Depending on the recorded wavelength region, one can obtain different information about the CNT material.¹¹⁻¹⁴ So far, however, investigations over the entire wavelength range were not possible due to the use of limiting substrates. Here, a method was investigated to obtain freestanding CNT networks without the use of wavelength range limiting substrates. This way, all known optical features of CNT have been observed on the very same sample, as explained in detail below. In the UV region, the spectrum is dominated by the

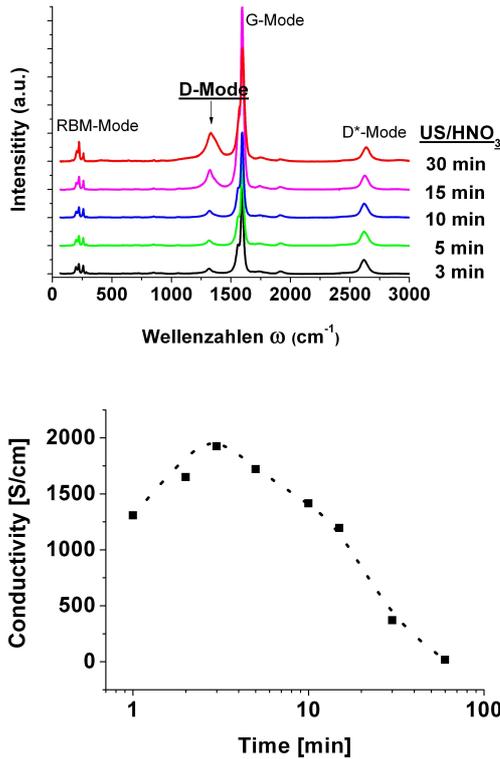


Figure 8.1: Raman spectra and conductivity of CNT networks after different duration of ultrasonic treatment in concentrated HNO_3 .

absorption maximum of the π -plasmons whereas in the VIS/NIR region, one can observe transitions between the van-Hove-Singularities (labeled as S_{11} , S_{22} , M_{11}), typical features in the electronic band structure of one dimensional systems. On the other side of the spectrum, absorptions in the far IR region are due to intraband transitions which are influenced by the doping level of the material investigated. In addition, absorption features in the mid IR region are due to vibrations of covalently bound hetero atoms and can be used to detect certain functional groups on CNT. Figure 8.2 shows typical UV/VIS/NIR spectra of two freestanding networks treated differently.

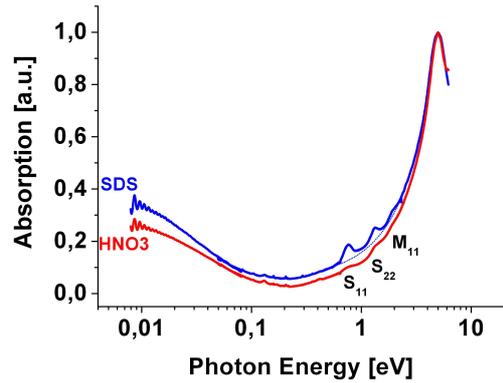


Figure 8.2: UV/VIS/IR spectra of two free-standing networks, prepared either from suspended CNT material in SDS (sodium dodecyl sulfate) or from HNO_3 /ultrasound treated CNT material (red curve), and normalized to the peak at 5eV.

8.1.3 Transparency and Conductivity at RT

An important tool to characterize the density of CNT networks is the transparency at a given wavelength which can be described by Beer's law. In this work and for the first time, a quantitative relationship between the density of the CNT network and its transparency has been developed based on a modified Beer's law. Additionally, the surface resistivity of thin networks also strongly depends on its density. Here, percolation theory applies²⁷ but its validity for the entire range of transmittance (0-100%) has not yet been demonstrated. This has been proved within this work. Combining both the modified Beer's law and percolation theory yields a new equation which fits a transparency versus resistivity plot very accurately. Herewith, one has a new and quantitative tool to estimate the conductivity of a CNT

network for a given transparency and vice versa.

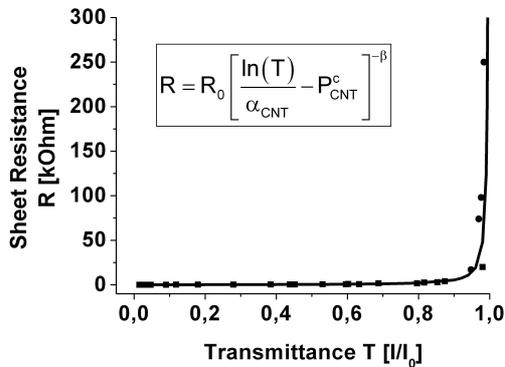


Figure 8.3: Transparency versus resistivity plot of thin CNT networks, fitted by a combined equation from Beer’s law and percolation theory.

8.1.4 Temperature Dependence of Conductivity

So far, all contacts between individual CNT within a network have been neglected or have been taken as a property of the molecule itself. In fact, these contacts dominate the overall resistivity in CNT networks, in particular at low temperatures. The temperature dependence of the conductivity of thin CNT networks can be described by different models.^{167–171, 173, 180, 182} Models most often used for thin networks are either ‘variable range hopping’ (VRH) or ‘fluctuated assisted tunneling’ (FAT) between metallic islands. The need for two different models might be due to different CNT-Network properties upon different densities. This fact has never been taken into account. In this work and for the first time, measurements on several CNT networks of different density are pre-

sented. From this, it can be concluded that for all densities used, the temperature dependence of the conductivity is best described by the FAT model for quasi one dimensional metallic islands (quasi 1D-FAT model). But it should be noted that models have not yet been proposed which consider the dominating number of semiconducting CNTs and existing models can’t describe the dependence at very low temperatures sufficiently.

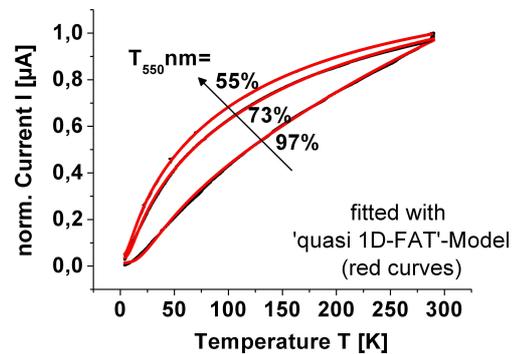


Figure 8.4: Temperature dependence of the conductivity of thin CNT networks, fitted by the quasi 1D FAT model.

8.2 Applications of CNT Networks

8.2.1 Introduction

The remarkable physical properties combined with a clear structure become very inspiring for various applications even in very diverse fields such as transistors, field emitters, scanning probes, sensors, composites, artificial muscles, and drug delivery. Because the use and manipulation of individual CNTs are very complex and laborious, CNT networks might be an

interesting alternative approach due to networks' simple preparation methods. Also CNT networks can be used for various but different applications and some novel devices invented as a result of this PhD work are discussed below.

8.2.2 Transparent and Conductive Coatings

The very high aspect ratio of CNTs yields a low percolation threshold and allows the formation of a network with a minimum of material. Such thin CNT networks are transparent and conductive and can be used as transparent electrodes. The advantage over commercial transparent electrodes such as tin doped indium oxide (ITO) is their flexibility and cheap manufacturing. In contrast to the brittle ITO, CNT networks remain conductive upon heavy mechanical treatments.²²⁶

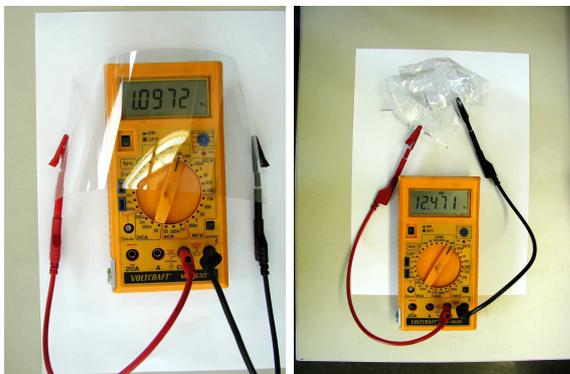


Figure 8.5: Demonstration of the conductivity of a flexible and transparent CNT coating on a polythepthalate (overhead foil) upon heavy crumbling

Previously, the possible advantages of CNT over ITO were merely theoretical.²⁸ Here, a full and quantitative evaluation of CNT

networks as an alternative for ITO was presented. Although the conductivity at a given transparency is not as high compared to ITO, CNT networks have a considerable potential to substitute ITO in many applications in which high conductivity is not absolutely required.²²⁶

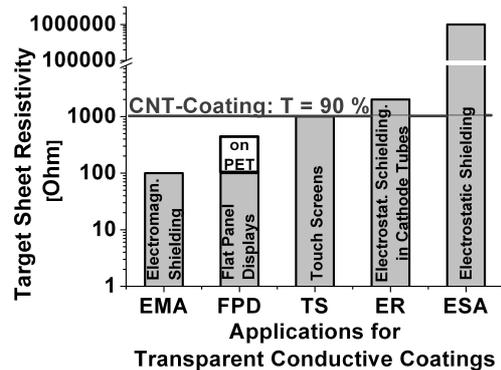


Figure 8.6: Required surface resistivity in typical applications for transparent conductive coatings.

8.2.3 Transparent and Flexible Transistor

The transparency, flexibility and conductivity of thin CNT networks can be combined to fabricate a more demanding device such as a transparent and flexible transistor. The fact that CNTs are either semiconducting or metallic with a ratio of roughly 2:1 results in density dependent electronic properties of the CNT networks. In very thin networks, the electronic properties of semiconducting CNTs become dominating because of their larger number whereas in thicker networks, the metallic CNTs are dominating because of their significant higher carrier density. Using networks of different density, separa-

Summary

ted by a thin insulating layer, one can realize transparent and flexible transistors²⁹ which even operate under bending.²⁴⁶ This particular property has been demonstrated for the first time within this PhD work. Recently, the mobility of such devices is shown to be more than $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ which is significantly higher than that of organic thin film transistors and which is already competitive with crystalline silicon.²⁵²

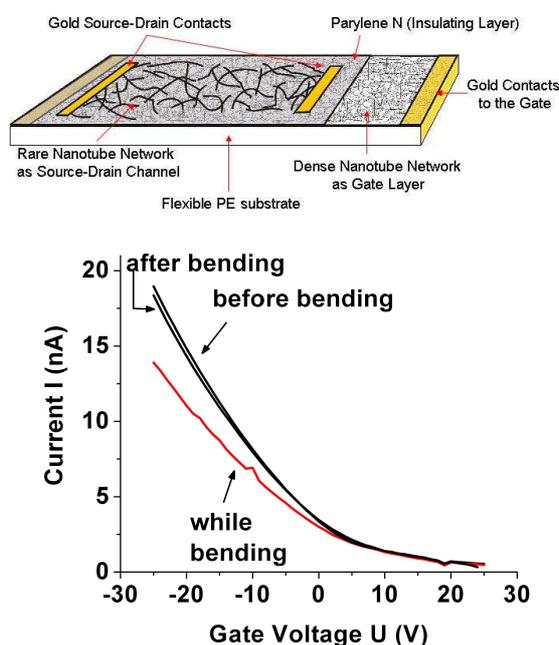


Figure 8.7: Scheme of a transparent CNT network transistor (left) and I/V curves of such a device upon bending.

8.2.4 Ultra Micro Electrode

Structured networks are not only interesting in terms of a general miniaturization but also for new devices. In electrochemistry, ultra micro electrodes (UMEs) can be realized if at least one characteristic dimension is less than $20 \mu\text{m}$. Then, the

typical diffusion behavior of small dimensional electrodes can be observed.^{259–261} Such CNT network UMEs can either be lithographically structured in various shapes or exist simply as a free standing bundle of CNTs. In this work, the electrochemical characterization of the latter in terms of UME behavior has been carried out for the first time. Furthermore, such CNT-UMEs can be electrochemically coated with an isolating polymer and partially de-coated afterwards to define small electrochemically active areas.

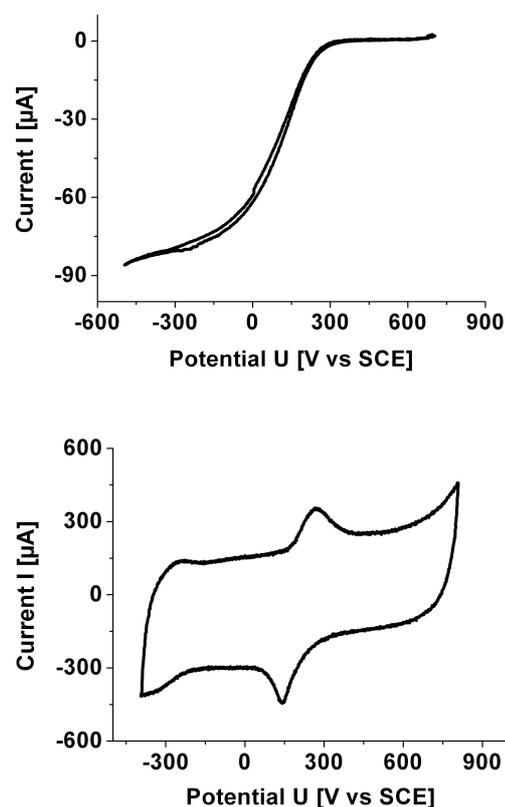


Figure 8.8: Cyclic voltammograms of a thick macroscopic CNT network and thin, free standing bundle in $5\text{mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ in $0,1\text{M KCl}$.

8.2.5 Transparent and Flexible pH Sensor

Chemical modifications have been used to extend possible applications of CNT networks.^{103–109, 114–116, 124–128} This way, one combines the basic physical properties of the CNT network with particular properties as a result of the chemistry applied. A promising approach is the coating of CNT networks without forming covalent bonds (sp^3 -defects) to maintain their physical properties. One example is the electrochemical coating with polyaniline. Polyaniline is a conducting polymer known for its characteristic optical features and its pH sensing properties.^{268–277} In this work and for the first time, the electrochemical deposition of a conducting polymer (polyaniline) on a thin CNT network has been demonstrated. This method yields a flexible and transparent pH Sensor, which allows the measuring of pH either optically or potentiometrically.

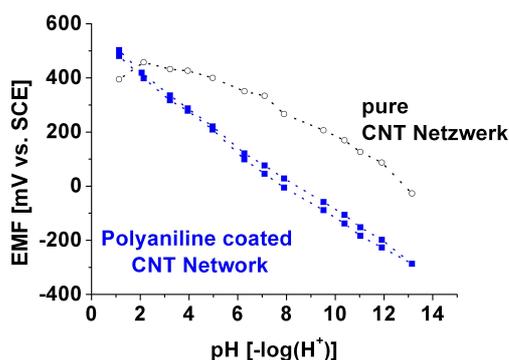


Figure 8.9: PH dependence of the electromotive force for a polyaniline coated CNT network.

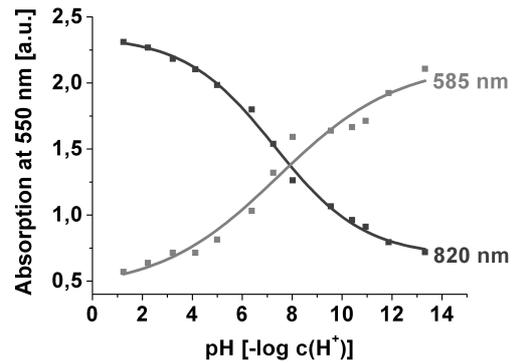


Figure 8.10: PH dependence of the UV/VIS spectra of polyaniline coated on a thin and transparent CNT network.

Both measurement possibilities have been demonstrated in detail within this work (Fig. 8.9). In summary, the open network structure leads to a fast potentiometric response and its high selectivity is competitive with commercial pH sensors made of brittle glass.²⁶⁷ On the other hand, a very thin and transparent CNT network also allows investigating the coated material optically. It has been shown that all optical features of polyaniline can still be observed when coated on a thin CNT network (Fig. 8.11).

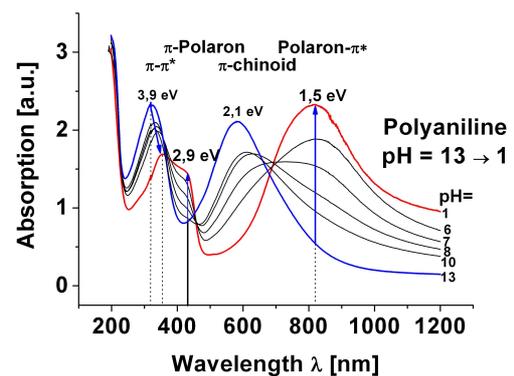


Figure 8.11: PH dependence of the UV/VIS spectra of polyaniline coated on a CNT network.

8.2.6 Gas Diffusion Electrode

Another example for material coating is metal deposition onto CNT networks.^{131,132} For some applications, enhanced catalytic activity at the CNT surface is the primary focus. Typical examples are electrodes for low temperature fuel cells. So far, however, CNT have only been used as catalyst support,^{34–37} spread over the surface of commercial gas diffusion electrodes. In this work and for the first time, a complete gas diffusion electrode based only on CNTs is evaluated and its functionality demonstrated in a real fuel cell. The main advantage over commercial electrodes based on amorphous carbon is higher mechanical stability with significantly less material. This might be interesting in mobile applications where low weight is an important factor. Using platinum as catalyst, it can be demonstrated that the performance of the first CNT gas diffusion electrodes already competes with commercial E-Tek electrodes. With further optimizations, CNTs seem to be a promising material for demanding fuel cell applications.

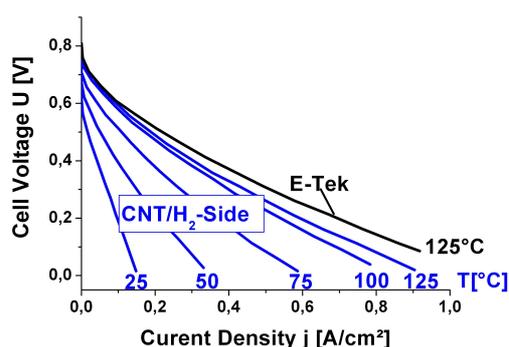


Figure 8.12: I/V curves of the all-CNT gas diffusion electrode and the commercial E-Tek electrode for H₂ electrode.

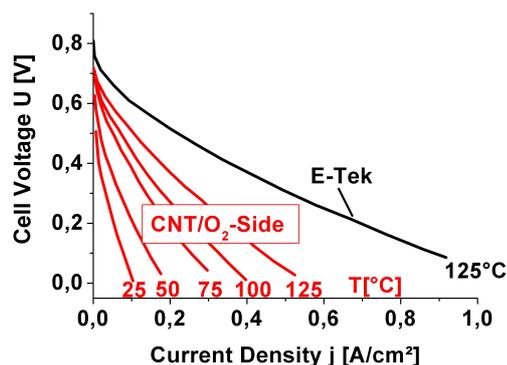


Figure 8.13: I/V curves of the all-CNT gas diffusion electrode and the commercial E-Tek electrode for O₂ electrode.

8.3 Conclusion

In summary, thin CNT networks are transparent, flexible and conductive layers which can be deposited easily on any kind of substrate. The physical properties are both a result of averaged properties of all the CNT covered and limited by the contacts between them. For applications, a sufficient performance compared to existing devices is already reached and new ideas by lithographically structured and surface modified CNT networks can be demonstrated. An open question, in particular for applications, concerns the separation of semiconducting CNTs from metallic ones in large scale. Nevertheless thin CNT networks are an interesting platform for both basic scientific investigations and demanding applications.

9 Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinen akademischen Lehrern und Betreuern bedanken, die stets zu Diskussionen bereit waren und deren Hilfestellungen sehr hilfreich waren. Insbesondere sind dabei hervorzuheben

- a) Prof. Joachim Maier für seine freundliche und entgegenkommende Art als Doktorvater, für das schnelle Korrekturlesen und Erstellung von Gutachten sowie für viele wertvolle Kommentare und Hinweise.
- b) Prof. Frank Giesselmann für seine Bereitschaft, als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen und weitere hilfreiche Kommentare.
- c) Prof. Klaus von Klitzing für die Aufnahme in seine Abteilung und für die vielen sich daraus ergebenden Möglichkeiten, aber natürlich auch für die Ringberg-Meetings, Weihnachtsausflüge, Gartenparties und Weinverkostungen.
- d) Prof. Norbert Nicoloso für weitere hilfreiche Diskussionen, Hinweise, Vorschläge und sonstige Hilfestellungen.
- e) und ganz besonders Dr. Siegmund Roth für die direkte Betreuung dieser Arbeit, welche gekennzeichnet war durch
 - die Bereitschaft, stets für Fragen und Diskussionen zur Verfügung zu stehen,
 - die Freiheit, auch anderen Fragestellungen als der Dissertation nachzugehen
 - die Möglichkeit, internationale Konferenzen zu besuchen und dadurch neue Kontakte zu knüpfen, was insgesamt zu einer erlebnisreichen und motivierenden Arbeitsatmosphäre geführt hat.

Weiterhin danken möchte ich all meinen Kollegen der Gruppe Roth, die einerseits stets zu Diskussionen bereit waren und mit Rat und Tat zur Seite standen, andererseits aber auch meine Späße und Launen ertragen mussten und konnten. Dieses Kollegium hat wesentlich zum äußerst angenehmen Arbeitsklima in 4C11 beigetragen. Im einzelnen hervorzuheben sind dabei

- a) meine beiden Bürokollegen
 - Viktor Siegle für seine großartige Hilfestellungen beim Schreiben meiner Arbeit in \LaTeX , für engagierte Beantwortung vieler Physik-Fragen, für die prompte Beseitigung von Computerpannen und für seine unermüdliche Bemühungen, mir die Segnungen eines Linux-basierten Betriebssystems, eines PDAs, eines MP3-Players, einer Digitalkamera und eines Laptops näher zu bringen,
 - Chen Wei Liang für die tawainesischen Leckereien und Tees aus dem CarePaket, welches seine Familie eigentlich ihm geschickt hat und allgemein für seine lustige Art, die

Danksagung

bei mir stets gute Laune zu verbreiten vermochte. b) den Mitgliedern unserer slowakischen Mafia

- Prof. Viera Skakalova für Messungen und Diskussionen rund um optische Spektren und temperaturabhängigen Transports, die immer in lustiger Atmosphäre und schnell und zuverlässig erfolgt sind sowie

- Dr. Miro Haluska für Ramanmessungen, die perfekt aufbereitet wurden, aber auch für seine erstaunlich leckeren Abendessen im Labor, wenn es einmal später wurde.

c) unserem Nachtarbeiter Michael Lebert für die enge und engagierte Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Gasdiffusionselektroden.

d) und natürlich alle meinen jetzigen und ehemaligen Kollegen Björn Hornbostel, Dirk Obergfell, Jannick Meyer, Jirka Cech, Michael Lebert, Michael Schmid, Serhat Serhalkalkan, Po Wen Chiu, Voijislav Kristic, Georg Duesberg, Yun Sung Woo, Ursula Dettlaff, Ekkehard Palmer, Franziska Koch, Stephanie Gelse sowie Gyu-Tae Kim, Andrew Minnett, Kaylene Atkinson, Martin Hulmann, Fangxing Zha und Gu Gang.

Außerdem danke ich meinen weiteren Kollegen der Abteilung von Klitzing, insbesondere Gerhard Ulbricht für das Aufdampfen des Parylens und Jörg Muster für seine Hilfen bei Netzwerk- und Computerproblemen.

Ein besonderer Dank gilt meinen auswärtigen Kollegen und Freunden

a) Erika Artukovic (UCLA) für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen der CNT Transistoren, die Englisch-Lektionen und das Korrekturlesen einiger Paper sowie die Touren durch Los Angeles und San Franzisko.

b) Stephan Hofmann in Cambridge für die engagierte Zusammenarbeit bei der Herstellung von AFM-Spitzen mit CNTs, die vielen Proben, die hin und hergeschickt wurden und natürlich für die schweißtreibenden Diskussionen in der Sauna.

c) Dr. Wolfgang Bodenstern für seine Einführung und Hilfestellungen beim Programmieren mit LabView und weiteren hilfreichen Diskussionen im Rahmen elektrochemischer Versuche sowie der Betreuung im Rahmen des IMRA Projektes.

d) Mario Roemer für weitere Tips zum LabView Programmieren und für erste Versuche im Rahmen der elektrochemischen Anilin-Polymerisation auf CNTs.

Ein weiterer Dank gilt auch unseren äußerst wichtigen Technikern, die für jede wissenschaftliche Arbeit unerlässlich sind und wesentlich zum Gelingen der Arbeit beitragen haben. Ihre stete Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit in bester Erinnerung bei mir bleiben werden, insbesondere

a) Ulli Waizmann für viele REM-Aufnahmen und andere Proben, das Joggingtraining und die Ausflüge ins Ländle,

b) Thomas Reindl für noch mehr REM-Aufnahmen und

c) Monika Riek für ihre Unterstützung im Reinraum sowie

d) Manfred Schmid und Walter Schmidt für die Lösung der vielen kleineren und mittleren

technischen Probleme. Ebenso bedanken möchte ich mich bei meinen Praktikanten und HiWis Kathrin Dieterich, Sarah Schmidt und Christian Freitag für die Präparation und Charakterisierung von Proben, was sie wirklich hervorragend gemacht haben.

Last but not least:

Mein ganz besondereres "*Kiitos*" geht an

- a) meine Mutter für ihre stete Sorge, Ermunterung und Unterstützung sowie
- b) die Familie meiner Schwester Niina für den Unterschlupf, den sie mir gewährten, wenn es mir in Stuttgart zu eng wurde, aber auch für die 'erholsamen' Spielstunden mit meinen drei Nichten.

Der grösste Dank aber gebührt meiner lieben Prinzessin Hannah für all ihre Unterstützung, ihre Geduld und ihr Verständnis, die das Anfertigen jeder Dissertation erfordert.

Literaturverzeichnis

- [1] Kroto et al., Nature 318, 162 (1985)
- [2] Krätschmer et al., Nature 347, 354 (1990)
- [3] Iijima et al., Nature 354, 56 (1990)
- [4] Krishnan et al., Nature 388, 451 (1997)
- [5] Saito et al., Nature 392, 237 (1998)
- [6] H. Aldersey-Williams, The Most Beautiful Molecule, Aurum Press, 1994
- [7] V.N. Popov, Mat. Sci. Eng., R43, 61, 2004
- [8] A. Minett et al., Handbook of Porous Solids
- [9] R. H. Baughman et al., Science, 297, 787, 2002
- [10] S. Roth et al., Physik Lexikon, Spectrum Verlag, 1999
- [11] O. Jost et al., Appl. Phys. Lett., 75 (15), 2217, 1999
- [12] N. Minami et al., Synth. Met., 116, 405, 2001
- [13] M.E. Itkis et al., Nano Lett., 2 (2), 155, 2002
- [14] A. Ugawa et al., Phys. Rev. B 60, R11305, 1999
- [15] S.B. Cronin et al., Appl. Phys. Lett. 84, 2052, 2004
- [16] S. Reich et al., Carbon Nanotubes, Wiley VCH, 2003
- [17] A. Jorio et al., Phys. Rev. B 65, 155412, 2002
- [18] M.A. Pimenta et al., PRB 58 R16016, 1998
- [19] A. Jorio et al., Phys. Rev. Letters 85, 2617, 2000
- [20] S.D.M. Brown et al, Phys. Rev. B63, 5414 2001
- [21] A.M. Rao et al., Science 275, 187, 1997
- [22] A. Jorio et al., Phys. Rev. Lett. 86, 1118, 2002
- [23] C. Fantini et al., Phys. Rev. Lett. 93, 147406, 2004
- [24] H. Telg et al, Phys. Rev. Lett., 93 (17) 117401, 2004
- [25] V. Skakalova et al., J. Phys. Chem B 109, 7174, 2005
- [26] Z. Wu et al., Science, 305, 1273, 2004
- [27] L. Hu et al., Nano Lett. 4 (12) 2513, 2004
- [28] N. Saran et al., J. Am. Chem. Soc. 126, 4462, 2004
- [29] E.S. Snow, et. al., Appl. Phys. Lett. 83, 3821, 2003
- [30] H.S. Woo et al., Appl. Phys. Lett. 77 (9)1393, 2000
- [31] S.A. Curran et al., Adv. Mat., 10, 1091, 1998
- [32] A. Bezryadin et al., Nature 404, 971, 2000
- [33] J. Kong et al., Adv. Mat. 13, 1384, 2001
- [34] Z. Liu et al., Langmuir 18, 4054, 2002
- [35] W. Li et al., Carbon 40, 791, 2002
- [36] W. Li et al., J. Phys. Chem. B 107, 6292, 2003
- [37] C. Wang et al., Nano Lett. 4 (2) 345, 2004

- [38] Dresselhaus et al., *Sci. of Fullerenes and CNTs*, Academic Press, 1996
- [39] Odom et al., *J. Phys. Chem. B* 104, 2794 (2000)
- [40] S.D. Li et al., *Nano Lett.* 4 (10), 2003, 2004
- [41] G.S. Duesberg et al., *Diam. Rel. Mat.*, 13, 354, 2004
- [42] Iijima et al., *Nature* 354, 603 (1993)
- [43] Thess et al., *Science* 273, 483 (1996)
- [44] P. Kohler–Redlich, MPI für Metallforschung, Stuttgart
- [45] R. Saito et al., *Physical Properties of CNTs*, Imperial College Press, 1998
- [46] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, CRC Press, 1997
- [47] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.*, 64, 297, 2001
- [48] M.S. Dresselhaus, *Nature*, 391, 19, 1998
- [49] <http://reizei.t.u-tokyo.ac.jp/>
- [50] Hamada et al., *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579 (1992)
- [51] Saito et al., *Appl. Phys. Lett.*, 60, 2204, (1992)
- [52] Wildoer et al., *Nature* 391, 59 (1998)
- [53] D. Oberfell et al., *IWEPNM Proceedings*, New York, USA 2005
- [54] Jishi et al., *Phys. Rev. B* 47, 16671 (1993)
- [55] Bachtold et al., *Nature* 397, 683 (1999)
- [56] M. Dresselhaus, *Vortrag NT05*, Göteborg, Schweden, 2005
- [57] H. Kataura et al., *Synth. Met.* 103, 2555, 1999
- [58] S.M. Bachilo et al., *Science* 298, 2361, 2002
- [59] M. Dressel, G. Grüner, *Electrodynamics of Solids*, Cambridge University Press, 2002
- [60] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Verlag, 1983
- [61] N. Kouklin et al., *Appl. Phys. Lett.* 85 (19) 4463, 2004
- [62] M.J. O’Connell et al., *Science* 297, 593, 2002
- [63] T. Pichler et al., *Phys. Rev. Lett.* 80 (21) 4729, 1998
- [64] R.C. Haddon et al., *Chem. Phys. Lett.* 131 (3) 165, 1986
- [65] R.C Haddon, *Science* 261, 1545, 1996
- [66] Z. Chen et al., *ChemPhysChem* 1, 93, 2003
- [67] R.C. Haddon, *J. Phys. Chem. A* 105, 4164, 2001
- [68] S. Niyogi et al., *Acc. Chem. Res.* 35, 1105, 2002
- [69] L. Shen et al., *Phys. Rev. B* 71, 165427, 2005
- [70] R.C. Haddon et al., *Chem Phys. Lett.*, 272, 38, 1997
- [71] Y. Chen et al., *J. Mat. Res.*, 13 (9), 2423, 1998
- [72] E. Joselevich, *ChemPhysChem* 5, 619, 2004
- [73] P.W. Atkins, *Quanten*, VCH Verlag Weinheim, 1993
- [74] J. Aihara et al., *Synth. Met.*, 64, 309, 1994
- [75] J. Aihara, *J. Phys. Chem. A* 103, 7487, 1999
- [76] E. Joselevich, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 43, 2992, 2004
- [77] K. Kamaras et al., *Science* 301, 1501, 2003
- [78] M.S. Strano et al., *Science* 301, 1519, 2003
- [79] H. Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (4) 1014, 2004
- [80] G.S Duesberg et al., *Appl. Phys. A* 67, 117, 1998
- [81] R. Seidel et al., *Nano Lett.*, 4 (5), 831, 2004
- [82] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (11) 1853, 2002
- [83] J.–C. Charlier, *Acc. Chem. Res.*, 35, 1063, 2002
- [84] S. Iijima et al., *Nature*, 356, 776, 1992

- [85] D. B. Mawhinney et al., Chem. Phys. Lett., 324, 213, 2000
- [86] M.A. Hammon et al., Chem. Phys. Lett, 347, 8, 2001
- [87] J. Liu et al., Science, 280, 1253, 1998
- [88] J. Chen et al., Science, 282, 95, 1998
- [89] A.V. Ellis et al., Nano Lett., 3 (3), 279, 2003
- [90] S. Banerjee et al., Adv. Mat., 17 (1) 17, 2005
- [91] M. Holzinger et al., Ang. Chem., 113, 367, 2001
- [92] J.L. Bahr et al., J. Am. Soc. 123, 6536, 2002
- [93] S. Sotiropoulou et al. Anal. Bioanal. Chem. 375, 103, 2003
- [94] C.V. Nguyen et al., Nano Lett., 2 (10) 1079, 2002
- [95] J. Li et al., Nano Lett., 3 (5) 597, 2003
- [96] Y. Lin et al., Nano Lett., 4 (2) 191, 2004
- [97] J.J. Goodings et al., J. Am. Chem. Soc. 125, 9006, 2003
- [98] E. Bekyarova et al., J. Chem. Phys. B 108 (51) 19717, 2004
- [99] E. Unger et al., Appl. Phys. A, 77, 735, 2003
- [100] R. Yu et al., Chem Mat., 10, 718, 1998
- [101] T.W. Ebbesen et al., Adv. Mat., 8 (2), 155, 1996
- [102] A.B. Dalton et al., Recent Res. Devel. Physical Chem., 6, 327, 2002
- [103] J. Kong et al., J. Phys. Chem. B 105, 2890, 2001
- [104] A. Star et al, Electroanal. 16 (1–2) 108, 2004
- [105] Y. Li et al., J. Mat. Sci. 40 (1) 245, 2005
- [106] A. Star et al., Adv. Mat. 16 (22) 2049, 2004
- [107] A. Star et al., Polym. Preprints 44 (2) 201, 2003
- [108] P. Qi et al., Nano Lett. 3 (3) 347, 2003
- [109] Y.–C. Tsai et al., Electranal. Comm. 6 (9) 917, 2004
- [110] V. Bavastrello et al., Sens. Act. B 98 (2–3) 247, 2003
- [111] L. Valentini et al., Chem Phys. Lett. 383 (5,6) 617, 2004
- [112] N. Ferrer–Anglada et al., Diam. Rel. Mat. 13, 256, 2004
- [113] B. Adhikari, S. Majumdar, Prog. Polym. Sci. 29, 699, 2004
- [114] R.J. Chen et al., J. Am. Chem. Soc. 123 (16) 3838, 2001
- [115] K. Bestemann et al., Nano Lett. 6, 727, 2003
- [116] Q. Zhao et al., Electranalysis 17 (1) 85, 2005
- [117] K.P. Loh et al., Diam. Rel. Mat. 13, 1075, 2004
- [118] H. Cai et al., Electroanal. 15 (23–24) 1864, 2003
- [119] M. Gao et al., Synth. Met. 137, (1–3) 1393, 2003
- [120] P. Soundarrajan et al., J. Vac. Sci. Techn. A 21 (4) 1198, 2003
- [121] K.H. An et al., Adv. Mat. 16 (12) 1005, 2004
- [122] T.W. Ebbesen et al., Adv. Mat., 8 (2) 155, 1996
- [123] Y. Fan et al., Adv. Mat. 14 (2) 130, 2002
- [124] R. Yu et al., Chem, Mat. 10, 718, 1998
- [125] K. Jiang et al., Nano Lett. 3 (3) 275, 2003
- [126] S. Hrapovic et al., Anal. Chem. 76, 1083, 2004
- [127] G. Girishkumar et al., J. Phys. B 108, 19960, 2004
- [128] H.–F. Cui et al., J. Electroanal. Chem. 577, 295, 2005
- [129] K.I. Han et al., Electrochim Acta 50, 791, 2004
- [130] E. Frackowiak et al., Electrochem. Comm., 8, 129, 2005
- [131] K. Bradley et al., Nano Lett. 3 (10) 1353, 2003

- [132] J. Kong et al., *Science* 287, 622, 2000
[133] S. Heinze et al., *Phys. Rev. Lett.* 89, 106801, 2002
[134] P.G. Collins et al., *Science* 287, 1801, 2002
[135] T. Someya et al., *Nano Lett.* 3 (7) 929, 2003
[136] J. Li et al., *Nano Lett.* 3 (7) 877, 2003
[137] J. Li et al., *Chem. Sens.* 20 (Suppl. B) 710, 2004
[138] Y. Lu et al., *Chem Phys. Lett.* 391 (4–6) 344, 2004
[139] T. Okazaki et al., *J. AM. Chem. Soc.*, 123, 9673, 2001
[140] B.W. Smith et al., *Chem. Phys. Lett.*, 321, 169, 2000
[141] T.W. Ebbesen, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 951, 1996
[142] Liu et al., *Appl. Phys. A*, 70, 673, (2000)
[143] F. Zha et al., *Phys. Rev. B*, 63, 165432, (2001)
[144] T.M. Day et al., *J. Am. Chem. Soc.* 127, 10639, 2005
[145] E. Dujardin et al., *Adv. Mat.*, 10, 1472, 1998
[146] W. Han et al., *Science* 277, 1287, 1997
[147] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, 1988
[148] M.M Tracey et al., *Nature* 381, 678, 1996
[149] Salvetat et al., *Appl. Phys. A* 69, 255, 1999
[150] M.R. Falvo et al., *Nature* 389, 582, 1997
[151] H. Dai et al., *Nature* 384, 147, 1996
[152] B.I. Yakobson et al, *Phys. Rev. Lett.* 76 (14) 2511, 1996
[153] M.R. Falvo et al., *Microsc. Microanal.*, 4,504, 1999
[154] V. Skakalova, MPI Stuttgart, unveröffentliche Messung
[155] J. Cummings et al., *Science* 289, 602, 2000
[156] J.–P. Salvetat et al., *Phys. Rev. Lett.* 82 (5) 944, 1999
[157] V. Krstic et al., *Synth. Met.* 110, 245 (2000)
[158] M. Bockrath et al., *Science*, 275, 1922, 1997
[159] S.J. Tans et al., *Nature* 386, 474, 1997
[160] Frank et al., *Science* 280, 1744 (1998)
[161] O.I. Micic, C.J. Curtis, Z. Li, J.R. Sprague, A.J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3150, 1996
[162] Kim et al., *Phy. Rev Lett.* 87, 215502 (2001)
[163] D. Stauffer, A. Aharony, *Perkolationstheorie*, VCH Verlag, Weinheim, 1995
[164] D.G. Han et al., *Solid State Ionics*, 106, 71, 1998
[165] L. Hu et al., *Nano Lett.*, 4 (12) 2513, 2004
[166] G.E. Pike, C.H. Seager, *Phys. Rev. B*, 10 (4) 1421, 1974
[167] A.B. Kaiser, *Synth. Met.*, 45, 183, 1991
[168] A.B. Kaiser et al., *Phys. Rev. B* 57, 1418, 1998
[169] A.B. Kaiser, *Rep. Prog. Phys.* 64, 1, 2001
[170] V. Skakalova et al., *IWEPNM 2005, Conference Proceedings*
[171] S. Roth, *One Dimensional Metals*, VCH, 1995
[172] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electr. Proc. in Non–Cryst. Mat.*, Clarendon Press, Oxford, 1979
[173] M. Shiraishi et al., *Synth. Met.* 128, 235, 2002
[174] P. Sheng, J. Klafter, *Phys. Rev. B*, 27, 2583, 1983
[175] P. Sheng, *Phil. Mag.* 65, 357, 1992
[176] D.K. Ferry, S.M. Goodnick, *Transp. in Nanostruct.*, Cambridge University Press, 1997
[177] P. Sheng, *Phys. Rev. B* 21, 2180, 1980
[178] Y.–W. Park et al., *J. Chem Phys.* 73 (2) 946, 1980

- [179] J. Voit, H. Büttner, *Solid State Comm.*, 67 (12) 1233, 1988
- [180] G.T. Kim et al., *Synth. Met.* 7573, 1, 2000
- [181] L. Pietronero, *Synth. Met.*, 8, 225, 1983
- [182] A.B. Kaiser, S.A. Rogers, *IWEPNM 2005, Conference Proceedings*
- [183] A.J. Epstein et al., *Synth. Met.*, 65, 149, 1994
- [184] R. Bandyopadhyaya et al., *Nano Lett.*, 2 (1) 25, 2002
- [185] J.–M.– Bonard et al., *Adv. Mat.*, 9 (10) 827, 1997
- [186] M.F. Islam et al., *Nano Lett.* 3 (2) 269, 2003
- [187] G.S Duesberg et al., *Chem. Commun.* 3, 453, 1998
- [188] M.J. O'Connell et al., *Science* 297, 593, 2002
- [189] M. Burghard et al., *Adv. Mat.* 10 (8) 584, 1998
- [190] C. Richard et al., *Science* 300, 775, 2003
- [191] K.L. Lu et al., *Carbon* 34 (6), 814, 1996
- [192] M.G. Kahn et al., *Nano Lett.* 2, 1215, 2002
- [193] M. Sano et al., *Langmuir* 17, 5125, 2001
- [194] A.G. Rinzler et al., *Appl. Phys. Lett. A* 67, 29, 1998
- [195] F. Pompeo et al., *Nano Lett.*, 2, 369, 2002
- [196] N. Nakashima et al., *Chem. Lett.* 638, 2002
- [197] R. Krupke et al., *J. Phys. Chem. B* 107 (24): 5667 (2003)
- [198] M.J. O'Connell et al., *Chem. Phys. Lett.* 342, 265, 2001
- [199] A. Star et al., *Ang. Chem. Int. Ed.* 41, 2508, 2002
- [200] L. Huang et al., *Nanotechnology* 15, 1450, 2004
- [201] S. Hofmann et al., *Diam. Rel. Mat.* 13, 1171, 2004
- [202] J.I. Sohn et al., *Appl. Phys.* 1, 61, 2001
- [203] Y. Saito, *Carbon* 33, 979, 1995
- [204] G.G. Tibbetts, *J. Cryst. Growth* 66, 632, 1984
- [205] H. Kanzow et al., *Phys. Rev. B* 63, 125402, 2001
- [206] H. Kanzow et al., *Phys. Rev. B* 60 (15) 11180, 1999
- [207] A.–C.– Dupuis, *Prog. Mat. Sci.*, 2005, in press
- [208] J.C. Meyer et al., *Phys. Rev. Lett.* 95, 217401, 2005
- [209] H.G.O. Becker et al., *Organikum, Dt. Verl. der Wiss.*, 1993
- [210] H. Breuer, *dtv–Atlas Physik, Bd. 1, Deutsch. Taschenb. Verlag*, 1987
- [211] High pressure carbon monoxide CNTs (HiPco), CNI, Houston, USA
- [212] P. Nikolaev et al., *Chem. Phys. Lett.* 313, 91, 1999
- [213] W. Zhou et al., *Chem. Phys. Lett.* 350, 6, 2001
- [214] V.A. Karachevtsev et al., *Carbon* 41, 1567, 2003
- [215] H. Telg et al., *Phys. Rev. Lett.*, 93 (17) 177401–1, 2004
- [216] *Physik Lexikon, Spektrum Verlag*, 1999
- [217] B. Ruzicka et al, *Phys. Rev. B*, 61, 2468, 2000
- [218] G.T. Kim et al., *Synth. Met.* 7573, 1, 2000
- [219] S. Roth, *Physik in unserer Zeit*, 4, 2005.
- [220] P. Poncharal et al., *Science* 283, 1513, 1999
- [221] M.R. Falvo et al., *Microsc. Microanal.*, 4, 504, 1999
- [222] K. El–Hami et al., *Synth. Met.* 132, 123, 2003
- [223] P.J. Pablo et al., *Appl. Phys. Lett.* 80 (8) 1462, 2002
- [224] E.D. Minot et al., *Phys. Rev. Lett.* 90 (15) 156401–1, 2003
- [225] M.S. Fuhrer et al., *Physica E*, 868, 2000

- [226] M. Kaempgen et al., *Appl. Surf. Sci.*, 252, 425, 2005
[227] P.E. Burrows et al., *Displays*, 22, 65, 2001
[228] J. Herrero et al., *Vacuum*, 67, 611, 2002
[229] Y. Leterrier et al., *Thin Solid Films*, 460, 156, 2004
[230] <http://compoundsemiconductor.net>, Sept. 2003
[231] www.computerpartner.de, Meldungen vom 11.08.04, 19.1.05, 26.06.05
[232] www.displayforum.de/markets
[233] D. Ginsley, C. Bright, *MRS Bulletin*, 25 (8) 52, 2000
[234] D. Mergel, *Vakuum in Forsch. u. Praxis* 16 (2) 58, 2004
[235] B.E. Sernelius et al., *Phys. Rev. B* 37, 10244, 1988
[236] G. Tao, Dissertation, Technische Universität Delft
[237] K.L. Chopra et al., *Thin Solid Films*, 102, 1, 1983
[238] H.J. Mair, S. Roth (Hrsg.), *Elektr. Leitende Kunststoffe*, S. 108, C. Hanser Verlag, 1989
[239] B.G. Lewis et al., *MRS Bulletin*, August 2000
[240] Y. Matsui et al., *Mat. Res. Soc.* 621, Q4.9.1., 2000
[241] Information von CP Films Inc., USA (www.cpfindusprod.com)
[242] K. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* 75 (16) 2494, 1999
[243] A. Rahman et al., *IEEE Trans. Electr. Dev.* 50 (9) 1853, 2003
[244] J. Appenzeller et al., *Phys. Rev. Lett.* 89 (12) 126801-1, 2002
[245] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* 35, 1026, 2002
[246] E. Artukovic et al., *Nano Lett.* 5 (4) 757, 2005
[247] P.G. Collins et al., *Science* 287, 1801, 2000
[248] S.-H. Jhi et al., *Phys. Rev. Lett.* 85, 1710, 2000
[249] P. Avouris, *MRS Bulletin* 403, June 2004
[250] McEuen et al., *MRS Bulletin* 2004
[251] Jin *IEEE Electron Device Lett.*, 20 (4), 167, 1999
[252] E.S. Snow, *Appl. Phys. Lett.* 86, 033105, 2005
[253] Sundar, *Science* 303 (5664) 1644, 2004
[254] Dimitrakopoulos *Adv. Mat.* 14, 99, 2004
[255] K. Nomura et al., *Nature* 432 (25) 488, 2004
[256] X. Duan et al., *Nature* 425 (18) 274, 2003
[257] M. Shiraishi, M. Ata, *Carbon* 39, 1913, 2001
[258] R.G. Gordon, *MRS Bulletin*, 25 (8) 52, 2000
[259] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, 2001
[260] J. Heinze, *Angew. Chem.*, 105, 1237, 1993
[261] C.H. Haman, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Aufl., VCH 1989
[262] P. Chen et al., *Anal. Chem.*, 68, 3958, 1996
[263] O. Chailapakul et al., *Langmuir* 11, 1329, 1995
[264] P.N. Bartlett et al., *J. Electroanal. Chem.* 362, 1, 1993
[265] G. Menoli et al., *Prog. Org. Coat.* 24, 237, 1994
[266] J. Wang et al., *J. Electroanal. Chem.* 444, 127, 1998
[267] M. Kaempgen et al., *J. Electroanal. Chem.* 586, 72, 2006
[268] S. Stafström et al., *Phys. Rev. Lett.* 59 (13) 1464, 1987
[269] J.-C. Chiang, A.G. McDiarmid, *Synth. Met.* 13, 193, 1986
[270] W.S. Huang et al., *Polymer*, 34 (9) 1993
[271] P.J.S. Foot, R. Simon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22, 1598, 1989
[272] J.L. Brädas et al., *J. Chem. Phys.* 83, 1323, 1985

- [273] S. Stafström et al., *Synth. Met.* 14, 297, 1986
- [274] U.-W. Grummt et al., *Anal. Chim. Acta* 357, 253, 1997
- [275] Z. Jin et al., *Sens. Act. B* 71, 118, 2000
- [276] E. Pringsheim et al., *Anal. Chim. Acta* 357, 247, 1997
- [277] A.A. Karyakin et al., *Anal. Chem.* 71, 2534, 1999
- [278] A.N. Strohl, D.J. Curan, *Anal. Chim. Acta*, 108, 379, 1979
- [279] J.N. Barisci et al., *J. Electroanal. Chem.* 488, 92, 2000
- [280] K.-K. Shiu, et al., *J. Electroanal. Chem.*, 476, 109, 1999
- [281] R. P. Buck, E. Lindner, *Pure & Appl. Chem.*, 66 (12) 2527, 1994
- [282] Y. Umezawa et al., *Pure & Appl. Chem.*, 67 (3) 507, 1995
- [283] X. Zhang et al., *Anal. Chim. Acta* 452, 1, 2002
- [284] G. Eisenmann (Hrsg), *Glass Electrodes*, M. Dekker, New York, USA, 1967
- [285] B.C.H. Steele, *Nature* 414 (15) 345, 2001
- [286] www.diebrennstoffzelle.de
- [287] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Auflage, VCH 2005
- [288] D.T. Sawyer et al., *Electrochemistry*, Wiley & Sons, 1995
- [289] J. Maier, *Festkörper, Fehler und Funktionen*, Teubner, 2000
- [290] F. Parmigiani et al., *J. Electr. Spectr.* 50, 30 1989
- [291] Y. Takasu et al., *Electrochim. Acta* 34, 453, 1990
- [292] S. Mukerjee et al., *J. Appl. Electrochem.* 20, 537, 1990
- [293] M. Peuckert et al., *J. Electrochem. Soc.* 113, 944, 1986
- [294] N. Giodano et al., *Electrochim. Acta* 34, 453, 1990
- [295] K. Kortesch, G. Simander, *Fuel Cells*, VCH, 1996
- [296] A. Pozio et al., *J. Pow. Sour.* 105, 13, 2002
- [297] www.etek-inc.com
- [298] J.F. Dillet et al.,
- [299] H. Yang et al., *J. Electranal. Chem.* 576, 305, 2005
- [300] A. Ee, et al., *Electrochim. Acta* 47 (12) 1983, 2002