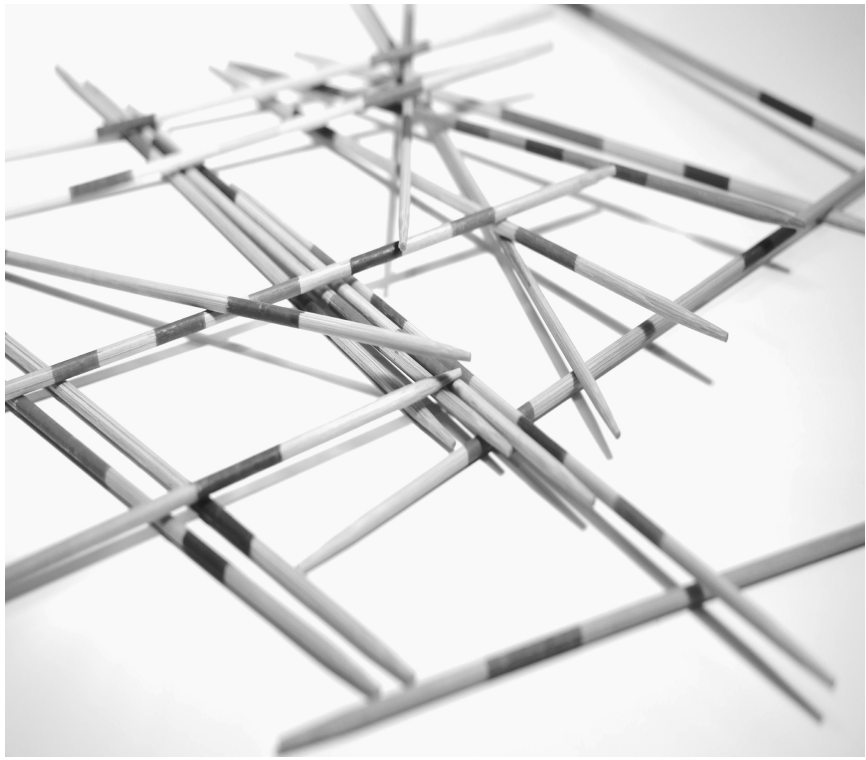


Ressourceneffiziente Erzeugung ultra-transparenter Elektroden durch perkolierende Nanostrukturen

Thomas Ackermann

Dissertation

Graduate School of Excellence advanced Manufacturing Engineering -
GSaME, Universität Stuttgart
2016



Ressourceneffiziente Erzeugung ultra-transparenter Elektroden durch perkolierende Nanostrukturen

Von der Graduate School of Excellence advanced Manufacturing Engineering der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Thomas Ackermann
aus Crailsheim

Hauptberichter: Prof. a. D. Dr.-Ing. Prof. E. h. Dr.-Ing. E. h. Dr. h. c. mult.
Engelbert Westkämper

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Norbert Frühauf

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.2016

Graduate School of Excellence advanced Manufacturing Engineering &
Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart
2016

*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat.*
Goethe, Italienische Reise. Caserta am 16.März 1787

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an der Graduate School of Excellence advanced Manufacturing Engineering (GSaME) in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA) in Stuttgart.

Die Nanotechnologie stellt ein faszinierendes Forschungsfeld dar, das während der letzten Jahre in den klassischen Disziplinen Physik, Chemie und den Ingenieurwissenschaften sowie in den Lebenswissenschaften eine signifikante Beachtung findet. Dies verlangt Technologen und Forschern ab, sich zwischen die Stühle zu begeben. Für diesen Aufwand bietet die Nanotechnologie ein spannendes interdisziplinäres Umfeld, so wie ich es im Rahmen der Entstehung dieser Arbeit erfahren und geschätzt habe. Großer Dank gebührt dabei meinem institutionellen Umfeld an der GSaME, wo ich mich stets gut aufgehoben fühlte und eine angenehme Wertschätzung erfahren durfte. Ich möchte mich an dieser Stelle bei all jenen Personen bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem akademischen Erstbetreuer, Herrn *Prof. Engelbert Westkämper*, danke ich für das Vertrauen und den Zuspruch für das Forschungsprojekt sowie für sein stetiges Interesse an diesem nach wie vor exotischen Thema Nanotechnologie innerhalb der Produktionstechnik. Über das vorliegende Thema hinaus danke ich ihm für weit-sichtige und gut verständliche Einblicke hinsichtlich zukünftiger Herausforderungen im Bereich der Produktionstechnik und deren Auswirkungen auf Wirtschaft, Gesellschaft und Umwelt. In seiner damaligen Funktion als Direktor des Fraunhofer IPA bedanke ich mich für die Aufnahme an selbigem.

Ebenso großen Dank möchte ich Herrn *Prof. Siegmur Roth* für die wissenschaftliche Begleitung dieser Arbeit aussprechen. Dies gilt insbesondere für seine Bereitschaft zur Durchsicht der vorliegenden Dissertation sowie für die Hilfestellung beim Umgang mit schwierigen Gutachten eingereichter Veröffentlichungen. Die Vermittlung seiner langjährigen Expertise auf dem Gebiet der Nanotechnologie und zahlreiche Diskussionen haben diese Arbeit bereichert. Ich bedanke mich für interessante Gespräche über Wissenschaft und Kultur, über deren Fortsetzung ich mich sehr freuen würde.

Herrn *Prof. Norbert Frühauf* danke ich für seine Bereitschaft zur Übernahme des Mitberichts.

Bei Herrn *Prof. Erich Zahn* möchte ich mich für den interdisziplinären Austausch hinsichtlich möglicher Wettbewerbsvorteile durch die in dieser Arbeit entstandenen Ergebnisse bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn *Hans-Friedrich Jacobi*, einem exzellenten Rhetoriker und Mentor, für sein enormes Engagement während der letzten Jahre. Seine strategische Herangehensweise, konstruktive Kritik und Zuspruch haben mich motiviert, über den Tellerrand dieser Dissertation hinaus, Herausforderungen aus verschiedenen Blickwinkeln zu betrachten. Einen ebenso dankenswerten Zuspruch und

Vertrauen in meine Arbeit erfuhr ich seitens der Geschäftsführung der GSaME, Frau Prof. *Sylvia Rohr*, bei der ich mich außerdem dafür bedanken möchte, die Ergebnisse dieser Arbeit auf internationalen Konferenzen vorstellen zu können. Frau *Corinna Noltenius*, Frau *Katharina Syring* und Herrn *Alexander Bader* danke ich für die reibungslose Abwicklung organisatorischer Prozesse.

Bei Herrn *Ivica Kolaric*, dem Leiter der Abteilung «Funktionale Materialien» am Fraunhofer IPA bedanke ich mich für die Aufnahme in die Abteilung und die daraus entstandenen finanziellen Möglichkeiten, die ein Gelingen dieser Arbeit ermöglichten. Gleiches gilt für Herrn *Carsten Glanz*, dem Leiter der Gruppe «Applikation multifunktionaler Schichten». Dies gilt insbesondere für die Möglichkeit, die Ergebnisse dieser Arbeit bei internationalen Unternehmen vorzustellen.

Meinen Kollegen und Freunden *Serhat Sahakalkan*, *Dr. Friedemann Tonner*, *Raphael Neuhaus* und *Mathias Maier* danke ich für zahlreiche Diskussionen und gemeinsames Experimentieren während der letzten Jahre. Herrn *Dr. Christopher Hubrich* und Herrn *Lars Beierer* danke ich für die reibungsfreie Materialbeschaffung. Bei allen weiteren derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Abteilung «Funktionale Materialien» möchte ich mich herzlich für die gemeinsamen Momente und Erfolge bedanken. Ein besonderes Highlight war dabei der *Hans-Jürgen-Warnecke-Innovationspreis* 2012 zusammen mit Herrn Sahakalkan und Herrn Kolaric.

Die Nutzung der Infrastruktur weiterer Forschungsinstitute hatte einen erheblichen Beitrag zur Durchführung der Experimente und Interpretation der Ergebnisse. Ich bedanke mich bei: Herrn *Patrick Herlinger* (Max Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) sowie Herrn *Harald Budde* (Institut für Physikalische Chemie, LMU München) für die Raman-Messungen, Frau *Brigitte Lutz* (Institut für Photovoltaik, Universität Stuttgart) für den Zugang zum Rasterelektronenmikroskop und Herrn *Dr. Michael Haupt* (Fraunhofer IGB, Stuttgart) für die Nutzung der Plasma-CVD-Anlage.

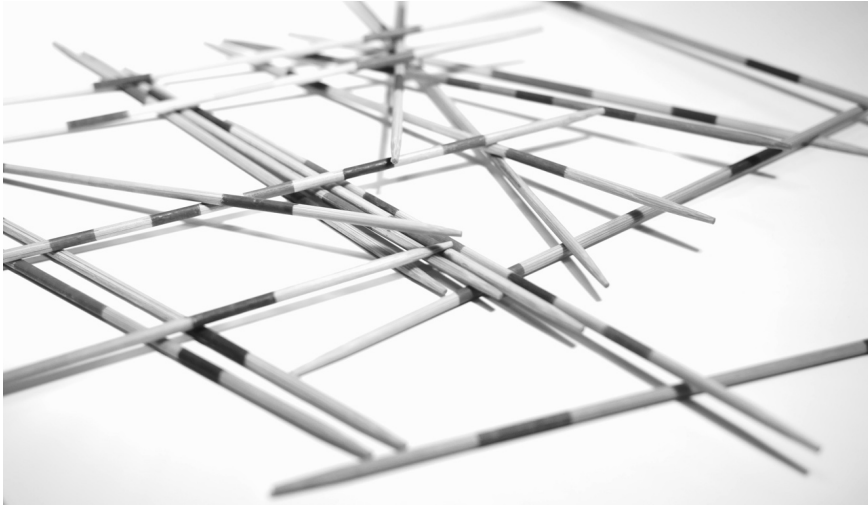
Den Herren *Daniel Chou* und *Hans Huang* (Boromi Optronics Corp., Taiwan) danke ich für den äußerst interessanten Einblick hinter die Kulissen der asiatischen Displayindustrie während meiner Aufenthalte am Tainan Science Park sowie für die Bereitstellung der Smartphone-Halbzeuge - thank you my friends. Herrn *Robert Praino* und Herrn *David Arthur* (Chasm und SouthWest Nanotechnologies, USA) danke ich für den wissenschaftlichen Austausch und es freut mich, dass diese Arbeit die Prototypen-Entwicklung unterstützen konnte.

Bei der *japanischen Botschaft* und dem *japanischen Außenministerium* bedanke ich mich für die Auswahl und die Finanzierung meines Japan-Aufenthalts im Rahmen des *Japanese-German Junior Experts Exchange Program* 2013/14, einer weitreichenden Erfahrung und der Möglichkeit, die führenden japanischen Forschergruppen für nanostrukturierten Kohlenstoff zu besuchen.

ありがとうございました

Mein größter Dank gilt zuletzt meinen Eltern *Gisela* und *Friedrich Ackermann* für die Förderung meiner Neugierde und Interessen seit frühen Tagen.

Stuttgart im November 2016
Thomas Ackermann



Die vorliegende Dissertation behandelt die Herstellung und Charakterisierung transparenter leitfähiger Schichten (Transparente Elektroden) auf Basis zweidimensionaler Netzwerke aus stäbchenförmigen Nanostrukturen. Transparente Elektroden sind wesentliche Komponenten in Displays und Touch-Panels.

Kürzere Produktlebenszyklen von Displays sowie der aufstrebende Markt für flexible Elektronik und der damit verbundene Bedarf an biegbaren Displays erzeugen innerhalb der Elektronikindustrie das Bestreben nach einer kosteneffizienten Substitution des konventionellen, allerdings brüchigen sowie in Beschaffung und Prozessierung teuren Materials Indiumzinnoxid. Wenngleich verschiedene Alternativmaterialien wie Nano-Kohlenstoff (Graphen, Kohlenstoffnanoröhren), metallische Nanodrähte oder leitfähige Polymere diskutiert werden, fand eine Substitution von Indiumzinnoxid bisher nicht statt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Netzwerke aus Silbernanodrähten hinsichtlich ihrer Eignung in transparenten Elektroden untersucht. Das grundlegende Konzept der elektrischen Leitfähigkeit ist hierbei die elektrische Perkolations, wodurch gewährleistet ist, dass sich die Elektronen entlang des gesamten Netzwerks bewegen können. Bedingung dafür ist die strukturelle Perkolations der Silbernanodrähte, die ein durchgehendes Netzwerk, ähnlich einem Mikado-Spiel bilden.

Das konventionelle Anforderungsprofil für transparente Elektroden ist eine Transparenz über 90 % und ein Schichtwiderstand unter $100 \Omega/\text{sq}$. Allerdings weisen Schichten aus Silbernanodrähten eine signifikante Trübung auf, was nicht mit heutigen Qualitätsstandards vereinbar ist. Es wird sich herausstellen, dass nur solche Silbernanodraht-Schichten eine ausreichend geringe Trübung für die Anwendung in Displays besitzen, deren Transparenz über 97 % liegt, da in diesem Falle die Belegungsdichte der Licht-streuenden Stäbchen ausreichend gering ist. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieser Arbeit auf solchen *ultra-transparenten* Schichten, die

aufgrund der zu geringen Leitfähigkeit bisher kaum von Interesse waren. Zur Beschreibung der elektrischen Perkolation in ultra-transparenten Schichten aus Silbernanodrähten wurden ausführliche Messreihen durchgeführt. Neben der optischen und elektrischen Analyse wurden die Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht, um Aussagen über die strukturelle Anordnung machen zu können. Dabei stellt sich heraus, dass ein derartiges System nahe der Perkolationschwelle weitaus empfindlicher auf Veränderungen reagiert als bei höherer Belegungsichte.

Die Einbettung von Kohlenstoffnanoröhren vermag die Leitfähigkeit des Silbernanodraht-Netzwerks beachtlich zu steigern. Dieses Konzept der *Co-Perkolation* zeigt die größte Wirkung nahe der Perkolationschwelle. Zudem wird festgestellt, dass sich durch eine anisotrope Anordnung der Silbernanodrähte die Leitfähigkeiten in paralleler und orthogonaler Richtung voneinander unterscheiden. Dieses Phänomen ist allerdings ebenfalls auf Schichten mit sehr hoher Transparenz beschränkt.

Die vorliegende Arbeit bestätigt verschiedene Theorien zur elektrischen Perkolation in Netzwerken aus stäbchenförmigen Leitern. Andererseits weisen diese experimentell erhobenen Daten auch auf, dass sich weitere Fragen hinsichtlich der elektrischen Perkolationstheorie ergeben, die in bisherigen theoretischen Arbeiten nicht ausreichend berücksichtigt wurden.

Neben der sowohl Grundlagen- als auch Technologie-orientierten Charakterisierung der Schichten liegt ein weiterer Fokus dieser Arbeit auf dem Herstellungsprozess. Der Tauchziehprozess bietet die Möglichkeit einer werkzeugfreien Nassfilmbeschichtung, wodurch eine mögliche Verstopfung einer Düse durch Ansammlung von Nanopartikeln nicht berücksichtigt werden muss. Die Eignung des Prozesses hinsichtlich der resultierenden Schichthomogenität wird untersucht. Dabei werden sowohl Glas als auch PET-Folien als Substrate verwendet. Im Falle der PET-Folien wird durch eine vorangehende Oberflächenaktivierung durch Sauerstoff-Plasma für eine ausreichende Benetzbarkeit gesorgt. Die Skalierbarkeit wird durch die Verwendung kommerzieller Smartphone-Deckgläser validiert und abschließend wird die Konzeptionierung einer Produktionszelle zur Herstellung von Schichten aus Silbernanodrähten vorgestellt.

This dissertation addresses the production and characterization of transparent conductive films (transparent electrodes) based on two-dimensional networks made of rod-like nanostructures. Transparent electrodes are fundamental components in displays and touch panels.

Considering shorter product life cycles of displays and the emerging market of flexible electronics, which demands bendable displays, the electronic industry is seeking for a cost-efficient substitution of the conventional but brittle material indium tin oxide. Although several alternative materials such as nano-carbons (graphene and carbon nanotubes), metallic nanowires or conductive polymers are frequently discussed candidates as an alternative material, indium tin oxide still has not been replaced yet.

Within this work, networks of silver nanowires are evaluated with regard to their eligibility in transparent electrodes. The basic concept of electrical conductivity is electrical percolation which allows electrons to move along the entire network. This

requires structural percolation of the rod-like conductors, creating a jackstraw-like network.

The conventional quality requirement for transparent electrodes is optical transmission higher than 90 % and sheet resistance lower than 100 Ω /sq. However, silver nanowire networks exhibit significant haze which does not match today's quality standards. It is found that silver nanowire networks are only suitable for the use in displays if the optical transmission is higher than 97 % where the area density of the light-scattering rods is low enough and haze is in acceptable range. Hence, this work focusses especially on such *ultra-transparent* films. Extensive measurement series are carried out in order to describe electrical percolation in ultra-transparent silver nanowire films. Besides the optical and electrical analysis, scanning force microscopy is applied in order to gain information about the structure of the alignment. It is observed that close at the percolation threshold the system is significantly more sensitive towards changes than it is at higher area coverage.

The addition of carbon nanotubes increases the electrical conductivity of the silver nanowire network. This concept of *co-percolation* exhibits its strongest impact close at the percolation threshold. Moreover, anisotropic orientation of the silver nanowires is found to cause different conductivity in parallel and orthogonal direction. However, this effect is only relevant for the most transparent samples.

This thesis proves several theoretical predictions for electrical percolation in ultra-transparent networks based on rod-like conductors. However, the experimental data of this work also show that there are still several open questions about percolation theory which have not been considered in previous theoretical work.

Besides the characterization of the films with regard to fundamental and technological interests, this thesis addresses the production process. Dip-coating offers the benefit of self-metered liquid film coating. As this process does not require a coating tool, possible congestions by nanoparticles do not have to be considered. The dip-coating process is analyzed with regard to the resulting film homogeneity on glass substrates and PET foils. As for the PET-foils, previous surface-activation with oxygen-plasma allows sufficient wettability. The coating is scaled on commercial smartphone glass, and ultimately the thesis presents a conceptual manufacturing plant for the production of silver nanowire films.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Liste der verwendeten Abkürzungen und Symbole	vi
1 Einleitung und Aufbau der Arbeit	1
2 Stand der Wissenschaft und Technik	7
2.1 Indiumzinnoxid als konventionelles Material	7
2.2 Nano-Kohlenstoff, metallische Nanodrähte und leitfähige Polymere	8
3 Zielsetzung und Lösungsansätze zur Überwindung bisheriger Defizite	16
4 Grundlegende Methoden und Materialien	22
4.1 Die Tauchziehbeschichtung	22
4.2 Substratvorbehandlung	24
4.3 Oberflächenanalytik	25
4.3.1 Rasterkraftmikroskopie	25
4.3.1.1 Funktionsprinzip	26
4.3.1.2 Der TappingMode TM	28
4.3.2 Laser-Scanning-Mikroskopie	30
4.4 Widerstandsmessungen an dünnen Schichten	30
4.5 Spektroskopische Methoden	32
4.6 Metallische Nanodrähte	35
4.7 Kohlenstoffnanoröhren	36
4.7.1 Optische Eigenschaften	37
4.7.2 Kolloidale Systeme aus Kohlenstoffnanoröhren	40
5 Konzeptionierung der Experimente zur Umsetzung der Ziele	43
6 Charakterisierung der verwendeten Materialien und Erzeugung der Dispersio- nen	49
6.1 Vermessung der Silbernandrähte	49
6.2 Herstellung der Kohlenstoffnanorohr-Dispersionen durch Ultraschall	51
6.2.1 Spektroskopische Untersuchungen	53
6.2.2 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen	60
6.2.3 Materialeffizienz und Kavitation bei der Dispergierung mit Ultraschall	62

7	Elektrische Perkolation in ultra-transparenten Elektroden	67
7.1	Bemerkungen zur Messung der Transparenz und des Schichtwiderstands	67
7.2	Zweidimensionale Netzwerke aus Silbneranodrähten	68
7.2.1	Ermittlung des Haze-Werts und Eingrenzung der Toleranzen für die Belegungsdichte	68
7.2.2	Ultra-transparente Schichten aus Silbneranodrähten und nicht-konstante Perkolationsexponenten	70
7.2.3	Verringerung des Kontaktwiderstands durch Erwärmung . . .	78
7.2.4	Auswirkungen anisotroper Perkolation	82
7.3	Gesteigerte optoelektrische Leistung durch elektrische Co-Perkolation	89
7.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen des Kapitels	99
8	Optimierung der Prozesse und Skalierung auf Smartphone-Deckgläser	104
8.1	Beschreibung und Vorbehandlung der verwendeten Smartphone-Gläser	104
8.2	Die Einflussgrößen des Tauchziehverfahrens	106
8.2.1	Einfluss der Ziehgeschwindigkeit	107
8.2.2	Einfluss der Partikelkonzentration	113
8.3	Beschichtung flexibler PET-Folien	114
8.4	Konzeptionierung einer Produktionszelle anhand der Erkenntnisse .	117
9	Zusammenfassung und zukünftige Herausforderungen	122
10	Anhang	125
10.1	Oberflächenrauheit	125
10.2	Haze-Messung nach ASTM D1003	125
10.3	Berechnung des Kataura-Diagramms	126
10.4	Simulative Untersuchung der anisotropen Perkolation	128
10.5	Ableitung des Landau-Levich-Profiles aus der Navier-Stokes-Gleichung	130
10.6	Theorie stäbchenförmiger Rotatoren	132
10.7	Eingesetzte Geräte und Software	133
10.8	Verwendete Substanzen	134
	Literaturverzeichnis	135
	Stichwortverzeichnis	150

Abbildungsverzeichnis

1.1	Jahresproduktion und Preisentwicklung von Indium	2
1.2	Aufbau der vorliegenden Arbeit	4
2.2	Herstellung und Prozessierung von Graphen als transparente Elektrode	10
2.3	Verschiedene Nassbeschichtungen für Kolloid-Dispersionen	12
3.1	Die Transparenz und der Schichtwiderstand transparenter Elektroden auf Basis ITO-alternativer Materialien	18
4.1	Landau-Levich-Menisken in Abhängigkeit von der Kapillarzahl	23
4.2	Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie	27
4.3	Aufnahmearten des TappingModes TM	29
4.4	Funktionsprinzip eines Laser-Scanning-Mikroskops	30
4.5	Messprinzipien der Zweileiter- und Vierleitermessung sowie der Vier- punktmessung	31
4.6	Prinzipien der Absorptions- und Transmissionsspektroskopie	33
4.7	Aufbau und physikalisches Prinzip eines Raman-Experiments	34
4.8	Polyol-Synthese von Silbernanodrähten	35
4.9	Geometrie, Metrik und Klassifikation von Kohlenstoffnanoröhren	37
4.10	Zustandsdichten in Kohlenstoffnanoröhren und Lichtabsorption	38
4.11	Raman-Schwingungsmoden und Raman-Spektrum von Kohlenstoff- nanoröhren	40
4.12	Mizellenbildung	41
6.1	Laser-Scanning- und Rasterkraft-Aufnahme einer AgNW-Schicht	50
6.2	Längen- und Durchmesser-Verteilung der verwendeten Silbernanodrähte	51
6.3	Dispersionen vor und nach der Ultraschallbehandlung	53
6.4	Raman-Spektren verschiedener SWCNT-Materialien	54
6.5	Absorptionsspektren der unterschiedlichen CNT-Dispersionen	56
6.6	Quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren	59
6.7	Rasterkraftmikroskopie zur Längenbestimmung der Kohlenstoffnano- röhren	61
6.8	Vorgehensweise bei der Rückgewinnung des nicht dispergierten Roh- materials	63
6.9	Einfluss der Beschallungszeit auf die Länge der Kohlenstoffnanoröhren	65
6.10	Abhängigkeit des Dispergierumsatzes von den Dimensionen des Di- spersionsvolumens	66

7.1	Ermittlung der Transparenz T bei 550 nm anhand der Transmissionspektren	68
7.2	Messung des Glanzschleiers (Haze)	69
7.3	Optoelektrische Güte der AgNW-Schichten für AgNWs unterschiedlicher Dimension (Länge L und Durchmesser d) bei hoher Transparenz	71
7.4	Perkolationsschwelle der Silbernanodraht-Netzwerke	73
7.5	Linearisierter $T(R_s)$ -Verlauf für die AgNW-Schichten	77
7.6	Nicht-konstante Perkolationsexponenten	78
7.7	Einfluss der Sintertemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit von AgNW-Schichten	80
7.8	Makroskopische elektrische Anisotropie der AgNW-Schichten	83
7.9	Orientierung der AgNWs relativ zur Ziehrichtung des Tauchziehverfahrens	85
7.10	Simulationen zur anisotropen Perkolation stäbchenförmiger Leiter .	87
7.11	Perkulationswahrscheinlichkeiten parallel und orthogonal zur Ziehrichtung	88
7.12	Auswirkung der Co-Perkolation von Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren auf die optoelektrische Güte.	91
7.13	Mikroskopische Untersuchung der AgNW/SWCNT-Hybridschichten	93
7.14	Beschreibung der elektrischen Co-Perkolation von Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren	95
7.15	Optisches Erscheinungsbild der AgNW/SWCNT-Schichten	96
7.16	Einfluss der AgNW-Dimensionen auf den Effekt der elektrischen Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs	97
7.17	Einfluss des SWCNT-Rohmaterials auf die elektrische Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs	98
7.18	In der vorliegenden Arbeit erreichte optoelektrische Güte verglichen mit den Ergebnissen aus jüngerer Literatur.	102
8.1	Flammbeschichtung der Smartphone-Deckgläser	105
8.2	Aufbau der Beschichtungsanlage für das Tauchziehverfahren	106
8.3	Landau-Levich-Profil in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit beim Tauchziehverfahren.	108
8.4	Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die resultierenden Schichten beim Tauchziehverfahren I	109
8.5	Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die resultierenden Schichten beim Tauchziehverfahren II	110
8.6	Analyse der beschichteten Smartphone-Deckgläser hinsichtlich Schichtthomogenität	112
8.7	Einfluss der Partikelkonzentration	113
8.8	Plasma-Aktivierung von PET-Folien	116
8.9	AgNW-Schichten auf PET-Folien	117
8.10	Konzeptionierung einer Produktionszelle für die Erzeugung transparenter Elektroden auf Basis von Silbernanodrähten am Beispiel von Smartphones	119

10.1 Schematischer Aufbau eines Haze-Meters	126
10.2 Das Profil des Landau-Levich-Meniskus	130

Liste verwendeter Abkürzungen und Symbole physikalischer Größen

AFM	Atomic force microscopy, Atomkraftmikroskopie
AgNW	Silver nanowire, Silbernanodraht
AMEPD	Active matrix electrophoretic display
	Aktivmatrix-gesteuertes elektronisches Papier (E-Paper, E-Ink)
AMLCD	Active matrix liquid crystal display, Aktivmatrix-Flüssigkristallanzeige
AMOLED	Active matrix organic light emitting diode
	Aktivmatrix-Display auf Basis organischer Leuchtdioden
CNT	Carbon nanotube, Kohlenstoffnanoröhre
CMC	Critical micelle concentration, kritische Mizellenkonzentration
CSS	Chlorsulfonsäure
CVD	Chemical vapour deposition, chemische Gasphasenabscheidung
DGU	Dichtegradienten-Ultrazentrifugation
DOS	Density of states, Zustandsdichte
GO	Graphenoxid
FWHM	Full width at half maximum, Halbwertsbreite einer Normalverteilung
FoM	Figure of merit, Gütefaktor
ITO	Indium tin oxide, Indiumzinnoxid
LCD	Liquid crystal display, Flüssigkristallanzeige
LSM	Laser-Scanning-Mikroskopie
MWCNT	Multi-wall carbon nanotube, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre
OLED	Organic light emitting diode, organische Leuchtdiode
PE-CVD	Plasma-enhanced chemical vapour deposition, Plasma-gestützte chemische Gasphasenabscheidung
PEDOT:PSS	Poly-3,4-ethylenedioxythiophen:Polystyrolsulfonat
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
RBM	Radial breathing mode
	Oszillierende Zylinderschwingung von CNTs bei Raman-Streuung
RT	Raumtemperatur
SEM	Scanning electron microscopy, Rasterelektronenmikroskopie
SFM	Scanning force microscopy, Rasterkraftmikroskopie
STM	Scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie
SWCNT	Single-wall carbon nanotube, einwandige Kohlenstoffnanoröhre
SC	Sodium cholate, Natriumcholat
SDBS	Sodium dodecylbenzenesulfonate, Natriumdodecylbenzolsulfonat
SDS	Sodium dodecylsulfonate, Natriumdodecylsulfonat
TFT	Thin film transistor, Dünnschichttransistor

UV-Vis-NIR Ultraviolet-visible-near infrared light,
 Ultravioletter-sichtbarer-nahinfraroter Wellenlängenbereich des
 Lichts

\vec{a}_1, \vec{a}_2	Einheitsvektoren des Graphengitters
a_1	Korrekturfaktor für die Belegungsichte
$A, \Delta A$	Amplitude, Amplitudenänderung
$A_{Ag/Ag}$	Kontaktfläche zwischen zwei Silbernanodrähten
A_c	Belegungsichte (0 bis 1 oder 0 bis 100 %)
Abs	Absorbance, Extinktion
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Konzentration
\vec{C}_h, C_h	Chiraler Vektor, Umfang einer Kohlenstoffnanoröhre
C_x, C_y	Strukturelle Komponente eines Stäbchens in x- und y-Richtung
Ca	Kapillarzahl
d	Durchmesser eines stäbchenförmigen Partikels
D_r	Rotationskonstante
E	Energie
f	Halbwertsbreite eines spektroskopischen Signals
F	Kraft
g	Schwerebeschleunigung
h	Plancksches Wirkungsquantum
H	Haze-Wert, Glanzschleier, quantitativer Wert der Schichttrübung
\mathcal{H}	Hamilton-Operator
h_0	Nassfilmdicke beim Tauchziehverfahren
I	1. Elektrische Stromstärke 2. Lichtintensität
k	Federkonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
L	Länge eines stäbchenförmigen Partikels
n	Perkolationsexponent
N	Anzahl an Teilchen pro Flächeneinheit
N_c	Kritische Teilchenzahl an der Perkolationschwelle
$\mathcal{N}(\mu, \sigma)$	Normalverteilung mit dem Erwartungswert μ und der Standardabweichung σ
(n, m)	Metrisches Deskriptorenpaar für einwandige Kohlenstoffnanoröhren
m_{au}	Masse pro Flächeneinheit
M	Vorfaktor eines spektroskopischen Signals bei einer Normierung
p	Druck
P	Perkolationswahrscheinlichkeit
r	Teilchenradius
R	Elektrischer Widerstand
R_s	Elektrischer Schichtwiderstand
R_a, R_q	Arithmetischer und quadratischer Mittenrauwert
S_a	Struktureller Anisotropiequotient
t	Zeit

T	1. Optische Transparenz (0 bis 1 oder 0 bis 100 %) 2. Absolute Temperatur in Kelvin
u_w	Ziehgeschwindigkeit beim Tauchziehprozess
U	Elektrische Spannung
$V(r)$	Energetisches Potenzial zwischen zwei Teilchen mit dem Abstand r
$w\%$	Massenprozent
Z_0	Wellenwiderstand des Vakuums
α	Kontaktwinkel
β	Dämpfungskonstante
γ	Oberflächenspannung
Δ	Differenz, Änderung der jeweiligen Größe (siehe dort)
ϵ	Dekadischer Absorptionskoeffizient
η	Viskosität
θ_c	Chiraler Winkel einer Kohlenstoffnanoröhre
θ	Orientierungswinkel eines stäbchenförmigen Leiters
ϑ	Temperatur auf der Celsius-Skala
λ	Wellenlänge
μ	Erwartungswert einer Normalverteilung
ν	Frequenz (elektromagnetische Welle)
Π	Gütefaktor für den T(R _s)-Verlauf
ρ	Dichte
ρ_a	Elektrischer Anisotropiequotient
σ	Standardabweichung einer Normalverteilung
σ_{DC}	Elektrische Leitfähigkeit
σ_{OP}	Optische Leitfähigkeit
θ	Winkel der Orientierung von AgNWs
$\theta, \Delta\theta$	Phase, Phasenverschiebung
χ^2	Mittleres Fehlerquadrat
ω, ω_0	Frequenz, Resonanzfrequenz (mechanische Schwingung)
Ψ	Wellenfunktion
$\tilde{\omega}$	Wellenzahl (elektromagnetische Welle)

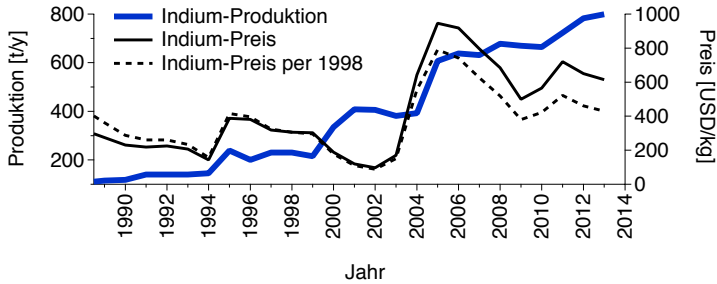
1 Einleitung und Aufbau der Arbeit

Im Zeitalter der digitalen Revolution, das geprägt ist von Begriffen wie "Internet of Things", "Big Data" oder "Industrie 4.0" und in dem die Informationstechnologie eine zentrale Rolle einnimmt, erscheinen die Materialwissenschaften und das immer mehr an kommerzieller Bedeutung gewinnende Gebiet der Nanotechnologie zunächst fern. Diese werden heutzutage vor allem mit der Entwicklung von Brennstoffzellen, Batterien, Solarzellen oder dem Leichtbau in Verbindung gebracht. Betrachtet man die technologischen Neuerungen der Elektronikindustrie, wird die Verbindung zu den Entwicklungen in der Informationstechnologie deutlicher. Am stärksten äußert sich dies natürlich in der fortschreitenden Miniaturisierung von Bauteilen in Prozessoren und der damit verbundenen Realisierung leistungsstärkerer Computer. Aber auch andere Bauteile spielen eine wichtige Rolle. Der Erfolg von Apps beruht auf der Einführung mobiler Computer wie Smartphones und Tablets. Neben der Miniaturisierung, um einen Computer möglichst leicht und flach konstruieren zu können, trägt auch die verbesserte Mensch-Maschine-Interaktion zum Erfolg mobiler Computer bei. Das Display nimmt dabei eine zentrale Rolle ein. Es dient nicht nur als Anzeige-, sondern auch als Eingabegerät. Die oberste Schicht eines Displays muss dabei zwei Eigenschaften erfüllen: Optische Transparenz und elektrische Leitfähigkeit. Im Falle einer Touch-Funktion muss diese Schicht zudem in transparenten Leiterbahnen strukturiert sein, um die Änderung des elektrischen Feldes durch Berührung lokalisieren zu können. Dies geschieht nach der Beschichtung lithografisch auf chemischem (Ätzen) oder auf optischem (Laser-Abtragung) Weg. Am Rand der Schicht sind die erhaltenen Strukturen über Leiterbahnen mit der Elektronik, die die Änderung des elektrischen Feldes detektiert, verbunden.

Wie aber kann ein Material transparent und gleichzeitig leitfähig sein? Schließlich sind transparente Materialien wie Gläser oder PET-Folien nicht leitfähig während Metallfolien intransparent sind. Tatsächlich schließen sich diese beiden Eigenschaften physikalisch aus. Daher gibt es nur wenige Keramiken, die beide Kriterien erfüllen. Möglich ist dies durch den Einbau von Fremdatomen in das Kristallgitter einer Keramik. Der bekannteste und gleichzeitig meist eingesetzte Vertreter dieser Materialklasse ist Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO, indium tin oxide). Durch die Substitution eines Anteils der Indium-Atome mit Zinn wird die Leitfähigkeit erhöht und die Transparenz nur unwesentlich verringert.

Wenngleich ITO die Kernanforderungen Leitfähigkeit und Transparenz in ausreichendem Maße erfüllt, ist die Displayindustrie seit einigen Jahren bestrebt, alternative Materialien zu verwenden. Dieses Bestreben hat mehrere Gründe, die im Folgenden kurz dargestellt werden.

Betrachten wir zunächst die Position der Displayunternehmen als Abnehmer. Abbildung 1.1 zeigt die Preisentwicklung und die jährliche Indium-Produktion während der letzten Jahrzehnte. Mit der Markteinführung von Flatscreens und deren Entwicklung zum Massenprodukt stieg sowohl die Indium-Produktion als auch der



2003 (Weltproduktion: 384 t)

2013 (Weltproduktion: 799 t)

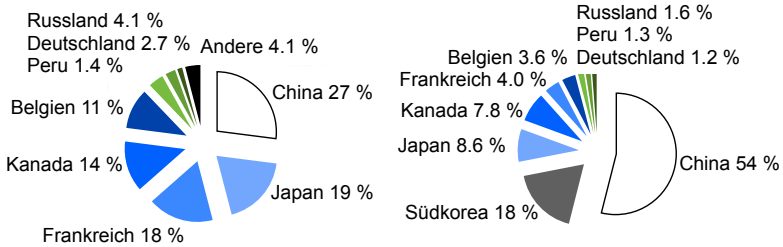


Abbildung 1.1: Jahresproduktion und Preisentwicklung von Indium. Entnommen aus U.S. Geological Survey [Kel13].

Indium-Preis seit 2002 stark an, was zu einer gesteigerten Verhandlungsstärke¹ der Indium-Produzenten führt. Der Handel mit Indium hat zudem volkswirtschaftliche Auswirkungen. Wie im Falle der Seltenen Erden² hat China im letzten Jahrzehnt seinen Marktanteil stark ausgebaut (Abbildung 1.1). Volkswirtschaften, insbesondere Südkorea, in denen die Displayindustrie eine starke Rolle einnimmt, haben ihren Marktanteil erheblich erhöht. Japan als Land mit traditionell ausgeprägter Elektronikindustrie hat wiederum einen geringeren Marktanteil als im letzten Jahrzehnt. Indium wird zum Großteil nicht aus reinen Indium-Minen gewonnen, sondern ist ein Nebenprodukt des Abbaus anderer Metalle. Daher ist der Preis nicht nur von der Nachfrage nach Indium selbst, sondern auch von der Nachfrage nach weiteren Metallen abhängig. Dabei besteht das Risiko von Preisfluktuationen, was langfristige Kostenrechnungen erschwert.

¹Der Begriff *Verhandlungsstärke* (*bargaining power*) entstammt dem Fünf-Kräfte-Modell nach Porter und wird bei Branchenstrukturanalysen verwendet [Por04a-b]. Die fünf Kräfte innerhalb einer Branche sind die Rivalität unter bestehenden Wettbewerbern, die Bedrohung durch neue Wettbewerber, die Verhandlungsstärke der Lieferanten, die Verhandlungsstärke der Abnehmer und das Aufkommen von Ersatzprodukten.

²Indium wird häufig im Zusammenhang mit seltenen Erden genannt. Der Begriff *Seltene Erden* ist allerdings ein chemischer Begriff, der Indium nicht einschließt. Unter wirtschaftlichem Aspekt ist diese Zusammenfassung zulässig. Häufig wird in diesem Zusammenhang der Begriff *Strategische Metalle* verwendet, der Indium einschließt.

ITO wird durch einen Hochenergieprozess auf das Zielsubstrat aufgetragen. Beim sogenannten Kathodenzerstäuben (Sputtern) werden die transparenten Elektroden bei niedrigem Druck hergestellt. Neben den dadurch entstehenden hohen Energiekosten ist die Verwendung von Vakuumverfahren zusätzlich ein hoher Kostenfaktor, da die Halbzeuge meist nicht kontinuierlich beschichtet werden können, sondern die Beschichtungskammer vor jedem Beschichtungsprozess evakuiert werden muss. Es gibt also Abschnitte ohne direkte Wertschöpfung mit hohem Energieverbrauch. Ferner ist eine Rolle-zu-Rolle-Produktion aufgrund der Brüchigkeit von ITO nicht möglich.

Ebenso ist es aufgrund der Brüchigkeit von ITO nicht möglich, sich am Markt für flexible Elektronik, in diesem Falle in Form flexibler Displays, zu positionieren. Da biegbare Displays ein hohes Marktpotenzial besitzen und seit einigen Jahren konzeptionelle biegbare Smartphones und Tablet-Computer vorgestellt werden [Won09], ist die Displayindustrie bestrebt, diese Produkteigenschaften durch die Verwendung alternativer Materialien zu realisieren. Gelingt es also einem Unternehmen, ein transparentes leitfähiges und gleichzeitig mechanisch flexibles Material energieeffizient in ausreichender Stückzahl und hoher Güte herzustellen, verschafft es sich sowohl eine Differenzierung als auch eine Kostenführerschaft³ innerhalb der Branche.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Erzeugung und Charakterisierung transparenter leitfähiger Schichten, sogenannten *transparenten Elektroden*, auf Basis alternativer Materialien. Hinsichtlich der Produkteigenschaften ist die optoelektrische Güte, also eine hohe Transparenz bei hoher Leitfähigkeit, ein wichtiges Kriterium. Wenngleich im Rahmen der Versuchsreihen dieser Arbeit die meisten Schichten auf Glassubstraten appliziert werden, ist die potenzielle Biegsamkeit der transparenten Elektrode ein weiteres Kriterium. Hinsichtlich der Prozesseigenschaften sollen keine Temperaturen angewandt werden, die eine Beschichtung temperaturempfindlicher PET-Folien prinzipiell nicht zulassen. Durch den Verzicht auf Hochenergieprozesse werden außerdem die Produktionskosten gesenkt.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist die Perkolatation⁴, die für das Zustandekommen der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich ist. Dabei bilden stäbchenförmige Leiter, deren Durchmesser im Nanometer-Bereich liegt, ein durchgängiges zweidimensionales Netzwerk (Abbildung 1.2). Wie soeben erwähnt sind die wichtigsten Kennzahlen einer transparenten Elektrode die Transparenz und der elektrische Schichtwiderstand bzw. die Leitfähigkeit. Letztere nimmt zu, je mehr stäbchenförmig-

³Differenzierung und Kostenführerschaft sind Begriffe des strategischen Managements [Por04a-b]. Differenzierung bedeutet, dass ein Unternehmen dazu in der Lage ist, ein Produkt anzubieten, dessen Eigenschaften sich in wichtigen Spezifikationen vom Produkt der Konkurrenz unterscheidet. Wesentliche Kriterien sind beispielsweise Qualität oder erweiterte Produkteigenschaften. Bei der Kostenführerschaft ist das Unternehmen bestrebt, ein Produkt zu einem geringeren Preis als seine Wettbewerber am Markt zu positionieren. Ursprünglich wurde angenommen, dass die Kombination beider Strategien schwer realisierbar ist. Empirische Ergebnisse der Strategieforschung weisen allerdings auf, dass Unternehmen, die beide Strategien verfolgen, dennoch erfolgreich am Markt agieren können (*Outpacing-Strategie*) [Hun14].

⁴Das Wort *Perkolatation* leitet sich von *percolare* (lat. sieben, durchsickern) ab. Im Zuge der Perkolatationstheorie wurde dieser Terminus aufgegriffen und Perkolatation bedeutet in diesem Zusammenhang das Ausbilden zusammenhängender Cluster. Daher sind es im Falle einer strukturellen Perkolatation die stäbchenförmigen Leiter, die perkolieren und es wird von perkolierenden Silbrenanodrähten gesprochen. Ist in dieser Arbeit von elektrischer Perkolatation die Rede, sind es die Elektronen, die im Sinne der ursprünglichen Bedeutung ("Durchsickern") perkolieren.

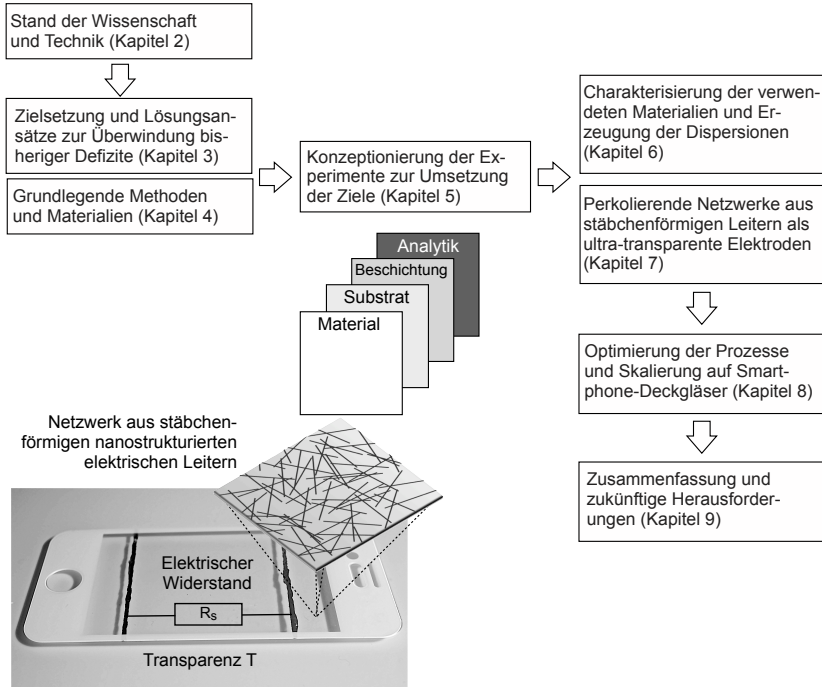


Abbildung 1.2: Aufbau der vorliegenden Arbeit "Ressourceneffiziente Erzeugung transparenter Elektroden durch perkolierende Nanostrukturen".

ge Leiter zur Bildung des Netzwerks beitragen. Gleichzeitig nimmt die Transparenz mit höherer Belegungsichte ab. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist es, diese Kenngrößen in einem industriell relevanten Anforderungsprofil abzubilden und zu realisieren. Abbildung 1.2 zeigt den Aufbau dieser Arbeit schematisch. Der Begriff *Ressourceneffiziente Erzeugung* im Titel deutet auf den Verzicht der Verwendung strategischer Metalle und auf den Verzicht von Hochenergieprozessen hin.

In Kapitel 2 wird der Stand der Technik vorgestellt. Dies schließt sowohl die industrielle Verwendung von ITO als auch alternative Materialien wie Graphen, Kohlenstoffnanoröhren, Silbernanodrähte und leitfähige Polymere, die in jüngerer Zeit Gegenstand der Forschung sind, ein. Es werden die derzeitigen Defizite der Alternativmaterialien aufgezeigt, weshalb ITO nach wie vor das mit Abstand am häufigsten verwendete Material in transparenten Elektroden ist. Es wird sich zeigen, dass alle ITO-Alternativen zwar in gewissen Kriterien sehr gute Eigenschaften aufweisen, allerdings in anderen Kriterien deutlich außerhalb des industriell geforderten Anforderungsprofils liegen. Dies betrifft sowohl die Produkteigenschaften als auch Defizite innerhalb der Prozesstechnik zur Erzeugung der Schichten. Graphen weist beispielsweise eine hohe mechanische Flexibilität auf, wodurch die Verwendung in flexiblen

Displays prinzipiell möglich ist. Andererseits ist die Leitfähigkeit nicht ausreichend und das Herstellungsverfahren ist energie-, zeit- und materialintensiv. Es wird sich herausstellen, dass zweidimensionale Netzwerke aus Silbernanodrähten das größte Potenzial zur Substitution von ITO besitzen. Der Herstellungsprozess ist weitaus kosteneffizienter als im Falle von ITO und anderer Alternativmaterialien. Die elektrische Leitfähigkeit liegt in der gleichen Größenordnung wie für ITO.

Ein großer Nachteil der Verwendung von Silbernanodrähten ist hingegen das optische Erscheinungsbild. Die Schichten weisen eine deutliche Trübung auf, welche den heutigen Qualitätsanforderungen der Displayindustrie nicht mehr gerecht wird. Lediglich bei einer sehr geringen Belegungsdichte ist die Trübung akzeptabel. Daher ist ein wesentliches und bisher in der Literatur experimentell kaum untersuchtes Thema dieser Arbeit die Fokussierung auf Netzwerke aus Silbernanodrähten mit geringer Belegungsdichte. In Kapitel 3 werden Lösungsansätze zur Erzeugung transparenter Elektroden mit industriell relevantem Anforderungsprofil vorgestellt. Die Ziele werden in produkt- und prozessorientierte Ziele aufgeteilt.

Zu den produktorientierten Zielen gehört die prinzipielle Eignung von Silbernanodrähten als Material in transparenten Elektroden. Der Lösungsansatz ist dabei von zwei Begriffen wesentlich geprägt: *Ultra-transparent* und *Perkolation*. Wie bereits erwähnt, ist nur bei einer geringen Belegungsdichte der Silbernanodrähte die Trübung ausreichend gering, um heutigen Qualitätsstandards gerecht zu werden. Eine geringe Belegungsdichte bedeutet eine hohe Transparenz. Es wird sich zeigen, dass Schichten aus Silbernanodrähten eine Transparenz von 97 % oder höher aufweisen müssen, um eine ausreichend geringe Trübung zu haben, weshalb derartige Schichten im Rahmen dieser Arbeit besonders relevant sind. Die Leitfähigkeit beruht auf einem durchgängigem Netzwerk aus stäbchenförmigen elektrischen Leitern. Elektrische Leitfähigkeit bedeutet, dass sich Elektronen entlang der Schicht bewegen können. Dies ist nur möglich, wenn die Silbernanodrähte in ausreichender Zahl vorhanden sind, um ein durchgängiges Netzwerk zu bilden (Perkolation). Mit anderen Worten beschäftigt sich diese Arbeit also mit der Herausforderung, eine ausreichend hohe Transparenz zu erhalten, damit die Trübung ausreichend gering ist, gleichzeitig aber eine akzeptable Leitfähigkeit zu erhalten. Hinsichtlich der Materialien werden dabei vor allem Silbernanodrähte eingesetzt. Ein weiteres Konzept dieser Arbeit ist die sogenannte *Co-Perkolation* mit dem Zweck, die elektrische Leitfähigkeit von Silbernanodraht-Netzwerken durch den Einbau von Kohlenstoffnanoröhren zu erhöhen.

Hinsichtlich der prozessorientierten Ziele macht es sich diese Arbeit zur Aufgabe, eine skalierbare und kosteneffiziente Methode für die Erzeugung der transparenten Elektroden anzuwenden. Dies geschieht durch das Tauchziehverfahren, bei dem das zu beschichtende Substrat aus einer Dispersion, in der sich die Silbernanodrähte oder die Kohlenstoffnanoröhren befinden, mit einer definierten Geschwindigkeit herausgezogen wird. Durch die unmittelbar im Anschluss stattfindende Trocknung der flüssigen Komponente entsteht das Netzwerk aus stäbchenförmigen elektrischen Leitern.

In Kapitel 4 werden alle relevanten Methoden der Beschichtung und der Analyse sowie die Materialien vorgestellt, bevor in Kapitel 5 die Konzeptionierung der

Experimente mit Hilfe dieser Methoden und Prinzipien vorgestellt wird. Die darauffolgenden drei Kapitel befassen sich mit der Realisierung der Lösungsansätze und bilden somit den wissenschaftlichen Kern dieser Arbeit. Inhaltlich sind diese Kapitel wie folgt aufgeteilt.

Kapitel 6 beschäftigt sich mit den Ausgangsmaterialien, die für die Herstellung der transparenten Elektroden benötigt werden. Kapitel 7 beinhaltet die Charakterisierung der transparenten Elektroden, die mit dem Tauchziehverfahren hergestellt wurden. Zum einen werden Phänomene der Perkolation von Silbernanodrähten und der Co-Perkolation von Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren untersucht und zum anderen wird die prinzipielle Eignung dieser Schichten für die kommerzielle Verwendung in Displays evaluiert und mit dem bisherigen Stand in der Literatur verglichen. In Kapitel 8 wird der Beschichtungsprozess genauer analysiert und auf kommerzielle Smartphone-Deckgläser skaliert, was gleichzeitig die Validierung der Lösungsansätze dieser Arbeit darstellt. Dies beinhaltet die Betrachtung verschiedener Einflussgrößen des Tauchziehverfahrens ebenso wie die Beschichtung flexibler PET-Folien. Am Ende des Kapitels 8 wird die Konzeptionierung einer Produktionszelle für ITO-freie transparente Elektroden in Smartphones vorgestellt.

Die Ansteuerung jedes Subpixels in einem Display erfolgt aktiv durch einen Dünnschichttransistor (TFT, thin film transistor), weshalb derartige Displays als Aktiv-Matrix-Displays bezeichnet werden. Abhängig vom Funktionsprinzip handelt es sich um AMLCDs (active matrix liquid crystal displays), AMOLEDs (active matrix organic light emitting diodes) oder AMEPDs (active matrix electrophoretic displays). Jedes Subpixel ist mit dem TFT über eine transparente Elektrode, der sogenannten Pixel-Elektrode verbunden [Bro13]. Es ist ersichtlich, dass für dieses TFT-Backpanel eine Reihe von Beschichtungs- und Lithographie-Schritten nötig sind. Deshalb ist man bestrebt, eine möglichst große Einzelfläche zu fertigen. Der Ersatz von ITO durch Netzwerke aus stäbchenförmigen elektrischen Leitern als Pixel-Elektrode ist zwar prinzipiell möglich [Sch08], würde allerdings die Komplexität der gesamten Prozesskette nicht vereinfachen.

Touchpanels sind weitaus einfachere Bauteile als Displays. Die Fertigungsschritte sind dabei im Wesentlichen die Erzeugung der Schicht und die Strukturierung. Im Falle von ITO erfolgt die Herstellung ebenfalls meist auf einer großen Einzelfläche, die anschließend auf die Größe der Anwendungen zugeschnitten wird. Allerdings ist eine Beschichtung bereits zuvor zugeschnittener Substrate wie Smartphone-Deckgläser prozesstechnisch ebenfalls realisierbar. Deshalb ist diese Arbeit und insbesondere die in Abschnitt 8.4 vorgestellte Konzeptionierung einer Produktionszelle auf die Erzeugung transparenter Elektroden für Touchpanels auf kleinen Substraten mit den Abmessungen eines Smartphones oder Tablet-Computers fokussiert.

Die aus den Erkenntnissen dieser Arbeit resultierenden Möglichkeiten sowie der darauf aufbauende zukünftige Forschungs- und Entwicklungsbedarf werden in Kapitel 9 aufgezeigt.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Wenngleich eine Reihe alternativer Materialien für transparente Elektroden während der letzten Jahre diskutiert wurden, ist ITO nach wie vor das mit Abstand am häufigsten verwendete Material in Displays und Touch-Modulen. Im Folgenden wird daher kurz auf die Applizierung dieses Materials eingegangen. Anschließend werden jüngere Erkenntnisse über alternative Materialien vorgestellt. Bei diesen Materialien handelt es sich um metallische Nanodrähte, nanostrukturierten Kohlenstoff (Graphen und Kohlenstoffnanoröhren) sowie um leitfähige Polymere. Hierbei werden sowohl die Produkteigenschaften als auch die Prozesse zur Erzeugung der transparenten Elektroden aus dem jeweiligen Material vor- und gegenübergestellt. Dieses Kapitel stellt die Vor- und Nachteile der verschiedenen ITO-Alternativen vor und erörtert, weshalb diese bisher kaum kommerziell eingesetzt wurden und folglich eine Substitution von ITO bisher ausblieb.

2.1 Indiumzinnoxid als konventionelles Material

Indiumzinnoxid (ITO, indium tin oxide) ist ein Mischkristall aus Indium(III)-Oxid und Zinn(IV)-Oxid. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist dabei in etwa $(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{SnO}_2)_{0,1}$. Da ITO also zu 90 % aus Indium(III)-Oxid besteht, spricht man auch von Zinn-dotiertem Indiumoxid. Durch den Austausch eines trivalenten In^{3+} -Ions mit einem tetravalenten Sn^{4+} -Ion kommt es zu einer n-Dotierung des Kristalls und es bilden sich weitere energetische Zustände unterhalb des Leitungsbands [Fan77, Kim06, Miz80]. ITO weist eine deutlich bessere elektrische Leitfähigkeit als reines Indiumoxid auf, da sich durch die Dotierung die Bandlücke des Halbleiters so verändert, dass ein delokalisiertes Elektronengas entsteht [Mry01]. Hierfür wird eine Ladungsträgerkonzentration über der kritischen Mott-Dichte von mehr als $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ benötigt [Ham84]. Ein höherer stöchiometrischer Anteil des Zinns als etwa 10 % führt allerdings zu einer Änderung der Kristallstruktur, was die Leitfähigkeit verringert [Gal93]. Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, dass elektrische Leitfähigkeit und gleichzeitige optische Transparenz gegenläufige physikalische Phänomene sind, weshalb ITO eines von wenigen Kristallen ist, welches diese Eigenschaften aufweist. Für elektrische Leitfähigkeit werden frei bewegliche Elektronen benötigt. Gleichzeitig absorbieren diese Elektronen elektromagnetische Strahlung und verhindern dadurch eine transparente Erscheinung des Materials [Rot10]. Im Falle von ITO bleibt die Transparenz bestehen, wird allerdings verglichen mit reinem Indium(III)-Oxid verringert [Sei07].

Die Vorteile von ITO sind die hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig ausreichender Transparenz. Seine Nachteile liegen in der Beschaffung des Rohmaterials (vgl. Kapitel 1), der leicht gelblichen Färbung und vor allem in seiner Brüchigkeit, was eine Verwendung in der flexiblen Elektronik oder eine Prozessierung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren auf transparenten Kunststoff-Folien unmöglich macht.

Kathodenzerstäuben (Sputtern) stellt den derzeitigen industriellen Standard für die Erzeugung von ITO-Schichten dar. Es handelt sich hierbei um einen Niederdruckprozess (ca. 10 Pa) unter Anwesenheit von Argon als Sputtergas [Yam04]. Das zu beschichtende Substrat befindet sich in einer Reaktionskammer an der Anode und das Beschichtungsmaterial, der sogenannte Target, an der Kathode. Zwischen den beiden Elektroden wird Hochspannung angelegt, wodurch ein Argon-Plasma gezündet wird. Die sich im Plasma befindlichen Argon-Ionen werden zur Kathode beschleunigt. Ihre kinetische Energie ist im Vergleich zu thermisch erzeugten Teilchen um einen Faktor 10-1000 höher [Men97, Wes10]. Beim Auftreffen auf den Target werden von diesem durch den Aufprall Atome und Atomcluster herausgeschlagen, die sich anschließend auf dem Substrat abscheiden. Die Temperatur beträgt dabei ca. 200 °C [Bro13], wobei in jüngerer Zeit auch geringere Temperaturen möglich waren [Kud13]. Dies ist durch Modifikationen des Kathodenzerstäubens möglich. Hierzu gehört das Magnetron-Sputtern [Cui02, Fra03] und das RF-Sputtern [Cal87]. Neben den soeben genannten PVD-Verfahren existieren auch CVD-Verfahren, bei dem sich die Schicht aus gasförmigen chemischen Vorstufen auf dem Substrat bildet [Kim03]. Im industriellen Maßstab spielt dieses Verfahren zur ITO-Erzeugung jedoch eine nachrangige Rolle [Cho83, Gro09].

Neben den kostenaufwendigen Niederdruckverfahren besteht auch die Möglichkeit, ITO durch Nassfilmbeschichtung auf das Substrat aufzutragen. Zu den Beschichtungen aus flüssiger Phase gehören die Rotationsbeschichtung [Dah06, Ede02, Goe99], das Rakeln [Gro07], die Sprühbeschichtung [Aeg04] und der Inkjet-Druck [Hwa11]. Bei letzterem kann die Schicht strukturiert aufgebracht werden, wodurch der Beschichtung nachgeschaltete lithographische Verfahren entfallen. ITO ist bei allen Nassfilmbeschichtungen in Form von Partikeln dispergiert, die sich auf dem Substrat zu einer Schicht zusammenschließen. Da die genannten Verfahren ohne die Anwendung hoher Temperaturen und bei Raumdruck ausführbar sind, erscheinen sie zunächst als geeignet für die Beschichtung von Kunststoff-Folien. Allerdings ist der Zusammenschluss der Partikel ohne thermische Nachbehandlung (Tempern) nicht ausreichend, um die erforderliche elektrische Leitfähigkeit zu erzielen [Gro09]. Neben der Partikelabscheidung ist auch eine Abscheidung durch den sogenannten Sol-Gel-Prozess möglich. Hierbei bildet sich die ITO-Schicht aus chemischen Vorstufen in Lösung auf dem Substrat [Dao03, Sto04]. Die Reaktionstemperatur beträgt jedoch bis zu 500 °C.

2.2 Die Alternativen: Nano-Kohlenstoff, metallische Nanodrähte und leitfähige Polymere

Wie eingangs dargestellt ist das Bestreben in der Display-Industrie, ITO-alternative Materialien zu verwenden, mit Einsparungspotenzialen bei der Produktion und mit der Schaffung neuer Produkteigenschaften wie mechanischer Flexibilität verbunden. Der Materialpreis spielt mit 2 % der Gesamt-Produktionskosten eine untergeordnete Rolle [Ye14]. Daher scheinen Substitutionsmaterialien, mit denen sich keine kosteneffizienteren Prozesse gestalten oder erweiterte Produkteigenschaften erzeugen lassen zunächst wenig relevant. Eine ITO-Substitution durch preiswertere Indium-

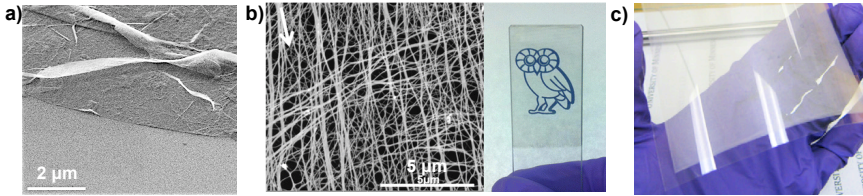


Abbildung 2.1: a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Graphen-Schicht, © Smet Group MPI FKF Stuttgart. b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer SWCNT-Schicht. Daneben ist ein mit SWCNTs beschichtetes Glassubstrat abgebildet. Entnommen aus [Mir12], © 2012 American Chemical Society. c) AgNW-Schicht mit deutlich erkennbarer Trübung auf einer PET-Folie. Entnommen aus [Liu11b], © 2011 Liu und Yu.

freie Keramiken wird eher für die Verwendung in der Photovoltaik diskutiert. Am geeignetsten erscheinen dabei Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO, aluminum zinc oxide) [Toh08] und Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO, fluorine tin oxide) [Grä05, Ito08] sowie Doppelschichten aus beiden Materialien [Rav13]. Die Erzeugung der Schichten geschieht ebenfalls durch Sputtern und Ausheizen [Hei13].

Größere Beachtung wurde in den letzten Jahren anderen Materialien beigemessen. Ein wesentlicher Grund ist die erwähnte Möglichkeit zur Herstellung mechanisch flexibler transparenter Elektroden. Diese ITO-Alternativen können in drei Materialklassen eingeteilt werden: Nanostrukturierter Kohlenstoff (Graphen und Kohlenstoffnanoröhren), metallische Nanodrähte und leitfähige Polymere. Das zugrunde liegende Prinzip der elektrischen Leitfähigkeit ist bei diesen Materialien unterschiedlich. Graphen (Abbildung 2.1 a) und leitfähige Polymere sind flächige Schichten, innerhalb derer sich die Elektronen homogen bewegen. Bei Schichten aus Kohlenstoffnanoröhren (Abbildung 2.1 b) oder Silbernanodrähten (Abbildung 2.1 c) handelt es sich um Netzwerke aus stäbchenförmigen Leitern. Ist die Belegungsdichte ausreichend hoch, entstehen durchgängige Perkolationspfade über die gesamte Schicht, wodurch ein Stromfluss ermöglicht wird. Dabei gilt, dass sich die Leitfähigkeit mit steigender Belegungsdichte verbessert, die Transparenz allerdings abnimmt. Spricht man im Zusammenhang mit transparenten Elektroden von Perkolation, ist die elektrische Perkolation das entscheidende Phänomen. Die strukturelle Perkolation, also ein durchgängiger physischer Pfad ist zwar Voraussetzung für elektrische Perkolation (wir schließen Tunnelströme an dieser Stelle aus), aber nicht das alleinige Kriterium für ausreichende elektrische Leitfähigkeit. Von großer Bedeutung ist der Kontaktwiderstand an den Kreuzpunkten der Stäbchen. Dieser wird davon bestimmt, wie einfach die Elektronen vom einen Stab in den anderen diffundieren können. Bei hohen Kontaktwiderständen liegt eine geringe elektrische Leitfähigkeit der Schicht vor und die der Schicht zugefügte elektrische Energie wird in Wärme umgewandelt. Der Kontaktwiderstand spielt sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit eine wichtige Rolle und wird an späteren Stellen mehrfach aufgegriffen. Im Folgenden werden jüngere Arbeiten über die genannten ITO-Alternativen vorgestellt.

Unter festkörperphysikalischem Aspekt sind Graphen und Kohlenstoffnanoröhren eng miteinander verwandt. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturen (Graphen ist eine zweidimensionale und Kohlenstoffnanoröhren sind eine eindimensionale Kohlenstoffmodifikation) bieten sich allerdings grundlegend verschiedene Applikationsmethoden zur Schichtherstellung an.

Nach Berechnungen von Wu et al. beträgt der Schichtwiderstand von Graphen $62.4/N \Omega/\text{sq}$ [Wu10a]. Hierbei ist N die Anzahl der übereinander liegenden Graphen-Lagen. Die Transparenz ist $\%T = 100 - 2.3 \cdot N$ (Abbildung 2.2 a) [Nai08]. Der bisher experimentell realisierbare Schichtwiderstand ist allerdings höher [Du14, Hec11a]. Einen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben strukturelle Unterbrechungen wie Risse. Daher ist man bestrebt, eine möglichst durchgängige Graphen-Schicht zu erzeugen. Am besten gelingt dies derzeit mit CVD-Methoden. Zu den Pionierarbeiten gehören Experimente von Li et al. [Li09a]. Als Kohlenstoff-Quelle wurde Methangas eingesetzt, das bei 1000°C in eine Reaktionskammer eingeleitet wird. Die hohe Temperatur wird benötigt, um die CH-Bindungen (Bindungsenergie 440 kJ/mol) zu spalten [Liu11a]. Das Methan zersetzt sich und es bildet sich Graphen auf einer in der Reaktionskammer befindlichen Kupfer-Folie (Abbildung 2.2 b). Es handelt sich um einen oberflächenkatalytischen Prozess und das Kupfer dient nicht nur

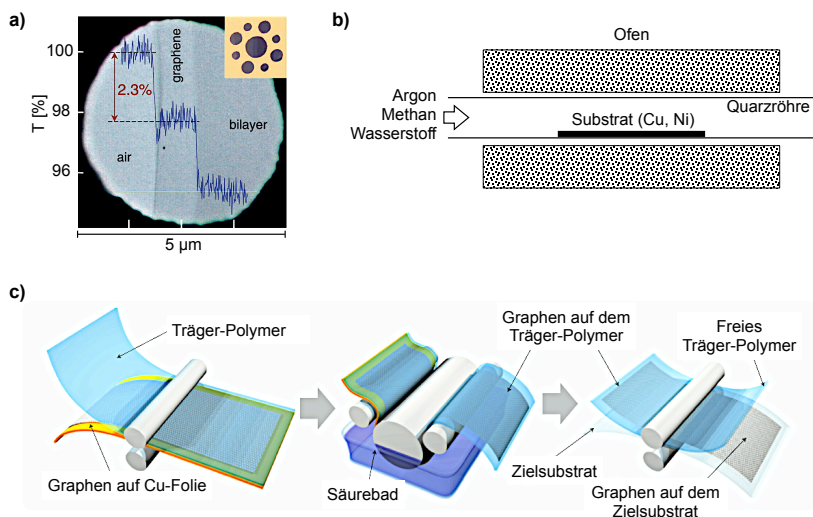


Abbildung 2.2: Herstellung und Prozessierung von Graphen für transparente Elektroden. a) Veranschaulichung der Transparenz einer einlagigen (Monolayer) und zweilagigen (Bilayer) Graphen-Schicht. Entnommen aus [Nai08], Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von AAAS, © 2008. b) Eine thermische CVD-Anlage zur Herstellung von Graphen. c) Prinzip des Graphen-Transferprozesses von einer Kupferfolie auf ein transparentes Zielsubstrat wie PET-Folie nach dem Rolle-zu-Rolle-Prinzip. Entnommen aus [Bae10], Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd, © 2010.

als Substrat, sondern ist an der Reaktion beteiligt. Mittlerweile wurden eine Reihe von Schichtabscheidungen auf Kupfer [Lee12, Luo11, Sun12], Nickel [Kim09, Lee10, Rei09] und Cu/Ni-Legierungen [Che11, Wan12] mit verschiedenen Kohlenwasserstoffverbindungen sowie einfacher handzuhabenden Feststoffen wie Polystyrol, Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Saccharose als Kohlenstoff-Quelle durchgeführt [Mun13]. Ebenso konnten die Reaktionstemperaturen durch Plasma-unterstützte CVD (PE-CVD) auf 300 - 400 °C verringert werden [Kim11, Yam13].

Durch die katalytische Notwendigkeit metallischer Folien kann Graphen nicht direkt auf transparenten Substraten abgeschieden werden. Daher muss das sich auf der Kupferfolie befindliche Graphen einem Transferprozess unterzogen werden. Im Jahr 2010 stellte Samsung in Zusammenarbeit mit mehreren Forschungsgruppen einen Transferprozess vor, der für eine Rolle-zu-Rolle-Fertigung konzeptioniert ist (Abbildung 2.2 c) [Bae10]. Dabei wird das Graphen auf ein Trägerpolymer (PMMA) aufgepresst und das Kupfer anschließend in einem Säurebad, es eignet sich Salpetersäure, aufgelöst. Anschließend wird das nun auf der PMMA-Schicht liegende Graphen auf das Zielsubstrat (PET-Folie) übertragen. Durch die Säurebehandlung erfährt das Graphen eine p-Dotierung, was die Leitfähigkeit erhöht. Der in [Bae10] vorgestellte Schichtwiderstand von 125 Ω/sq bei einer Transparenz von 97.4 % stellt bis heute die beste publizierte optoelektrische Güte einer Graphen-Schicht dar.

Unter produktionstechnischem Aspekt ergeben sich allerdings einige Schwierigkeiten. Durch den Transferprozess kommt es zu Faltenbildung. Die Verwendung oxidierender Säuren stellt aus Gründen der Arbeitssicherheit und der Korrosionsgefahr einen nicht zu vernachlässigenden Kostenfaktor dar. Zudem muss das katalysierende Metall wieder zurückgewonnen werden und die hohe Prozesstemperatur bei der Graphen-Abscheidung führt zu einem hohen Energieverbrauch. Daher ist eine Graphen-Synthese bei niedrigeren Temperaturen direkt auf das Zielsubstrat erstrebenswert. Eine direkte Abscheidung auf dem Substrat gelangen Zhang et al. durch den Einsatz von PE-CVD bei einer Temperatur von 550 °C [Zha10]. Doch auch diese Bedingung schließt die Beschichtung jeglicher flexibler Kunststoffsubstrate aus. Für viele Gläser übersteigt dieser Wert die Glasübergangstemperatur und es können nur bestimmte Glasarten wie Quarz- oder Saphirglas direkt beschichtet werden.

Neben dem CVD-Verfahren kann eine Graphen-Schicht auch mit Nassfilmverfahren auf das Substrat direkt aufgetragen werden. Die Beschichtung wird in der Regel bei Raumtemperatur durchgeführt. In einer Flüssigkeit befinden sich Kolloide aus Graphen, die nach dem Auftragen und der Verdampfung des Nassfilms ein durchgängiges Netzwerk bilden. Diese Methode erscheint weitaus energieeffizienter und praktikabler zur Beschichtung transparenter Substrate. Allerdings kann damit bei weitem nicht die Leitfähigkeit einer im CVD-Verfahren hergestellten Graphen-Schicht erreicht werden [Du14].

Die zweite Kohlenstoffmodifikation, die für die Anwendung in transparenten Elektroden intensiv diskutiert wird, sind Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, carbon nanotubes). Im Gegensatz zur Abscheidung von CVD-Graphen sind die Herstellung und die Beschichtung prozesstechnisch voneinander getrennt. Die Erzeugung der CNTs geschieht ebenfalls durch Hochenergieprozesse [Krü07]. Für die eigentliche Beschichtung werden Nassbeschichtungen verwendet. Die Nassfilmbeschichtung ist weitaus

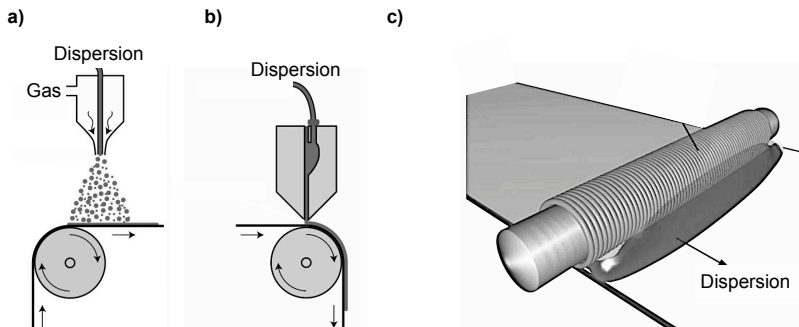


Abbildung 2.3: Verschiedene Nassbeschichtungen für Kolloid-Dispersionen. a) Sprühverfahren b) Schlitzdüsenbeschichtung. Entnommen aus [Son13b], © 2012 Wiley Periodicals, Inc. c) CAD-Grafik einer Nassfilmbeschichtung durch eine Spiralarakel (Meyer Rod). Entnommen aus [Ye14], © 2014 WILEY-VCH. Derartige Beschichtungsverfahren werden für AgNW- und CNT-Dispersionen angewandt.

energieeffizienter als das Sputtern von ITO oder die CVD-Abscheidung von Graphen. Das Fraunhofer IPA und das Fraunhofer FEP ermittelten den Energieverbrauch bei der Erzeugung von ITO durch Sputtern (890 Wh/m^2) und bei der Nassfilmbeschichtung (Spiralarakeln) mit wässriger CNT-Dispersion (50 Wh/m^2) [Kol14]. Es muss allerdings erwähnt werden, dass die Erzeugung des CNT-Rohmaterials selbst mit einem hohen Energieverbrauch verbunden ist und den großen energetischen Unterschied bei der Applikation der beiden Materialien vermindert. In der Literatur existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen über transparente leitfähige CNT-Schichten. Eine ausführliche Übersicht findet sich in [Du14, Ho13]. Als Beschichtungsmethoden kommen verschiedene Rakeltechniken wie Messer- [Che13] und Spiralarakeln [Dan09], die Schlitzdüsenbeschichtung [Hec11a], die Rotationsbeschichtung [Man10], das Tauchziehverfahren [And07, Mir12] sowie Sprühverfahren [Kae05, Ten09] zum Einsatz. Bei letzterem Verfahren wird das Substrat in der Regel erwärmt, um den Trocknungsprozess zu beschleunigen. In Abbildung 2.3 sind einige dieser Beschichtungsmethoden exemplarisch dargestellt.

Es wurde eine Reihe verschiedener Einflussfaktoren auf die resultierende Leitfähigkeit von CNT-Netzwerken festgestellt. Die Leitfähigkeit ist umso größer, je länger die verwendeten CNTs sind [Sim08]. Ebenfalls erstrebenswert ist ein hoher Anteil an metallischen CNTs [Gre08]. Die Existenz metallischer und halbleitender CNTs wird in Abschnitt 4.7 ausführlich behandelt. Eine Nachbehandlung der Schicht mit oxidierenden Säuren erweist sich ebenfalls als Leitfähigkeit-steigernd [Hec11b, Mir12]. Aufgrund der Vielzahl an zur Verfügung stehenden CNT-Rohmaterialien sowie der unterschiedlichen Beschichtungsprozesse und Nachbehandlungen sind die in der Literatur berichteten Werte für die Leitfähigkeit breit gestreut [De11]. Die höchste bisher berichtete optoelektrische Güte beträgt $60 \text{ } \Omega/\text{sq}$ bei einer Transparenz von 90 % [Hec11b]. Dabei wurden die CNTs in Chlorsulfonsäure (CSS) dispergiert, anschließend zu einem Film filtriert und erst mittels eines Transferprozesses auf eine

PET-Folie übertragen. Der Transferprozess ist notwendig, da PET nicht resistent gegenüber CSS ist. Wie beim Graphen wird der Säurebehandlung von CNT-Schichten ein Dotiereffekt zugeschrieben [Hec11b, Mir12]. Ohne eine Säurebehandlung sind derartig hohe Leitfähigkeiten bisher nicht realisierbar. Zudem wurde festgestellt, dass der Effekt der Säurebehandlung nach einiger Zeit wieder verschwindet [Bar08, Jac08].

Sowohl Graphen- als auch CNT-Schichten sind sehr flexibel und die Leitfähigkeit bleibt auch nach einigen Tausend Biegungen erhalten. Zudem sind die beiden Materialien weitaus unempfindlicher gegenüber Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit, Korrosion, Hitze und UV-Licht als ITO und andere Alternativmaterialien. Als nachteilig erweisen sich insbesondere bei der Graphen-Erzeugung die hohen Temperaturen bei der Erzeugung sowie der Transferprozess. Außerdem müssen für beste optoelektrische Güte bei beiden Materialien oxidierende Säuren verwendet werden. Die industrielle Mindestanforderung von höchstens $100 \Omega/\text{sq}$ bei mindestens 90 % Transparenz kann derzeit nur dadurch erreicht werden.

Metallische Nanodrähte, insbesondere Silbernanodrähte (AgNWs, Ag-nanowires) besitzen die beste optoelektrische Güte unter den ITO-alternativen Materialien. Wie im Falle der CNTs besteht die Schicht aus einem durchgängigen Netzwerk stäbchenförmiger Leiter. Auch hier finden die Synthese der AgNWs und der Beschichtungsprozess voneinander getrennt statt. In der Literatur beschriebene Beschichtungen, allesamt ausgehend von einer AgNW-Dispersion, sind das Spiralarakeln [Hu10, Liu11b], die Schlitzdüsenbeschichtung [Ye14], die Tauchziehbeschichtung [Ahn15, Sac13], die Rotationsbeschichtung [Nam14, Son13a] und das Sprühen [Ye14]. In den meisten Fällen erfolgt die Beschichtung direkt auf dem Zielsubstrat. Bergin et al. hingegen filterten die AgNWs zunächst über einer Polycarbonat-Membran und transferierten das AgNW-Netzwerk anschließend auf ein mit Klebstoff beschichtetes Glassubstrat [Ber12]. Abhängig von den Dimensionen der AgNWs und einer Nachbehandlung wie Sintern [Mad10] oder plasmonischem Schweißen [Lee14] ist der Schichtwiderstand bei gleicher Transparenz deutlich geringer als bei Schichten aus Nano-Kohlenstoff. Der in der Literatur ermittelte Bestwert ist ein Schichtwiderstand von $32 \Omega/\text{sq}$ bei einer Transparenz von 97 %, der während des Zeitraums der Entstehung dieser Arbeit generiert wurde [Son13a]. Somit ist die optoelektrische Güte von AgNW-Netzwerken deutlich besser als diejenige anderer ITO-Alternativen und derer von ITO selbst [Ye14]. Nachteilig äußern sich die ausgeprägte Trübung von AgNW-Schichten (Abbildung 2.1 c), die Korrosionsempfindlichkeit und die schwache Adhäsion auf dem Substrat. Die beiden letztgenannten Defizite konnten durch das Einbetten in Polymere deutlich vermindert werden [Jun14, Liu11b]. Im Gegensatz zu Graphen- und CNT-Schichten ist die Flexibilität der Schicht geringer und die Durchführung einiger Tausend Biegezyklen führt zu einer deutlichen Abnahme der Leitfähigkeit. Doch auch dieses Defizit konnte durch eine Polymer-Matrix erheblich verbessert werden [Nam14].

Eine weitere häufig diskutierte Materialklasse bilden leitfähige Polymere, allen voran Poly-3,4-ethyldioxythiophen:Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS), eine dunkelblaue wässrige Dispersion, welche durch Nassfilmbeschichtung auf das Substrat aufgetragen wird [Sun15]. Sehr gute Werte für die optoelektrische Güte sind $84 \Omega/\text{sq}$ bei

einer Transparenz von 91 % [Tai13] und 125 Ω /sq bei einer Transparenz von 93 % [Men13]. Bis 2010 war PEDOT:PSS hinsichtlich der Leitfähigkeit aussichtsreicher als Nano-Kohlenstoff. Durch die CVD-Sythese und den Transferprozess von Graphen [Bae10] sowie der Anwendung oxidierender Säuren bei CNT-Netzwerken [Hec11b, Mir12] änderte sich dies. PEDOT:PSS-Schichten weisen eine gute mechanische Belastbarkeit gegenüber Biegung auf. Zu den Nachteilen des Materials gehören die erkennbare Blaufärbung und eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit, UV-Licht und Hitze. Diese Defizite sind in besonderem Maße bei der Anwendung in Solarzellen aber auch in Displays nicht hinnehmbar.

Neben dem alleinigen Einsatz der vorgestellten ITO-Alternativen hat sich in jüngerer Zeit ein Trend entwickelt, die Materialien in Hybridschichten zu kombinieren. Ziel ist es dabei, die Defizite einzelner Materialien durch Materialkombinationen auszugleichen. Tokuno et al. und Lee et al. stellten eine Verbesserung der Stabilität von AgNW-Schichten gegenüber Biegung durch die Zugabe von CNTs fest [Lee14,

Tabelle 2.1: Vergleich zwischen den vorgestellten Materialien für transparente Elektroden. Die letzten vier Kriterien sind nach der Skala -, -, /, +, ++ evaluiert, wobei ++ erstrebenswert ist.

	ITO	Graphen	CNTs	AgNWs	Leitf. Polymere
CVD	möglich	Standard	nein	nein	nein
Sputtern	Standard	nein	nein	nein	nein
Nassfilm- beschichtung	möglich (1)	möglich (1)	Standard	Standard	Standard
Prozesstemperatur	RT-1000 °C	300 - 1000 °C	RT - 100 °C	RT - 300 °C	RT
Einsatz von Säure	nein	ja	ja	nein	nein
Typischer Schicht- widerstand [Ω /sq]	5-100 (2)	30-3000 (3)	60-300 (4)	1-50 (5)	60-900 (6)
Typische Transparenz [%]	80-97 (2)	80-97 (3)	80-91 (4)	80-97 (5)	75-95 (6)
Korrosionsresistenz	+	++	++	- bis + (8)	--
Biegbarkeit	--	++	++	/ bis ++ (8)	++
Haze (7)	/	+	+	--	/
Adhäsion	+	+	+	-- bis + (8)	/

(1) Optoelektrische Güte bei der Nassfilmbeschichtung deutlich geringer als nach Sputtern/CVD

(2) [Cho83, Gor00, Ell12, Lan13]

(3) [Bae10, Bla08, Che11, Du14, Kim09, Luo11, Lee10, Lee12, Rei09, Sun12, Wan12]

(4) [Dan09, Doh09, Gen07, Hec11a-b, Lan13, Mir12, Nir09, Shi09, Shi10, Ten09]

(5) [Gar12, Lan13, Lee08, Lu10, Mad10, Sca11, Son13a, Tok11]

(6) [Do09, Men13, Sun15, Tai13, Zho08]

(7) [Bro14]

(8) Verbesserung durch Einbetten in eine Polymermatrix möglich [Jun14, Liu11b, Nam14]

Tok12]. Auch die Elektromigration kann durch die Anwesenheit von CNTs in einem AgNW-Netzwerk verringert werden [Woo14].

In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse der Literaturübersicht zusammengefasst. Das Kapitel zeigt, dass ITO-alternative Materialien für transparente Elektroden ein interessantes und industriell sehr relevantes Forschungsfeld darstellen. Im letzten Jahrzehnt wurden zu jedem der vorgestellten Materialien kleinere Unternehmen oder Geschäftsfelder in größeren Unternehmen gegründet. Zu nennen sind Unidym (USA) für CNTs, BGT Materials (GratomTM, UK) und TASC (Japan) für Graphen, Cambrios (ClearOhmTM, USA) und Nanopyxis (Südkorea) für AgNWs, sowie Bayer (BaytronTM, Deutschland), Heraeus (CleviosTM, Deutschland) und Agfa (OrgaconTM, Belgien) für transparente Polymere. In Klammern sind jeweils die Markennamen der Produkte genannt. Großunternehmen wie 3M, Samsung und Hitachi haben bereits vor Jahren angekündigt, ITO-Alternativen in Produkte zu integrieren und zeitnah auf dem Markt zu positionieren [Cam13]. Bislang blieb die Markteinführung allerdings aus und ITO ist nach wie vor das nahezu ausschließlich verwendete Material in Displays und Touch-Modulen.

3 Zielsetzung und Lösungsansätze zur Überwindung bisheriger Defizite

Aus der Literaturübersicht des vorangegangenen Kapitels wurde deutlich, dass keines der vorgestellten Materialien ITO in vollem Umfang des Anforderungsspektrums ersetzen kann (Tabelle 2.1). Dies stellt gleichzeitig eine der Problemstellungen dieser Arbeit dar. Es bieten sich Chancen für eine energieeffiziente Herstellung transparenter Elektroden bei niedrigen Temperaturen falls es möglich ist, die dargestellten Hürden der ITO-Alternativen zu überwinden. Ein wesentliches Ziel muss es daher sein, eine Schicht zu entwickeln, die allen Anforderungen genügt.

Die vergleichbar geringe optoelektrische Güte, die schlechte Umweltresistenz und die erkennbare Blaufärbung (im Falle von PEDOT:PSS) machen leitfähige Polymere zum Kandidaten mit den geringsten Erfolgsaussichten. Wenngleich sich mit Graphen zwar nicht die optoelektrische Güte von ITO oder AgNW-Schichten erreichen lässt, ist diese mittlerweile ausreichend für Anwendungen in transparenten Elektroden. Der langsame Beschichtungs- und Transferprozess sowie die Notwendigkeit oxidierender Säuren und einer Temperatur von ca. 1000 °C, um eine industriell relevante Leitfähigkeit zu erreichen, hindern nach wie vor den kommerziellen Einsatz dieses Materials in Display- und Touch-Modulen. Die Literaturübersicht zeigt, dass trotz intensiver Forschung seit den Forschungsarbeiten von Samsung im Jahr 2010 [Bae10] der Schichtwiderstand nicht verringert werden konnte und Bestrebungen, Prozesse mit geringeren Temperaturen und ohne Verwendung von Säure, allesamt zu einer deutlich schlechteren optoelektrischen Güte führen. Aus den genannten Gründen werden leitfähige Polymere und Graphen im weiteren Verlauf dieser Arbeit ausgeschlossen.

Im Falle der Verwendung von CNTs sind Nassfilmbeschichtungen bei Raumtemperatur mit einer höheren Beschichtungsrate möglich. Eine ausreichende Leitfähigkeit wird allerdings nur erreicht, wenn die CNTs in einer starken Säure (CSS) dispergiert sind. In diesem Fall liegt die optoelektrische Güte knapp innerhalb der industriell geforderten Zielwerte von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ und $T > 90 \%$ [Hec11b, Mir12]. Mit AgNWs lässt sich dies problemlos bewerkstelligen. Der größte Nachteil von AgNW-Schichten ist die deutliche Trübung (vgl. Abbildung 2.1 c).

Es zeigt sich also gewissermaßen, dass die Vor- und Nachteile von CNTs und AgNWs für die Verwendung in transparenten Elektroden gegenläufig sind. Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Definition eines Forschungsziels. Einerseits können Bestrebungen unternommen werden, die Leitfähigkeit von CNT-Netzwerken zu verbessern, um somit das Anforderungsprofil für die transparente Schicht vollständig zu erfüllen. Andererseits kann der Fokus auf AgNW-Schichten und die Verringerung der Trübung gelegt werden. Andere Defizite von AgNW-Schichten wie Biegsamkeit, Korrosionsresistenz und Adhäsion wurden bereits in Ansätzen verbessert (vgl. Tabelle 2.1).

Verfolgt man den ersten Ansatz, die Verbesserung der Leitfähigkeit von CNT-Netzwerken, ergeben sich eine Vielzahl an Einflussfaktoren wie die CNT-Länge, die Defektdichte, der Anteil leitfähiger CNTs, die Anwesenheit weiterer Substanzen in der Dispersion und auf der resultierenden Schicht sowie Dotiereffekte. Die Untersuchung dieser Effekte ist in der Literatur bereits vielfach beschrieben [Gre08, Hec11a-b, Mir12, Sim08]. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher anhand der Literaturrecherche davon ausgegangen, dass die technologisch realisierbare optoelektrische Güte von CNT-Schichten im Wesentlichen erreicht wurde und mit skalierbaren Prozessen lediglich inkrementelle Verbesserungen zu erwarten sind.

Der zweite Ansatz, die Erzeugung einer AgNW-Schicht mit geringerer Trübung erweist sich als aussichtsreicher, da jüngere Entwicklungen innerhalb der Forschung an AgNW-Schichten für die Anwendung in transparenten Elektroden eine höhere Dynamik hinsichtlich verbesserter Schichteigenschaften aufzeigen. Dies gilt insbesondere für Literatur, die im Zeitrahmen der vorliegenden Arbeit entstanden ist [Ara14, Ber12, Son13a] und hängt unter anderem mit der kommerziellen Verfügbarkeit von AgNWs mit höherem Aspektverhältnis zusammen. Wie zuvor dargestellt, können mit transparenten AgNW-Schichten die industriell geforderten Zielwerte von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ und $T > 90 \%$ mittlerweile problemlos erreicht werden. Dies ist häufig das Hauptargument für die technologische Überlegenheit von AgNWs gegenüber anderen Alternativmaterialien und alleiniges Ziel in der Literatur [De10, Mut13a, Sor12]. Daher fokussieren sich diese Arbeiten auf Schichten mit einer Transparenz von etwas über 90 % mit entsprechendem Schichtwiderstand von deutlich unter $100 \Omega/\text{sq}$.

Wie mehrfach erwähnt, weisen derartige AgNW-Schichten eine ausgeprägte Trübung (engl. Haze) auf. Daher muss ein wesentlicher Aspekt der Optimierung transparenter Elektroden aus AgNW-Netzwerken mit der Verringerung der Trübung verbunden sein. Das menschliche Auge nimmt ab einem Haze-Wert von $H > 2 \%$ eine Schichttrübung wahr [Sep11]. Selbst AgNW-Schichten mit verhältnismäßig geringen Haze-Werten übersteigen diesen Wert [Ara14]. Ein wesentliches Ziel muss es daher sein, Schichten zu erzeugen, die diesen Wert unterschreiten. Das Ausmaß der Trübung ist abhängig von der Belegungsichte der AgNWs und somit von der Transparenz. Da selbst AgNW-Schichten mit einer Transparenz von 96 % keine ausreichend geringe Trübung besitzen, muss die Belegungsichte noch weiter verringert werden. Somit muss von Schichten ausgegangen werden, deren Transparenz sich im ultratransparenten Bereich befindet. Der Begriff *ultra-transparent* impliziert dabei, dass es sich um AgNW-Schichten handelt, die eine deutlich höhere Transparenz als 90 % aufweisen. Der Wertebereich ist für den Begriff nicht definiert. In dieser Arbeit wird ab $T > 97 \%$ von ultra-transparenten Schichten gesprochen.

Der Grund, weshalb ultra-transparente AgNW-Schichten bisher kaum untersucht wurden, ist in Abbildung 3.1 veranschaulicht. Der $T(R_s)$ -Verlauf ist für ein Material nicht linear. Bei höherer Transparenz T steigt der Schichtwiderstand R_s stärker an. De et al. führten hierzu eine ausführliche Studie aus Literaturwerten für verschiedene Materialien durch (Abbildung 3.1 a) [De10, De11]. Im Falle von AgNW-Schichten wurde dieses Phänomen später durch Simulationen weiter beschrieben (Abbildung 3.1 b) [Mut13a]. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit geht hervor, dass die Zielwerte

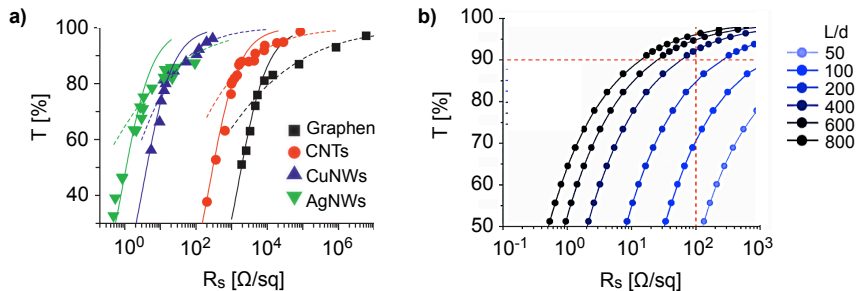


Abbildung 3.1: a) Experimentell ermittelte Werte für die Transparenz T aufgetragen gegen den Schichtwiderstand R_s von Schichten bestehend aus verschiedenen ITO-Alternativen. Die eingezeichneten Kurven sind Kurvenanpassungen. Entnommen aus [De11], © 2011 Cambridge University Press. b) $T(R_s)$ für verschiedene Aspektverhältnisse L/d von AgNWs. Die gestrichelten Linien symbolisieren den allgemeinen Toleranzbereich für transparente Elektroden ($R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ und $T > 90\%$). Entnommen aus [Mut13a], © 2013 American Chemical Society.

von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ und $T > 90\%$ nur mit AgNWs mit einem Aspektverhältnis $L/d > \approx 400$ realisierbar sind. Um die hier angestrebten ultra-transparenten Elektroden ($T > 97\%$) zu realisieren, die weiterhin $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ erfüllen sollen, sind nach [Mut13a] selbst AgNWs mit $L/d = 800$ nicht ausreichend.

Andererseits berücksichtigen die Simulationen von Mutiso et al. nicht eine mögliche Verringerung der Kontaktwiderstände zwischen den AgNWs durch Sintern [Mad10]. Dadurch ist es denkbar, dass auch mit AgNWs, die ein geringeres Aspektverhältnis besitzen als das in [Mut13a] geforderte, ultra-transparente Elektroden mit $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ möglich sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Leitfähigkeit stellt die Einbettung eines zweiten leitfähigen Materials dar. Kürzlich berichteten Meenakshi et al. über eine Steigerung der Leitfähigkeit von AgNW-Netzwerken durch die Einbettung von reduzierten Graphenoxid-Flocken [Mee14]. Die optoelektrische Güte $T(R_s)$ änderte sich dabei von 98.4 % (1210 Ω/sq) auf 94.2 % (305 Ω/sq). Es zeigt sich also ein deutlicher Effekt durch die Zugabe eines weiteren nanostrukturierten leitfähigen Materials. Allerdings wird die Transparenz auf ein Maß verringert, bei welchem reine AgNW-Schichten bereits eine bessere Leitfähigkeit besitzen. Außerdem ist R_s weiterhin deutlich über dem Zielwert von 100 Ω/sq . Dennoch erscheint dieses Prinzip der Co-Perkolation zweier verschiedener Materialien als vielversprechend, um elektrische Synergieeffekte hervorzurufen. In einer Arbeit zu Superkondensatoren konnte jüngst gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit von MnO_2 -Nanoplatelets durch die Zugabe von CNTs um mehrere Größenordnungen gesteigert werden kann [Hig14]. Um dieses Prinzip auf ultra-transparente Elektroden aus AgNWs und CNTs zu übertragen, müssen zunächst AgNW-Schichten mit einer Transparenz $T > 97\%$ hergestellt und anschließend CNTs in das Netzwerk eingebaut werden. Ziel dieser Vorgehensweise ist es, die Leitfähigkeit zu verbessern, ohne die Trübung der Schicht

zu erhöhen, da CNTs weitaus geringere Haze-Werte aufweisen als AgNWs. Falls es zu einem elektrischen Synergieeffekt zwischen den AgNWs und den CNTs kommt, muss geklärt werden, wie hoch der CNT-Anteil ist und wie sehr sich die Anwesenheit der CNTs auf die Transparenz auswirkt. Hinsichtlich der Materialeigenschaften ist zu klären, wie stark sich die Reinheit einer CNT-Dispersion und die CNT-Art (vgl. Abschnitt 4.7) auf Synergieeffekte in AgNW/CNT-Schichten auswirkt.

Die Untersuchung der Co-Perkolation zwischen AgNWs und CNTs ist nicht nur unter dem Aspekt des technologischen Ziels einer transparenten Elektrode mit industriell akzeptablen Werten für Schichtwiderstand, Transparenz und Haze interessant. Da ultra-transparente Schichten auf Basis nanoskaliger stäbchenförmiger Leiter experimentell bisher nicht ausführlich untersucht wurden, kann ein Erkenntnisgewinn hinsichtlich der physikalischen Phänomene nahe der Perkolationsschwelle generiert werden. Die strukturelle Perkolationsschwelle ist die Belegungsdichte, bei der die Partikel durchgängige Strukturpfade bilden. An der elektrischen Perkolationsschwelle fließt ab der entsprechenden Belegungsdichte Strom entlang der Schicht. Arbeiten zur Perkolationstheorie für stäbchenförmige Leiter datieren zurück auf die 1970er Jahre [Pik74]. Im Zuge der Entwicklung stäbchenförmiger leitfähiger Nanopartikel wurde dieses Forschungsfeld wieder stärker aufgegriffen und die Perkolationstheorie in jüngerer Zeit weiterentwickelt [Li09b, Li10]. Die Ergebnisse dieser theoretischen Ansätze können mit den Ergebnissen aus den experimentell erhobenen Daten für ultra-transparente Elektroden der vorliegenden Arbeit verglichen und überprüft werden.

Die bisherige Ableitung von Lösungsansätzen orientiert sich am Ziel der Verbesserung von Produkteigenschaften, um überhaupt eine ITO-alternative Elektrode, die dem industriellen Anforderungsprofil entspricht, zu erhalten. Weitere substantielle Gründe für die Verwendung von AgNWs und CNTs sind prozesstechnischer Natur. Im Gegensatz zur ITO- und Graphen-Abscheidung können für die Herstellung von AgNW- und AgNW/CNT-Schichten kosteneffiziente Nassfilmbeschichtungen eingesetzt werden (vgl. Abbildung 2.3). Die Kosteneffizienz kommt im Wesentlichen durch den Verzicht auf hohe Temperaturen und niedrige Drücke sowie durch eine schnelle Schichtabscheidung verglichen mit dem ITO-Sputtern und der Abscheidung von CVD-Graphen zustande. Um diese Vorteile der Nassfilmbeschichtung kommerziell nutzen zu können, müssen industrierelevante Prozesse konzeptioniert werden. Wichtigste Kenngrößen für einen erfolgreichen Beschichtungsprozess ist die resultierende Schichthomogenität, die Materialeffizienz und die Skalierbarkeit.

Bei der Rotationsbeschichtung muss berücksichtigt werden, dass Substrate mit nicht-zyklischer oder nicht-quadratischer Form nicht homogen beschichtet werden. Außerdem ist die Materialeffizienz ungenügend, da ein Großteil der Dispersion über die Ränder des Substrats abgetragen wird. Zudem kann mit der Rotationsbeschichtung keine kontinuierliche Rolle-zu-Rolle-Beschichtung konzeptioniert werden. In den Vorversuchen am Fraunhofer IPA hat sich gezeigt, dass die Sprühbeschichtung von Glassubstraten mit einer ethanolischen AgNW-Dispersion möglich ist. Allerdings ist dieses Verfahren zumindest im Falle kleiner Flächen (DIN-A4) aufgrund des Oversprays mit einer deutlich niedrigeren Materialeffizienz verbunden und die Belegungsdichte der AgNW-Schicht lässt sich durch entsprechende Einstellgrößen

wie Düsenöffnung und Druck nicht so genau einstellen wie bei anderen Verfahren. Außerdem kann es bei längerer Beschichtung zu einer Verstopfung der Düse kommen. Das Spiralrakeln wird zwar häufig in der Literatur verwendet, offenbart allerdings ähnliche Probleme. In den Vorversuchen am Fraunhofer IPA wurde festgestellt, dass sich die AgNWs an den Windungen der Spiralrakel ablagern können und diese langfristig verschließen. Ein weiteres Problem ist die Dosierung der Dispersion auf dem Substrat, bevor es mit der Spiralrakel auf dem Substrat verteilt wird. Beim Zerfließen des Fluids sedimentieren die AgNWs und durch die Verdampfung kann es zu einem Kaffeeing-Effekt kommen. Bei der Schlitzdüsenbeschichtung wird die Dispersion aus einem Reservoir in die Düse geleitet und über eine dünne Spalte auf das Substrat aufgetragen (Abbildung 2.3 b). Aufgrund der raschen Sedimentation der AgNWs ist die Kolloidkonzentration in der Dispersion nicht homogen. Außerdem ist zu erwarten, dass sich die AgNWs an den Wänden der engen Kanäle der Schlitzdüse ablagern, was bei längerer Applikation zu einer Formveränderung des Nassfilms und schließlich zu einer Verstopfung der Düse führt.

Deshalb wird in dieser Arbeit das Tauchziehverfahren angewandt. Die meiste Anwendung findet dieses Verfahren derzeit beim Sol-Gel-Prozess [Bri91] und in den Lebenswissenschaften, um chromosomale DNA auf einem Substrat aufzubringen (chromosome combing) [Ben94]. Im Gegensatz zu den anderen Nassfilmbeschichtungen wird der Nassfilm nicht durch ein Werkstück erzeugt, sondern entsteht durch das Herausziehen des Substrats aus der Dispersion mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit. Diese ist ein wichtiger Einflussfaktor auf die resultierende Belegungsichte der AgNWs nach dem Trocknen des Fluids. Damit sich ein homogener Nassfilm bildet, muss die Benetzbarkeit des Substrats ausreichend sein. Ist dies nicht der Fall, kann die Benetzbarkeit durch eine vorherige Oberflächenbehandlung erhöht werden. Ein weiterer wesentlicher sowohl material- als auch prozesstechnischer Aspekt ist die Erzeugung der Dispersionen. Die Komplexität einer CNT-Dispersion ist weitaus größer als die einer AgNW-Dispersion. Letztere besteht lediglich aus AgNWs, die in einem kurzkettigen Alkohol oder Wasser suspendiert sind. Da die Synthese der AgNWs nasschemisch erfolgt, liegen die AgNWs bereits suspendiert vor und müssen nur aufgereinigt werden. CNTs liegen als feinpulvriger Sytheseruß vor, der durch Ultraschallbehandlung dispergiert werden muss. Anschließend werden nicht dispergierte CNTs abzentrifugiert. Aufgrund des hohen Preises des Rohmaterials (etwa 1000 USD/g), muss untersucht werden, ob die abzentrifugierten CNTs wieder aufbereitet werden können.

Tabelle 3.1 fasst die in diesem Kapitel abgeleiteten Lösungsansätze für die aufgestellten Ziele dieser Arbeit zusammen. Im folgenden Kapitel werden die zur Umsetzung angewandten Methoden sowie die grundlegenden Prinzipien der Materialien und der Analytik vorgestellt. Kapitel 5 liefert im Anschluss die Konzeptionierung der Experimente zum Erreichen der Ziele unter Zuhilfenahme dieser Methoden.

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der abgeleiteten Ziele und der Lösungsansätze zur Überwindung der beschriebenen Defizite des Stands der Wissenschaft und der Technik.

	Zieldefinition	Technologisches/ wissenschaftliches Defizit	Lösungsansatz
PRODUKT-orientiert	Erzeugung einer transparenten leitfähigen Schicht, die industriell akzeptable Werte für Transparenz, Schichtwiderstand und Haze aufweist.	Mit AgNWs kann ein ausreichend geringer Schichtwiderstand bei ausreichend hoher Transparenz erzielt werden. Allerdings entspricht die Trübung dieser Schichten nicht dem Anforderungsprofil.	Erzeugung von AgNW-Schichten mit einer ausreichend hohen Transparenz, bei der die Belegungs-dichte gering genug ist, um die Trübung in einem akzeptablen Maß zu halten. Da derart niedrige Belegungs-dichten keinen ausreichend geringen Schichtwiderstand aufweisen, werden CNTs in das AgNW-Netzwerk eingebettet, um die Leitfähigkeit zu verbessern. Zusätzlich werden die Schichten getempert, um die Kontaktwiderstände zu verringern.
	Beschreibung physikalischer Phänomene elektrisch leitender AgNW- und AgNW/CNT-Netzwerke mit geringer Belegungs-dichte.	In der Literatur wurden bislang zu wenig experimentelle Daten erhoben, um theoretische Erkenntnisse zur Perkolationstheorie bestätigen oder widerlegen zu können.	Erhebung ausführlicher Datenreihen für den $T(R_s)$ -Verlauf (vgl. Abbildung 3.1) für AgNW-Schichten mit $T > 97\%$. Vergleich mit theoretischen [Li10, Pik74] und semi-empirischen [De10, Mut13] Studien.
PROZESS-orientiert	Untersuchung und Konzeptionierung eines skalierbaren energie- und materialeffizienten Prozesses zur Erzeugung transparenter Elektroden auf Basis von AgNW- oder AgNW/SWCNT-Netzwerken.	Aufgrund enger Kanäle und Windungen der Beschichtungswerkzeuge bei der Nassfilm-beschichtung lagern sich die AgNWs ab. Die Sprüh-beschichtung ist nicht materialeffizient.	Einsatz des Tauchziehverfahrens als werkzeugfreie Beschichtungsmethode. Untersuchung des Einflusses der Ziehgeschwindigkeit auf die Homogenität der resultierenden Schicht und Untersuchung der Einflussgrößen zum Einstellen der Transparenz und des Schichtwiderstands. Skalierung auf Smartphone-Gläser.
	Materialeffiziente Dispergierung von CNTs unter Erhaltung der Qualität.	Bisherige Verfahren sind äußerst ineffizient hinsichtlich des Anteils dispergierter CNTs.	Dispergierung des abzentrifugierten Rückstands aus der vorangegangenen Dispergierung und Untersuchung, ob die Qualität der Dispersion bestehen bleibt.

4 Grundlegende Methoden und Materialien

Dieses Kapitel stellt die wesentlichen Methoden und Prinzipien zur Umsetzung der zuvor definierten Ziele vor. Zunächst wird das Prinzip der Tauchziehbeschichtung und der Substratvorbehandlung erläutert. Anschließend werden die verwendeten Analysemethoden vorgestellt, aufgeteilt in Mikroskopie, Widerstandsmessung und Spektroskopie. Zuletzt wird auf die Eigenschaften und Prozessierung der verwendeten Materialien Silberrnanodrähte und Kohlenstoffnanoröhren eingegangen.

4.1 Die Tauchziehbeschichtung

Wenngleich das Tauchziehen eines der ältesten Verfahren zur Nassbeschichtung ist, wird es nach wie vor häufig verwendet [Sch97]. Das zugrundeliegende Prinzip ist einfach: Ein Substrat wird in ein Fluid eingetaucht und mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit herausgezogen (Abbildung 4.1). Der entstandene Nassfilm trocknet durch a) eine geringere Umgebungstemperatur verglichen mit dem Beschichtungsbad, b) das Verdampfen einer flüchtigen Komponente des Fluids oder c) das vollständige Verdampfen des Fluids, in dem feste Partikel dispergiert sind. Die resultierende Schicht besteht in diesem Falle nur noch aus den vormals dispergierten Partikeln. Im Falle der Beschichtung mit Silberrnanodrähten oder Kohlenstoffnanoröhren liegt das letztgenannte Prinzip zugrunde. Im Zuge der Entwicklung nanoskalierter Partikel und deren Verwendung als Ensemble in dünnen Schichten in optischen und mikroelektronischen Anwendungen wurde das Tauchziehverfahren in den letzten Jahren wieder interessant, da sich kostengünstig und im Labormaßstab Schichten realisieren lassen. Wenngleich die meisten Substrate beim Tauchziehverfahren einzelne Werkstücke sind, ist eine kontinuierliche Beschichtung im Rolle-zu-Rolle-Verfahren prinzipiell möglich [Sch97]. Die erste fluiddynamische Beschreibung des Tauchziehverfahrens geschah bereits 1942 durch Landau und Levich [Lan42]. In der Sol-Gel- und der Kolloidchemie wird das Tauchziehverfahren häufig verwendet, um dispergierte Partikel auf ein Substrat aufzutragen. Daher ist das Tauchziehverfahren und dessen fluiddynamische Beschreibung auch Gegenstand gegenwärtiger Literatur, die neue Phänomene wie die Veränderung des fluiddynamischen Verhaltens durch Tenside [Kre05, Mey12] oder den Einfluss der Größe dispergierter Nanopartikel [Ber13] berücksichtigt. Wie bei allen Nassfilmbeschichtungsverfahren nehmen beim Tauchziehen eine Reihe von Kenngrößen des Fluids Einfluss auf die Beschichtung. Im einzelnen sind dies die Viskosität η , die Dichte ρ und die Oberflächenspannung γ . Die reduzierte Navier-Stokes-Gleichung lautet [Hen05, Pro89]:

$$\gamma \frac{\partial^3 h(x)}{\partial x^3} + \eta \frac{\partial^2 u_w}{\partial z^2} - \rho g = 0 \quad (4.1)$$

Dabei bildet sich der Nassfilm auf der xy -Ebene mit der Nassfilmhöhe in z -Richtung. Die Ziehgeschwindigkeit u_w ist die Geschwindigkeit, mit der das Fluid durch das Her-

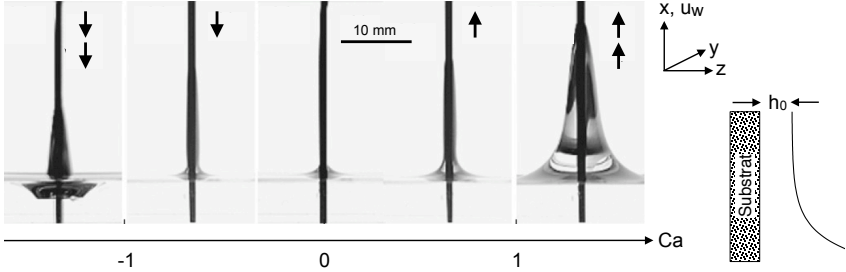


Abbildung 4.1: Verformung der Oberfläche eines Silikonbads durch das Eintauchen und Herausziehen eines Silizium-Wafers. Entnommen aus [Mal11], © 2011 Elsevier. Negative Kapillarkzahlen Ca repräsentieren die Eintauchphase.

ausziehen des Substrats bewegt wird. Das Produkt aus der Dichte ρ und der Gravitationskonstante g ist die Gravitationskomponente. White und Tallmadge stellten in ihrer gravitationskorrigierten Theorie folgende Gleichung zur Ermittlung der Nassfilmhöhe h_0 auf [Whi65]:

$$h_0 \left(\frac{\rho g}{\gamma} \right)^{1/2} = 0.944 \left(\frac{\eta u_w}{\gamma} \right)^{2/3} \left(1 - \frac{h_0^2 \rho g}{\eta u_w} \right)^{2/3} \quad (4.2)$$

Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch Fluid-Profile, die sogenannten Landau-Levich-Menisken, für unterschiedliche Ein- und Austauschgeschwindigkeiten u_w . In der Strömungslehre wird anstelle der Geschwindigkeit häufig die dimensionslose Kapillarkzahl $Ca = \eta u_w / \gamma$ verwendet. Vernachlässigt man die Gravitationskomponente, reduziert sich Gleichung 4.2 zum Landau-Levich-Gesetz als Produkt aus Ca und der Kapillarlänge $L_c = \sqrt{\gamma / \rho g}$:

$$h_0 = 0.944 \cdot L_c Ca = 0.944 \cdot \frac{(\eta u_w)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (4.3)$$

Die Austauschgeschwindigkeit und die Viskosität haben somit den stärksten Einfluss auf die Nassfilmdicke. Die Gravitationskomponente kann für $Ca < 0.01$ vernachlässigt werden. Die maximale Austauschgeschwindigkeit (11000 mm/min für Ethanol, 44000 mm/min für Wasser), bei der das Landau-Levich-Gesetz noch seine Gültigkeit besitzt, ist weit über den typischen in dieser Arbeit angewandten Austauschgeschwindigkeiten (maximal 1000 mm/min für Ethanol, 20 mm/min für Wasser). Somit ist davon auszugehen, dass im Rahmen dieser Arbeit das Landau-Levich-Gesetz zur Bestimmung der Nassfilmdicke gültig ist.

Die Belegungsdichte der Partikel auf dem getrockneten Substrat und somit die Transparenz der resultierenden Schicht können durch verschiedene Einflüsse eingestellt werden. Zum einen geschieht dies durch die Anzahl der Tauchzyklen. Der Vorteil ist dabei, dass die Dispersion nicht verändert werden muss. Nachteilig ist,

dass für höhere Belegungsdichten mehrere Tauchzyklen benötigt werden. Zum anderen kann die Konzentration der Partikel in der Dispersion so eingestellt werden, dass ein Tauchzyklus ausreicht, um die gewünschte Belegungsdichte zu erreichen. Nachteilig ist hierbei, dass eine Veränderung der gewünschten Belegungsdichte mit einem Austausch oder Verdünnung bzw. Aufkonzentrierung der Dispersion verbunden ist. Die dritte Möglichkeit zur Einstellung der Belegungsdichte besteht in der Variation der Parameter, die die Nassfilmdicke h_0 beeinflussen (Gleichung 4.3). Bei homogener Konzentrationsverteilung und Trocknung des Fluids ist davon auszugehen, dass sich im Falle dickerer Nassfilme mehr Partikel pro Flächeneinheit auf das Substrat absetzen. Insbesondere die Variation der Ziehgeschwindigkeit ist hierbei interessant.

4.2 Substratvorbehandlung

Neben den Einflussgrößen der Tauchziehbeschichtung (Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung des Fluids sowie die Ziehgeschwindigkeit) spielt auch die Oberflächenbeschaffenheit des Substrats eine entscheidende Rolle für das Erreichen einer homogenen Beschichtung. Voraussetzung für eine ausreichende Homogenität der resultierenden Schichten aus Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren ist ein gleichmäßiger Nassfilm. Diese ist von der Benetzbarkeit des Substrats mit dem Fluid abhängig. Hier spielt die chemische Zusammensetzung der Oberfläche eine wichtige Rolle. Da es sich sowohl bei Ethanol als auch bei Wasser um polare Fluide handelt, ist eine ebenfalls polare Substratoberfläche erstrebenswert, da in diesem Falle attraktive Wechselwirkungen zwischen den beiden Phasen vorliegen. Standard-Glas, welches zum Großteil aus Siliziumdioxid besteht, hat eine ausreichend polare Oberfläche, um eine gute Benetzbarkeit zu ermöglichen. Im Falle von Kunststofffolien, beispielsweise aus PET, muss unter Umständen eine vorherige Oberflächenaktivierung durchgeführt werden. Unter Berücksichtigung der Temperaturempfindlichkeit müssen dabei Methoden gewählt werden, die die Folie nicht zerstören. Ein geeignetes Verfahren ist hierbei die Plasma-gestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, plasma-enhanced chemical vapour deposition), ein Niederdruckverfahren, bei der die Folie mittels eines gezündeten Plasmas entweder langfristig beschichtet oder für einen kürzeren Zeitraum hydrophil aktiviert wird. Ersteres geschieht beispielsweise durch das Einleiten einer chemischen Vorstufe (Precursor) wie Hexamethyldisiloxan (HMDSO) in die Reaktionskammer, wobei sich eine SiO_x -Schicht auf der Folie bildet [Kim08]. Um einen möglichst hohen Sauerstoffanteil x zu erhalten, wird zusätzlich Sauerstoff in die Reaktionskammer eingeleitet. In reinem Sauerstoff-Plasma wird die Oberfläche ebenfalls hydrophil aktiviert. Dies geschieht durch den Einbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen. Diese Aktivierung verliert allerdings nach wenigen Tagen einen Großteil ihrer Wirkung, weshalb das Substrat unmittelbar nach der Vorbehandlung beschichtet werden muss [Jun10]. Positiv äußert sich hingegen, dass durch die Aktivierung mit reinem Sauerstoff die Transparenz des Substrats nicht vermindert wird.

Handelt es sich bei den Werkstücken um Materialien, die gegenüber Hitze unempfindlich sind, kann eine weitere Methode zur Oberflächenaktivierung angewandt werden: Die Flammbeschichtung, die auch als flammenpyrolytische Beschichtung

(C-CVD, combustion chemical vapour deposition) bezeichnet wird. Dabei wird die Oberfläche einem gezündeten Brenngas, in welches der Precursor eingeleitet wird, ausgesetzt. Um die Transparenz vollständig zu erhalten, eignen sich Silane als Precursor. Dieses Verfahren ist seit einigen Jahren als PyrosilTM-Behandlung bekannt. Gegenüber der Plasma-Aktivierung hat die Pyrosil-Behandlung den Vorteil, dass sie ohne Niederdruck auskommt und mit weitaus geringeren Anschaffungskosten verbunden ist. Kleinere Flächen sind mit Handgeräten beschichtbar.

Sofern eine Vorbehandlung der Substrate nötig ist, werden in dieser Arbeit hitzeresistente Materialien mit Hilfe der Flammenpyrolyse aktiviert. Im Falle von PET-Folien wird die Aktivierung durch Sauerstoff-Plasma angewandt. Neben der chemischen Zusammensetzung der Substratoberfläche, spielt auch die Oberflächenrauheit eine wichtige Rolle für die Benetzbarkeit. Dabei gilt für die in dieser Arbeit verwendeten Substrate, dass die Benetzbarkeit mit der Oberflächenrauheit zunimmt.

4.3 Oberflächenanalytik

Während die optoelektrische Charakterisierung durch das Messen des Schichtwiderstands und der Transparenz letztlich das Entscheidungskriterium dafür ist, ob die Güte der transparenten Elektrode ausreichend ist, wird die Oberflächenanalytik für die Interpretation benötigt, wie eine gute oder schlechte optoelektrische Güte zustande kommt. Hierbei werden Höhenbilder einer Oberfläche aufgenommen. Anhand derer kann die Oberflächenrauheit und die Größe von Partikeln auf einer Oberfläche bestimmt werden. Eine Definition der mittleren Rauheit R_a und des mittleren Rauheitsquadrats R_q findet sich in Anhang 10.1. Es eignen sich zwei bildgebende Analysemethoden: Die Rasterkraftmikroskopie und Laser-Scanning-Mikroskopie, deren Messprinzipien sich grundlegend voneinander unterscheiden. Während sich mit der Rasterkraftmikroskopie eine weitaus höhere Auflösung erreichen lässt, ist der Vorteil der Laser-Scanning-Mikroskopie die schnellere Durchführbarkeit der Messung. Daher wird in dieser Arbeit die Rasterkraftmikroskopie zur Längenermittlung der Kohlenstoffnanoröhren, zur Durchmesserermittlung der Silbernanodrähte und zum Messen der Oberflächenrauheit verwendet. Mit der Laser-Scanning-Mikroskopie werden die Länge der Silbernanodrähte ermittelt und Aussagen über die Schichthomogenität getroffen.

4.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Rasterkraftmikroskopie (SFM, scanning force microscopy) die wichtigste Methode zur Analyse der Partikelgröße und -verteilung sowie der Oberflächentopographie. Sie zählt zu den Methoden der Rastersondenmikroskopie, bei der die Oberfläche mit einer Sonde abgerastert wird, woraus sich ein Höhenprofil ergibt. Das Rasterkraftmikroskop ist eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM, scanning tunneling microscope). Rastersondenmikroskope zählen zu den bildgebenden Verfahren mit der höchsten Auflösung überhaupt. Beiden Methoden liegt die Wechselwirkung zwischen der Sonde, einer sehr dünnen Messspitze, und der zu analysierenden Oberfläche zugrunde. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung ist abhängig vom Abstand zwischen Sonde und Oberfläche. Bei

der Rastertunnelmikroskopie handelt es sich bei dieser Wechselwirkung um einen Tunnelstrom, weshalb diese Methode auf die Analyse elektrisch leitfähiger Materialien beschränkt ist. Um jegliche Oberflächen mit einer Sonde abrastern zu können, muss vom Tunneleffekt abgekehrt und eine andere Messgröße zwischen Sonde und Oberfläche betrachtet werden. Anstelle des Tunnelstroms werden die Kräfte, die zwischen Atomen wirken, untersucht. Deshalb wird die Rasterkraftmikroskopie häufig als Atomkraftmikroskopie (AFM, atomic force microscopy) bezeichnet. Im Folgenden wird das Funktionsprinzip vorgestellt. Für eine ausführliche Lektüre sei auf [Eat10, Hau12] verwiesen.

4.3.1.1 Funktionsprinzip

Zwischen Atomen können anziehende (attraktive) und abstoßende (repulsive) Wechselwirkungen auftreten. Die attraktiven Wechselwirkungen kommen durch Van-der-Waals-Kräfte¹ zustande. Die Ladungsverteilung in Atomen fluktuiert und ruft ein Dipolmoment hervor, das eine Veränderung der Ladungsdistribution im Nachbaratom induziert. Als Nachbaratom fungiert im Falle einer Rasterkraftmessung ein Atom der Messspitze. Die beiden Dipole sind so gerichtet, dass das Potenzial zwischen den beiden Atomen anziehend wirkt. Dieses attraktive Potenzial ist proportional zu $-1/r^6$. Bei zunehmend geringerem Abstand r nimmt das Gesamtpotenzial allerdings nicht mehr weiter ab, sondern steigt an. Die Coulomb-Abstoßung ist zu klein, um diese Umkehr im Potenzialverlauf hervorzurufen. Vielmehr handelt es sich hierbei um die Pauli-Abstoßung, basierend auf einem quantenmechanischen Prinzip: Nähern sich die Atome soweit an, dass ihre Orbitale überlappen, dürfen dem Pauli-Prinzip entsprechend keine zwei oder mehrere Elektronen den exakt gleichen Quantenzustand aufweisen. Daher kommt es zu einer Besetzung höherer Energieniveaus, was eine Erhöhung des Gesamtpotenzials zur Folge hat. Häufig wird die Pauli-Abstoßung mit einem Potenzial proportional zu $1/r^{12}$ beschrieben. Entsprechend dieser Potenziale setzt sich das Gesamtpotenzial $V(r)$, welches als (6,12)-Lennard-Jones-Potenzial bezeichnet wird, aus einem attraktiven und einem repulsiven Term zusammen:

$$V(r) = V_{attraktiv}(r) + V_{repulsiv}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\tau}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\tau}{r} \right)^6 \right] \quad (4.4)$$

Der Vorfaktor ϵ bestimmt die Tiefe der Potenzialmulde und ist ein materialspezifischer Parameter, τ ist der Abstand der Atome, bei dem attraktive und repulsive Wechselwirkungen im Gleichgewicht sind und das Lennard-Jones-Potenzial Null beträgt. Abbildung 4.2 a verdeutlicht, dass für größere Abstände das Lennard-Jones-Potenzial von den attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkungen und bei geringem Abstand von der Pauli-Repulsion dominiert wird.

Der beschriebene Potenzialverlauf gilt nicht nur für die Wechselwirkung zwischen zwei einzelnen Atomen, sondern auch für eine größere Struktur aus Messsonde und

¹Bei intermolekularen Wechselwirkungen, sogenannten schwachen Wechselwirkungen, unterscheidet man zwischen den folgenden Wechselwirkungen: Dipol-Dipol(Keesom-Kräfte), Dipol-induzierter Dipol (Debye-Kräfte) und induzierter Dipol-induzierter Dipol (London-Kräfte). Der Begriff *Van-der-Waals-Kraft* ist der Oberbegriff für alle dieser Kräfte, wird aber häufig als Synonym für die London-Kräfte verwendet.

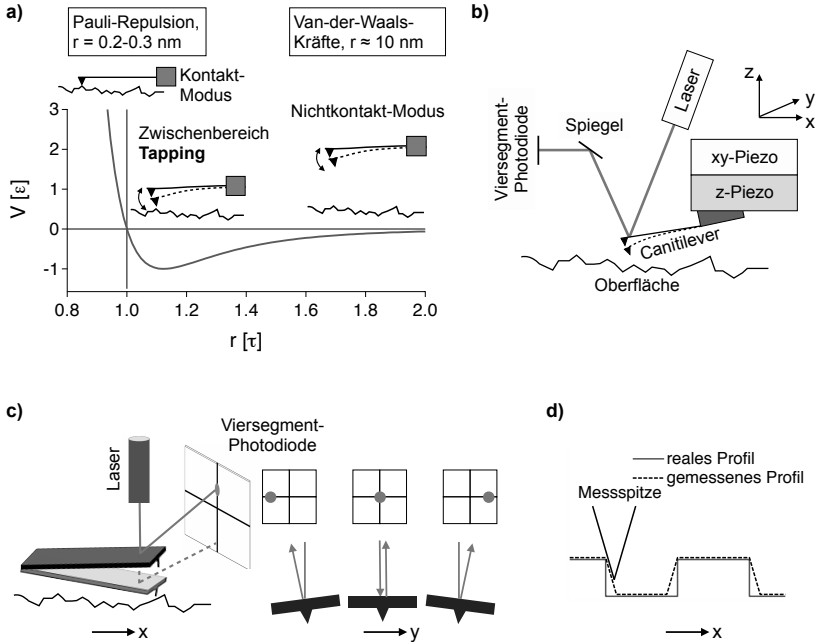


Abbildung 4.2: Funktionsprinzip der Rasterkraftmikroskopie. a) Das Lennard-Jones-Potenzial V aufgetragen gegen den Abstand r der Atomkerne gemäß Gleichung 4.4. Die im Text vorgestellten unterschiedlichen Betriebsmodi sind entsprechend der zugrunde liegenden Kräfte eingezeichnet. b) Allgemeines Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie. c) Auswirkung der Blattfeder-Schwingung und der Torsionsbewegung des Cantilevers auf die Detektion der Photonen an der Viersegment-Photodiode. d) Auswirkung der Spitzengeometrie auf die laterale Auflösung bei der Rasterkraftmikroskopie.

Oberfläche. Die auftretenden Kräfte sind im Größenbereich von 10^{-6} bis 10^{-8} N. Um diese geringen Kräfte messbar zu machen, ist die Messspitze an einer Blattfeder, dem Cantilever, angebracht. Durch die beschriebenen Kräfte wird die Spitze entweder angezogen oder abgestoßen und der Cantilever verändert seine Biegung. Das Messprinzip ist in den Abbildungen 4.2 b und 4.2 c dargestellt. Dabei trifft ein Laserstrahl auf den Cantilever und wird auf dessen Oberfläche zu einer Viersegment-Photodiode reflektiert. Ändert sich der Abstand zwischen Messspitze und Oberfläche, so verändert sich die Biegung des Cantilevers und der Laserstrahl wird an einer anderen Stelle an der Photodiode detektiert. Hierfür würden nur zwei Segmente benötigt werden. Die Verwendung einer Viersegment-Photodiode hat den Vorteil, dass auch Torsionsbewegungen des Cantilevers aufgezeichnet werden können (Abbildung 4.2 c). Das laterale Auflösungsvermögen der Messung wird von der Geometrie der Spitze beeinflusst. Der reale und der scheinbare Kontaktpunkt zwischen Spitze und Oberfläche weichen aufgrund des Öffnungswinkels der Messspitze voneinander ab.

Daher sind Spitzen mit geringem Öffnungswinkel wünschenswert. Generell werden beim Abrastern Erhebungen breiter und Vertiefungen schmaler dargestellt (Abbildung 4.2 d).

Ein Rasterkraftmikroskop kann mit drei verschiedenen Modi betrieben werden: Dem Kontaktmodus, dem Nichtkontaktmodus und dem Tapping-Modus (Abbildung 4.2 a). Ersterer wird häufig als statischer Modus und die beiden anderen als dynamische Modi bezeichnet. Beim Kontaktmodus befindet sich die Messspitze sehr nahe an der Oberfläche und wird im repulsiven Bereich des Lennard-Jones-Potenzials betrieben. Zwischen Messspitze und Probe besteht ein permanenter physischer Kontakt, weshalb neben der Oberflächentopographie auch das Reibungsverhalten untersucht werden kann. Bei einem ausgeprägten Höhenprofil besteht die Gefahr, dass Probe oder Messspitze durch Kollision beschädigt werden.

Beim Nichtkontaktmodus wird die Wechselwirkung der Messspitze mit der Probe im attraktiven Bereich beobachtet. Der Cantilever befindet sich deutlich höher über der Probe, wo die Auslenkung alleine durch die Wechselwirkung mit der Probe zu gering wäre, um detektiert werden zu können. Deshalb wird der Cantilever durch einen mit Wechselspannung betriebenen piezoelektrischen Aktuator zu einer Schwingung angeregt. Beim Abrastern der Oberfläche kommt es zu einer Änderung der Resonanzfrequenz. Die Verschiebung der Resonanzfrequenz $\Delta\omega_0$ zwischen freischwingendem (ω_0) und von der Oberfläche beeinflussten Cantilever (ω'_0) ist abhängig von der Kraftänderung. Ein Blick auf das Lennard-Jones-Potenzial zeigt, dass das Potenzial und somit der Kraftgradient $\delta F_{LJ}/\delta r$ im Nichtkontaktbereich klein ist und selbst größere Abstandsänderungen nur eine geringe Veränderung der Resonanzfrequenz hervorrufen. Wünschenswert ist es jedoch, eine große Frequenzänderung zu erreichen, also die Messung so nahe wie möglich am repulsiven Bereich zu betreiben, an dem der Einfluss des Lennard-Jones-Potenzials steiler verläuft. In diesem Zwischenbereich operiert ein weiterer Betriebsmodus der Rasterkraftmikroskopie: Der TappingModeTM oder Intermittent Contact Mode. Er verbindet die Vorteile des Kontakt- und des Nichtkontaktmodus. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich der TappingMode eingesetzt wird, widmet sich der folgende Abschnitt einer genaueren Vorstellung dieses Betriebsmodus.

4.3.1.2 Der TappingModeTM

Wie beim Nichtkontaktmodus wird der Cantilever durch ein Piezoelement zum Schwingen gebracht. Der Unterschied besteht darin, dass der Abstand und die Schwingungsamplitude so gewählt werden, dass zwischen Sonde und Probe ein intermittierender Kontakt hergestellt wird. Beim TappingMode können drei Profile erhalten werden: Das Höhenprofil, das Amplitudenbild und das Phasenbild. Abbildung 4.3 verdeutlicht das Messprinzip. Die durch den Erreger-Piezo verursachte Schwingungsfrequenz wird auf einen Wert nahe der Resonanzfrequenz eingestellt. Dies geschieht vor dem Heranfahren der Sonde auf die Probe, wenn der Cantilever mit seiner freien Amplitude A_0 schwingt. Typische Werte für A_0 liegen zwischen 20 und 100 nm. Beim Heranfahren an die Probe bis zu der Position, an dem der Umkehrpunkt der Schwingung einer kurzen Berührung (Tapping) der Messspitze mit der Probenoberfläche entspricht, wird die Amplitude durch das Lennard-Jones-

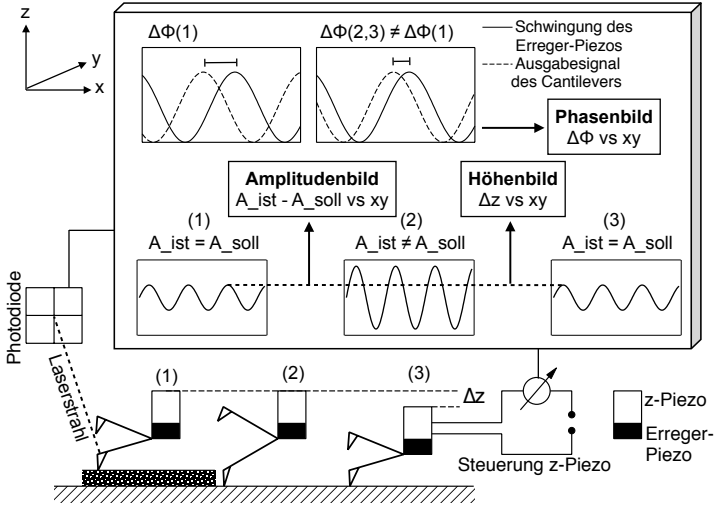


Abbildung 4.3: Aufnahmearten (Amplituden-, Höhen- und Phasenbild) beim Tapping-Mode.

Potenzial beeinflusst. Ein vorher festgelegter Sollwert für die reduzierte Amplitude A_{soll} (amplitude setpoint) legt fest, wie nahe der Cantilever mit der Federkonstante k_f an die Probe heranfährt, bis A_{soll} erreicht ist. Bewegt sich die Sonde entlang der Probenoberfläche, ist A_{soll} so lange konstant ($A_{\text{ist}} = A_{\text{soll}}$), bis sich der Abstand zwischen Probe und Oberfläche ändert. Der nun veränderte Wert von A_{ist} wird durch die Rückkopplungsschleife wieder auf den Wert von A_{soll} nachgeregelt. Dies geschieht durch die Veränderung des Abstands zwischen Cantilever und Probenoberfläche. Daher spricht man beim TappingMode auch von amplitudenmodulierter Rasterkraftmikroskopie. Aus diesem Nachregeln des Abstands Δz resultiert das Höhenprofil. Bevor A_{soll} durch die neue Positionierung des Cantilevers durch den z-Piezo wieder erreicht ist, kommt es also kurzzeitig zu einer Abweichung der Amplitude vom Sollwert. Trägt man diese Amplitudenänderung vor dem Nachregeln gegen die Scanrichtung auf, erhält man das Amplitudenbild. Dieses ist in der Regel kontrastreicher als das Höhenbild. Simultan zur Aufnahme des Höhen- und des Amplitudenbilds kann das sogenannte Phasenbild dargestellt werden. Die hierfür relevante Größe ist die Phasenverschiebung des von der Oberfläche beeinflussten (Φ_{LJ}) Cantilevers relativ zum freien Cantilever (Φ_i): $\Delta\Phi = \Phi_{LJ} - \Phi_i$. Das Ausmaß der Phasenverschiebung ist abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Messspitze und Oberfläche und ihr Vorzeichen von der Richtung der wirkenden Kraft. Handelt es sich um einen repulsiven Krafteinfluss, ist $\Delta\Phi > 0$; im Falle einer Anziehung ist $\Delta\Phi < 0$. Generell beruht das Höhenbild auf der Topographie der Probe, während das Phasenbild eher auf Materialeigenschaften wie Elastizität oder Reibung beruht [Bar98, Mag97, Sar96, Spa97, Wha98].

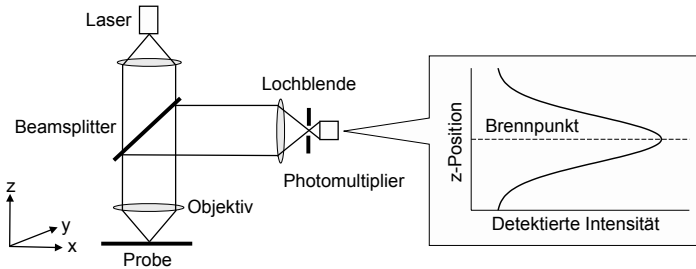


Abbildung 4.4: Funktionsprinzip eines Laser-Scanning-Mikroskops. Gezeichnet nach [Key09].

4.3.2 Laser-Scanning-Mikroskopie

Mit einem konfokalen Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) kann ebenfalls das Höhenprofil einer Oberfläche ermittelt werden. Der Aufbau ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Ein Laserstrahl wird über ein Objektiv auf die zu untersuchende Oberfläche fokussiert. Das reflektierte Licht wird an einem halbdurchlässigen Spiegel (Beamsplitter) zu einem Fotodetektor (Photomultiplier) umgelenkt. Durch die Lochblende ist gewährleistet, dass nur das durch den Brennpunkt des Objektivs eintreffende Licht vom Photomultiplier detektiert wird. Eine Aussage über das Höhenprofil wird durch die Änderung der Lage des Brennpunkts erhalten. Dies ist diejenige z -Position, an der die detektierte Intensität ein Maximum aufweist. Um nicht nur eine Aussage über die Lage eines einzelnen Pixels zu erhalten, wird die Oberfläche abgetastet. Verglichen mit der Rasterkraftmikroskopie ist dieses bildgebende Analyseverfahren deutlich schneller durchführbar. Allerdings ist die Auflösung weitaus geringer. Daher wird ein Laser-Scanning Mikroskop lediglich für die Bestimmung der AgNW-Längen und für die Ermittlung der Schichthomogenität anhand der lateralen Bildinformation (xy -Ebene) verwendet.

4.4 Widerstandsmessungen an dünnen Schichten

Der elektrische Schichtwiderstand R_s ist zusammen mit der Transparenz T die wichtigste Kenngröße einer transparenten Elektrode. Zur Ermittlung von R_s werden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Messmethoden angewandt. In Abbildung 4.5 sind die Prinzipien der Zwei- und Vierleitermessung sowie der Vierpunktmessung schematisch dargestellt.

Bei der Zweileitermessung werden zwei Kontaktbahnen, in dieser Arbeit Silberleitlack, im Abstand x auf die Schicht aufgetragen und mit einem Multimeter verbunden. Entsprechend dem Ohmschen Gesetz $U=R \cdot I$ kann der Widerstand R ermittelt werden. Der Widerstand R_2 ist der Innenwiderstand des Messgeräts einschließlich des Leitungswiderstands. Um zu gewährleisten, dass möglichst der gesamte Strom über die zu messende Schicht fließt, muss der Innenwiderstand groß im Verhältnis

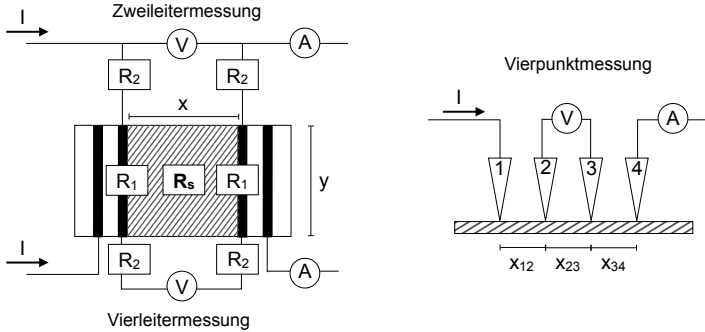


Abbildung 4.5: Messprinzipien der Zweileiter- und der Vierleitermessung sowie der Vierpunktmessung.

zum Schichtwiderstand sein. Bei der Zweileitermethode ist zu berücksichtigen, dass die Kontaktwiderstände zwischen den beiden Leiterbahnen und der zu messenden Schicht mit in die Messung von R_s einfließen: $R_{s, \text{Messung}} = R_{s, \text{real}} + 2 \cdot R_1$. Für $R_s \gg R_1$ kann die Zweileitermessung folglich angewandt werden. Befinden sich die beiden Widerstandswerte hingegen in der gleichen Größenordnung, muss für eine genaue Bestimmung von R_s die Vierleitermessung angewandt werden. Hierzu werden zwei weitere Leiterbahnen außerhalb des Messbereichs parallel zu den mit dem Messbereich kontaktierten Leiterbahnen aufgetragen. Über die beiden äußeren Leiterbahnen wird eine bekannte Stromstärke I geleitet und die Spannung zwischen den beiden inneren Leiterbahnen an den Rändern des Messbereichs gemessen. Dadurch fließt der durch die Kontaktwiderstände verursachte Spannungsabfall nicht in das Messergebnis ein. Um Messwerte miteinander vergleichen zu können, wird ein quadratischer Messbereich untersucht oder anschließend darauf umgerechnet. Die Einheit für R_s ist dabei das "Ohm pro Quadrat" Ω/sq .

In manchen Fällen, beispielsweise wenn die aufgetragenen Leiterbahnen zur weiteren Verwendung der Messproben hinderlich sind, ist die Vierpunktmessung eine Methode der Widerstandsmessung, die schnell und einfach durchgeführt werden kann. Dem Prinzip nach verläuft die Messung wie die Vierleitermessung mit dem Unterschied, dass anstelle durch Leiterbahnen die Kontakte punktuell durch metallische Messspitzen entstehen. Es wird ein radialsymmetrisches Spannungsfeld erzeugt. Zu beachten ist hierbei, dass es sich um einen idealisierten Fall eines Messbereichs mit unendlicher Ausdehnung handelt. Dies bedeutet, dass das Messergebnis umso stärker vom tatsächlichen Widerstand abweicht, je näher sich die Messspitzen an den Rändern des Messbereichs befinden.

4.5 Spektroskopische Methoden

Allen Messmethoden der optischen Spektroskopie liegt die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie zugrunde. Hierbei gibt ein Photon² seine Energie an ein Atom, ein Molekül oder einen Festkörper ab und versetzt diese in einen energetisch höheren Zustand. Abhängig von der Energie der Photonen werden Schwingungen (Infrarot-Strahlung), Rotationen (Mikrowellenstrahlung) oder Elektronenübergänge (nahinfraroter bis ultravioletter Spektralbereich) angeregt. Die Materie geht von einem Grundzustand in einen energetisch angeregten Zustand über. Die Energiedifferenz ΔE entspricht der Energie des Photons. Diese lässt sich aus der Wellenlänge λ , der Frequenz ν , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Lichtgeschwindigkeit c berechnen: $\Delta E = h\nu = hc\tilde{\omega} = hc/\lambda$. Abhängig von der Spektroskopieart sind verschiedene Auftragungen konventionell. In der Regel wird die Wellenlänge in nm und die Wellenzahl $\tilde{\omega}$ in cm^{-1} aufgetragen.

Bei der UV-Vis-NIR- Spektroskopie wird die zu untersuchende Probe mit Licht im ultravioletten bis nahinfraroten Spektralbereich bestrahlt und das passierende Licht anschließend detektiert (Abbildung 4.6 a). Das Intensitätsverhältnis zwischen passierendem und eingestrahlttem Licht $I(x)/I_0$ für eine bestimmte Wellenlänge λ ist davon abhängig, ob die Photonenenergie resonant zu einem energetischen Übergang in der Probe ist. Ist dies der Fall, werden die Photonen mit einer Energie, die dieser Wellenlänge entspricht, absorbiert. Da die energetischen Zustände in vielen Materialien definierte Werte annehmen (Energiequantelung), sind hierdurch Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Materials möglich. Folge der Absorption eines Photons geeigneter Energie ist, dass das Material in einen energetisch angeregten Zustand übergeht. Abbildung 4.6 b zeigt ein sogenanntes allgemeines Jablonski-Diagramm, das die Diskretisierung der Energiezustände veranschaulicht. Da im Rahmen dieser Arbeit nur auf die Absorption eingegangen wird, werden die Zerfallskanäle des angeregten Zustands (Schwingungsrelaxation VR, interne Umwandlung IC und Fluoreszenz F) nicht weiter behandelt. Physikalische Grundlage der Transmissions- und Absorptionsspektroskopie ist das Gesetz von Lambert-Beer, das den Intensitätsverlust $I(x)/I_0$ des einfallenden Lichts beim Durchdringen eines Materials mit der Dicke x beschreibt.

$$\text{Abs} = -lg T = -lg \frac{I(x)}{I_0} = \epsilon(\lambda)Cx \quad (4.5)$$

Die Extinktion Abs (engl. absorbance) verhält sich linear zum dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ , zur Konzentration C des absorbierenden Materials und zur Probendicke x . Im Falle von Dispersionen kann somit durch das Lambert-Beersche Gesetz ein quantitativer Vergleich der Konzentration unterschiedlich verdünnter SWCNT- oder AgNW-Dispersionen gezogen werden. Werden Schichten untersucht, wird anstelle der Extinktion in der Regel die optische Transmission³

²Elektromagnetische Strahlung besitzt sowohl Wellen- als auch eines Teilchencharakter (Welle-Teilchen-Dualismus). Unter dem Aspekt des Teilchencharakters wird ein Lichtquant als Photon bezeichnet [Atk14, McQ97].

³Die Begriffe Transmission und Transparenz werden synonym verwendet.

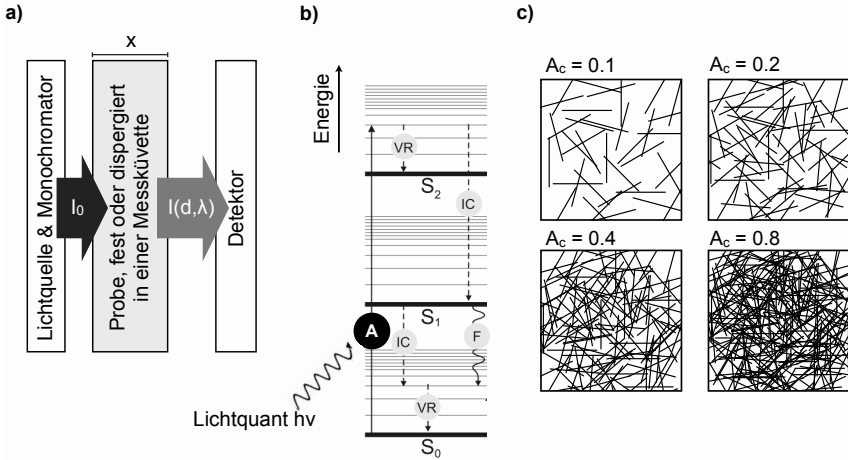


Abbildung 4.6: Prinzipien der Absorptions- und Transmissionsspektroskopie. a) Schematischer Aufbau eines Einstrahlspektrometers. b) Prinzipien der Wechselwirkung einfallender Photonen mit der untersuchten Probe bei der Absorption (A), durch die die Materie vom Grundzustand S_0 in einen energetisch angeregten Zustand übergeht. c) Schematische Darstellung von AgNW-Schichten mit unterschiedlicher Belegungsichte A_c , die sich aus der Transparenz T anhand Gleichung 4.6 ermitteln lässt.

$\%T = I(x)/I_0 \cdot 100$ oder die entsprechenden dekadischen Werte $T [0,1]$ gegen die Wellenlänge aufgetragen.

Da es sich bei transparenten Schichten aus stäbchenförmigen Materialien um perkolierende Netzwerke handelt, ist die Schichtdicke x weniger aussagekräftig als die Belegungsichte A_c . Abbildung 4.6 c zeigt verschiedene Belegungsichten. Für niedrige Belegungsichten ist, abgesehen von Schnittpunkten zwischen den Stäbchen, die Dicke der Schicht gleich dem Durchmesser der Stäbchen. Unter Vernachlässigung der Fläche der Schnittstellen, stehen A_c sowie die Länge L und der Durchmesser d der Stäbchen mit der Transmission in folgendem Zusammenhang:

$$T = 1 - a_1 A_c = 1 - a_1 N L d \quad (4.6)$$

Der Ausgleichsfaktor a_1 berücksichtigt die Lichtstreuung und ist abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichts sowie vom Durchmesser der Stäbchen. Die Anzahl der Stäbchen pro Flächeneinheit N kann aus der Perkolationstheorie ermittelt werden.

Bei ausreichend großem Durchmesser der Stäbchen wird das einfallende Licht an ihnen gestreut und ab einer bestimmten Belegungsichte erscheint die Oberfläche trüb. Dies ist der Fall bei Silbernanodrähten. Die Transmission hat dabei einen diffusen Anteil T_{diff} , der beim Passieren der Probe gestreut wird. Nach ASTM D1003 wird zu T_{diff} derjenige Anteil von T gezählt, der um mehr als 2.5° an der Oberfläche gestreut wird [Ast97]. Der Glanzschleier H (engl. Haze) ist die quantitative Größe

der Trübung und beschreibt den prozentualen Anteil gestreuten Lichts nach dem Passieren der Probe.

$$\%H = \frac{T_{diff}}{T} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Zur separaten Messung von %H wird das passierende Licht in einer Ulbricht-Kugel auf einen Detektor reflektiert. Der Messaufbau ist so justiert, dass nur der um mehr als 2.5° gestreute Anteil von T detektiert wird (vgl. Anhang 10.2).

Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie, bei der Elektronen angeregt werden, handelt es sich bei der Raman-Spektroskopie um die Untersuchung und Interpretation der unelastischen Streuung der Photonen. In vielen Fällen werden hierbei Schwingungszustände in Molekülen untersucht. Die Raman-Spektroskopie wird deshalb zusammen mit der Infrarot (IR)-Spektroskopie als Vibrationspektroskopie zusammengefasst. Zwischen diesen beiden Methoden gilt das sogenannte Alternativverbot: Bezüglich eines Inversionszentrums symmetrische Schwingungen sind Raman-aktiv während unsymmetrische Schwingungen IR-aktiv sind. Dieser Sachverhalt ist darauf zurückzuführen, dass sich bei unsymmetrischen Schwingungen das Dipolmoment ändert und bei symmetrischen Schwingungen die Polarisierbarkeit. Treffen Lichtquanten auf ein Medium, verliert der Lichtstrahl auch ohne die Anregung von Elektronen an Intensität. Grund dafür ist die Streuung des Lichts am Medium. Die meisten Streuprozesse sind elastisch (Rayleigh-Streuung). Ein kleiner Teil der einfallenden Photonen erfährt eine unelastische Streuung unter Energieverlust (Stokes-Streuung) oder -gewinn (Anti-Stokes-Streuung). Diese unelastische Streuung der Photonen ist der wesentliche Prozess eines Raman-Experiments (Abbildung 4.7).

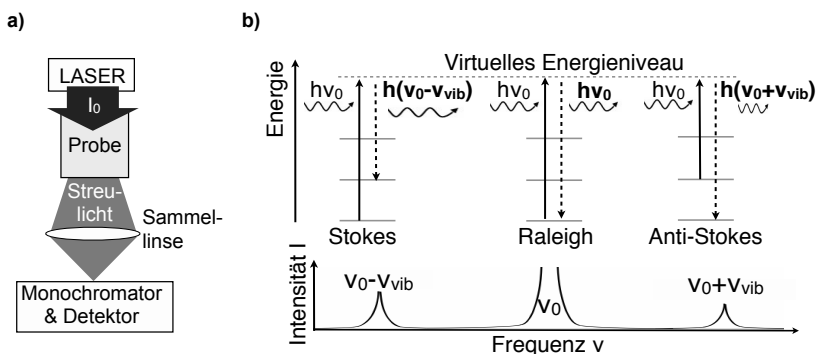


Abbildung 4.7: a) Schematischer Aufbau und b) physikalisches Prinzip eines Raman-Experiments.

4.6 Metallische Nanodrähte

Die Dimension metallischer Nanodrähte (MNWs, metallic nanowires) ist hinsichtlich ihres Durchmessers auf die Nanometer-Skala reduziert. Ihr Durchmesser d beträgt zwischen 25 und etwas über 100 nm. Die Länge L variiert zwischen wenigen und ein paar Dutzend μm . Neben Silbernanodrähten (AgNWs, Ag-nanowires) wurden während der letzten Jahre weitere metallische Nanodrähte synthetisiert und für die Verwendung in transparenten Elektroden diskutiert, darunter Kupfer- [Rat10, Rat11, Wu10b, Zha12], Gold- [Lyo11, San12] und Kupfer/Nickel- [Rat12] Nanodrähte. Silber besitzt mit 61 MSm^{-1} die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle (Kupfer: 58 MSm^{-1} , Gold: 44 MSm^{-1}). Diese Werte zeigen, dass sich CuNWs hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit nur unwesentlich von AgNWs unterscheiden und bei gleicher Dimension eine vergleichbare optoelektrische Güte zu erwarten ist. Allerdings ist Kupfer zum einen weitaus oxidationsanfälliger als Silber und zum anderen weisen transparente Elektroden aus CuNWs eine für Kupfer typische und hier unerwünschte Rotfärbung auf [Guo13]. Aufgrund der höheren kommerziellen Verfügbarkeit und der soeben genannten technischen Gründe kommen im Rahmen dieser Arbeit nur Nanodrähte aus Silber zum Einsatz.

Die am häufigsten angewandte Methode zur Erzeugung von AgNWs ist die Polyol-Methode, eine kolloidchemische Synthese, bei der sich Silber anisotrop auf Initiator-Partikeln abscheidet. Die Pionierarbeiten hierzu leisteten Sun et al. 2002 [Sun02a-c]. Dabei wird ein Silbersalz, meist AgNO_3 , zu Ethylenglykol in Anwesenheit von Polyvinylpyrrolidon (PVP) zugeführt (Abbildung 4.8 a). Das Ethylenglykol wird dabei auf etwa 150°C erhitzt. Beim Erhitzen von Ethylenglykol entsteht Glykoaldehyd, welches als Reduktionsmittel der Ag^+ -Ionen, die sich als Ag-Atome zu Clustern zusammenschließen, fungiert [Skr08, Ye14]. Diese Cluster besitzen eine pentagonale Facette, auf der sich weitere Ag-Atome bevorzugt anlagern (Abbildung 4.8 b-c). Die

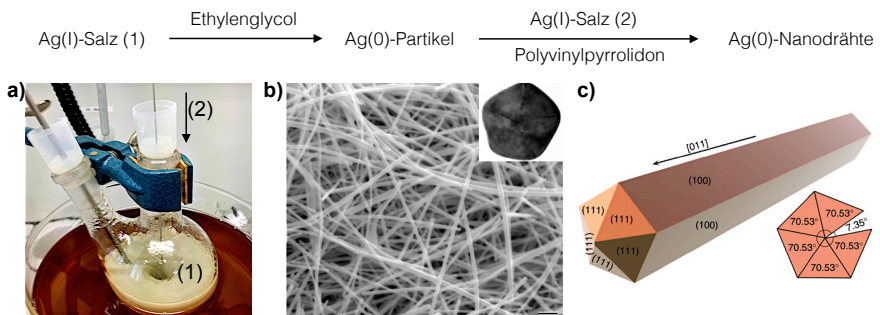


Abbildung 4.8: Die Synthese von AgNWs nach der Polyol-Methode. a) Das Reaktionsgemisch nach der Zugabe des Ag(I)-Salzes (2). b) SEM-Aufnahme von AgNWs. Oben rechts ist die TEM-Aufnahme eines AgNW-Querschnitts abgebildet. c) Schematische Darstellung eines AgNWs mit pentagonalem Querschnitt. b) und c) entnommen aus [Sun11] CC BY-NC-SA 3.0.

se weiteren Ag-Atome werden dem Reaktionsgemisch durch tropfenweises Zugeben von weiterem Silbersalz (Ag(I)-Salz (2) in Abbildung 4.8) zugeführt. Die Anwesenheit von PVP verstärkt dieses eindimensionale Wachstum, da angenommen wird, dass es ein Wachstum in die Breite unterbindet bzw. verlangsamt. Seit der ersten AgNW-Synthese mit der Polyol-Methode wurde dieses Verfahren kontinuierlich weiterentwickelt und mittlerweile existieren Dutzende Varianten aus unterschiedlichen Silbersalzen, Reaktionstemperaturen und PVP-Kettenlängen. Auch andere Initiatorkeime als Ag-Partikel sind einsetzbar. Hierfür wird das Silber(I)-Salz (1) in Abbildung 4.8 beispielsweise durch PtCl_2 [Sun02a], FeCl_3 [Tok12] oder CuCl_2 [Kor08] ersetzt. Die Aufreinigung der AgNWs geschieht durch mehrmaliges Zentrifugieren und Redispersieren in Ethanol oder Isopropanol. Anschließend können die AgNWs für die Beschichtung verwendet werden. Es wurden während der Vorversuche dieser Arbeit AgNWs selbst hergestellt (Abbildung 4.8 a). Allerdings wurde nicht das Aspektverhältnis L/d der AgNWs erreicht, wie es bei kommerziellen Anbietern vorzufinden ist. Deshalb werden im Rahmen dieser Arbeit AgNWs der Firmen Blue Nano Inc. und Nanopyxis Ltd. verwendet.

4.7 Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, carbon nanotubes) bestehen einzig aus dem Element Kohlenstoff und können formal als aufgerollte Graphen-Schichten betrachtet werden. Neben einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs, single-wall carbon nanotubes) existieren auch mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs, multi-wall carbon nanotubes), wobei sich diese Arbeit auf die Verwendung von SWCNTs beschränkt. Dieser Abschnitt beschreibt die metrische Klassifizierung und die physikalischen, insbesondere die optischen Eigenschaften. Anschließend wird die Dispersionstechnologie von Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt. Ausführliche Literatur über Kohlenstoffnanoröhren findet sich in [Dre01, Krü07, Rei04, Rot15, Sai98].

Formaler Ausgangspunkt für die metrische Klassifizierung von Kohlenstoffnanoröhren ist eine Graphenebene, aus der die Kohlenstoffnanoröhren aufgerollt werden. Strukturell lassen sich Kohlenstoffnanoröhren je nach Aufrollvektor \vec{C}_h in drei Kategorien einteilen: Armchair, zigzag und chiral (Abbildung 4.9). Sowohl armchair- als auch zigzag-SWCNTs besitzen ein Symmetrieelement bezüglich ihrer Röhrenachse, weshalb diese beiden Konfigurationen achiral sind. Den dritten Typen stellen die chiralen Kohlenstoffnanoröhren dar. Der Winkel, um den die Kante der Graphenebene beim Aufrollen verdreht ist, beträgt zwischen 0° und 30° .

Es ist ersichtlich, dass sich eine große Anzahl an Möglichkeiten ergibt, wie Kohlenstoffnanoröhren formal aus einer Graphen-Schicht aufgerollt werden können. Für einwandige Kohlenstoffnanoröhren wurde eine Nomenklatur eingeführt, die die Geometrie einer bestimmten Röhre eindeutig beschreibt. In Abbildung 4.9 ist diese Notation exemplarisch an drei verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren dargestellt. Die Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 unterscheiden sich nur in ihrem Vorzeichen und ihr Betrag ist die Gitterkonstante von Graphen (249 pm). Aus dem Deskriptorenpaar (n,m) lassen sich über trigonometrische Beziehungen der Durchmesser d , der chirale Winkel θ_c und weitere Strukturparameter ermitteln [Sai98]. Das Deskriptorenpaar

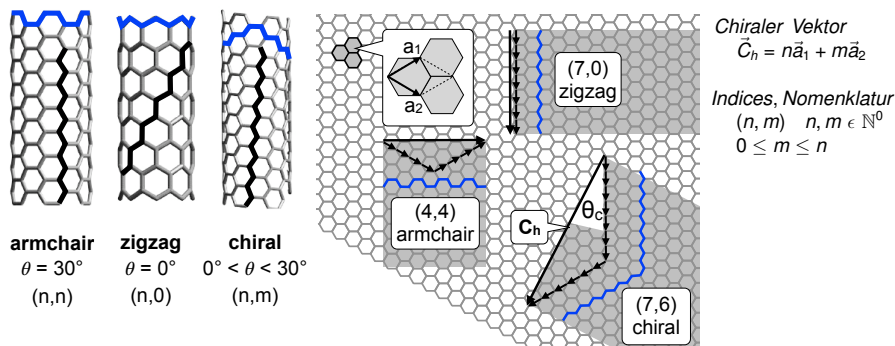


Abbildung 4.9: Geometrien von Kohlenstoffnanoröhren mit armchair-, zigzag- und chiraler Konfiguration. Die Klassifizierung resultiert aus der farblich dargestellten Gürtelkonfiguration der SWCNTs. Der chirale Winkel θ_c ist der Winkel zwischen der Graphen-Ebene und der Röhrenachse. Aufgebaut aus einem aufgerollten Streifen einer Graphen-Schicht kann jede Struktur eindeutig durch die Angabe des Deskriptorenpaars (n,m) benannt werden.

(n,m) wird in der Literatur häufig als Chiralität eines SWCNT bezeichnet und man spricht bei unterschiedlichem (n,m) von SWCNTs mit unterschiedlichen Chiralitäten⁴.

4.7.1 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sind in ihrer elektronischen Struktur begründet. Diese leitet sich von der elektronischen Struktur des Graphens unter Berücksichtigung des Verlusts der y-Dimension ab. Die meist verwendete Beschreibung der elektronischen Struktur liefert ein Ansatz aus der Festkörperphysik, das Tight-Binding-Modell. Da sich die Elektronen nach dem formalen Aufrollen der Graphenebene nur noch entlang der Röhrenachse frei bewegen können, treten wie bei allen niederdimensionalen Elektronengasen entartete Energiezustände auf, was bedeutet, dass die Energie nur diskrete⁵ und keine kontinuierlichen Werte annehmen kann. Eine ausführliche Beschreibung der elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren liefert [Sai98]. An dieser Stelle soll nur eines der Resultate des Tight-Binding-Modells wiedergegeben werden: Die elektronische Struktur besteht aus energetisch niedrigeren Valenzbändern, in dem sich die Elektronen befinden und energetisch höheren Leitungsbändern. Überlappen diese am Fermi-Niveau, bzw. er-

⁴Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass dieser Ausdruck sich von der konventionellen Verwendung des Begriffs in der organischen Chemie unterscheidet. Unter Beibehaltung dieser Konvention wären nicht unterschiedliche (n,m) -Paare chiral zueinander, sondern (n,m) zu (m,n) .

⁵In der Quantenmechanik werden Elektronen als Welle mit der Wellenfunktion Ψ betrachtet (Welle-Teilchen-Dualismus). Der quantenmechanische Zustand wird mit der Schrödingergleichung $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ beschrieben. Der Hamilton-Operator \mathcal{H} ist systemspezifisch und das Lösen der Schrödingergleichung ergibt die Bedingung, dass nur bestimmte Energiewerte E_n erlaubt sind. Hieraus ergeben sich sogenannte Quantenzustände und Quantenzahlen, in diesem Falle n . Für eine detaillierte Beschreibung steht eine Breite von Lehr- und Fachliteratur zur Verfügung [Atk14, Hak04, Hak06, McQ97, Wed12]. Ebenso sei in diesem Zusammenhang auf [Hei01] verwiesen.

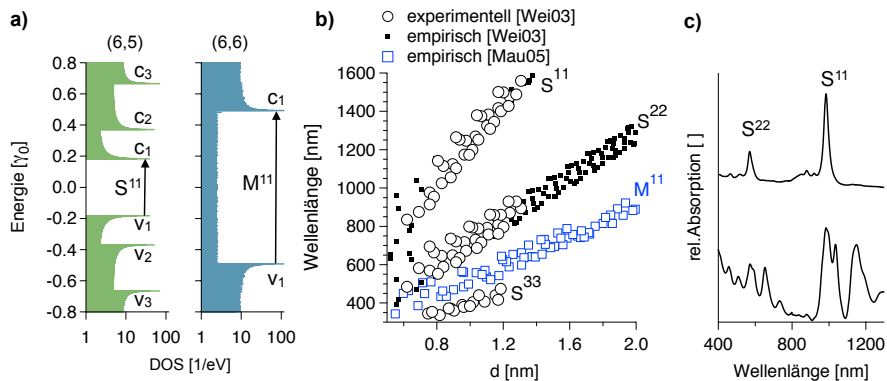


Abbildung 4.10: a) Zustandsdichte eines halbleitenden (6,5)- und eines metallischen (6,6)-SWCNTs. b) Linearisierter Kataura-Plot aus experimentellen Literaturdaten und empirischen Werten. c) Absorptionsspektren einer Dispersion vor (unten) und nach (oben) einer Dichtegradienten-Ultrazentrifugation [Her10].

geben sich am Fermi Niveau erlaubte Zustände, handelt es sich um einen metallischen Leiter. Im Falle der Kohlenstoffnanoröhren ist dies der Fall, wenn $(n-m)/3$ eine ganze Zahl ergibt. Man spricht von metallischen Kohlenstoffnanoröhren (m-SWCNTs). Alle anderen SWCNTs sind halbleitend (s-SWCNTs). Die elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren ist also eine direkte Folge ihrer Metrik. Unmittelbar davon beeinflusst ist auch die Lichtabsorption, wie im Folgenden erklärt wird.

Wird ein Elektron in einem Volumenhalbleiter durch die Absorption eines Lichtquants geeigneter Wellenlänge energetisch angeregt, wird es in ein unbesetztes Leitungsband angehoben. Dadurch bildet sich im Valenzband ein Loch, das als positiv geladenes Teilchen betrachtet werden kann. Das angeregte Elektron und das entstandene Loch bilden einen gebundenen Zustand. Dieser Zustand aus Elektronen-Loch-Paar wird als Exziton bezeichnet. Der Sachverhalt der Elektronenanregung durch Lichtabsorption soll im Folgenden anhand der Zustandsdichte (DOS, density of states) erklärt werden. Die Zustandsdichte ist ein festkörperphysikalischer Begriff, der angibt, wieviele quantenmechanisch erlaubte Zustände sich bei einer bestimmten Energie befinden. Im Falle eines eindimensionalen Elektronengases treten an den Minima und Maxima der Energiebänder sogenannte van Hove-Singularitäten auf (Abbildung 4.10 a) [Kit13]. Die Wellenlänge der Lichtquanten ist um den Faktor 400 bis 1600 größer als der SWCNT-Durchmesser. Als Auswahlregel gilt dann, dass ein Übergang nur von einem Valenzband v in ein Leitungsband c mit gleichem Index verläuft (v_i nach c_i), also beispielsweise vom obersten/zweitobersten Valenzband in das unterste/zweitunterste Leitungsband. Für halbleitende Kohlenstoffnanoröhren werden diese Übergänge als S^{11}/S^{22} - und für metallische Kohlenstoffnanoröhren als M^{11} - Übergänge usw. bezeichnet. Ein wesentliches Charakteristikum nanostrukturierter Materialien ist eine größere Bandlücke im Vergleich zum Makrokristall. Dies

liegt an der eingeschränkten Bewegungsfreiheit des Elektronengases (quantum confinement). Für eine Einschränkung der Bewegungsfreiheit im Nanometerbereich, wie im Falle einwandiger Kohlenstoffnanoröhren, verhält sich der energetische Betrag der Bandlücke umgekehrt proportional zum Durchmesser. Dieser Zusammenhang wird üblicherweise in einem sogenannten Kataura-Plot dargestellt (Abbildung 4.10 b) [Kat99]. Durch die Beziehung $\Delta E = hc/\lambda$ ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Wellenlänge und dem SWCNT-Durchmesser⁶. Die Daten entstammen [Mau05, Wei03]. Sie sind dort experimentell und darauf aufbauend empirisch ermittelt.

Die Absorptionsspektroskopie liefert eine Aussage über die Reinheit einer SWCNT-Dispersion. Abbildung 4.10 c zeigt dies am Beispiel einer Dispersion, die mit (6,5)-SWCNTs angereichert ist (oberes Spektrum). Befinden sich eine Reihe von SWCNTs mit unterschiedlichem (n,m) in der Dispersion, zeigt das Spektrum deutlich mehr Signale auf (unteres Spektrum). Häufig sind mehrere Signale zu einem breiteren überlagert.

Es ist ersichtlich, dass mit der Absorptionsspektroskopie alleine nicht der Durchmesser der SWCNTs ermittelt werden kann. Ebenso kann nicht eindeutig geklärt werden, ob es sich bei den Signalen um M- oder S-Übergänge handelt. Ein Blick auf das Kataura-Diagramm zeigt, dass es sich im gleichen Wellenlängenbereich entweder um S^{22} -Übergänge dünnerer SWCNTs oder um M^{11} -Übergänge dickerer SWCNTs handeln kann. Die Frage, ob es sich bei der Probe um metallische oder halbleitende SWCNTs handelt, kann durch die Kombination mit einer weiteren Spektroskopiart, der Raman-Spektroskopie, geklärt werden.

Wie in Abschnitt 4.5 dargestellt, handelt es sich bei der Raman-Spektroskopie um eine Spektroskopiart, mit der Schwingungen untersucht werden können. Bei Anregung mit einem Laser geeigneter Wellenlänge im resonanten Bereich beginnen alle Atome phasengleich radial zu schwingen (Abbildung 4.11 a). Da sich bei dieser Schwingung der Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhren periodisch leicht ausdehnt und wieder verkleinert, gleich einem harmonisch oszillierenden Zylinder, spricht man vom sogenannten Radial Breathing Mode (RBM). Die Lage der RBM-Bande im Raman-Spektrum ist unabhängig von der Aufrollrichtung des SWCNTs, sondern hängt von dessen Durchmesser d ab. Die RBMs treten im Bereich von 150-350 cm^{-1} auf (Abbildung 4.11 b). Es wurde empirisch ein invers proportionaler Zusammenhang zwischen der Wellenzahl $\tilde{\omega}$ des RBMs und dem Durchmesser d gefunden [Gra07, Mau05, Tho05]:

$$\tilde{\omega}_{RBM} = \frac{c_1}{(d[nm])^n} + c_2 \quad (4.8)$$

Maultzsch et al. führten umfassende Studien zum RBM einwandiger Kohlenstoffnanoröhren durch und bestimmten die Parameter zu $c_1 = 216 \text{ cm}^{-1}$, $c_2 = 18 \text{ cm}^{-1}$, $n = 1$ [Mau05]. Liegen die SWCNTs als Bündel vor, ändern sich die Parameter zu $c_1 = 258 \text{ cm}^{-1}$, $c_2 = 12.5 \text{ cm}^{-1}$, $n = 0.93$ [Kae06, Rei03].

⁶Eine genauere Auseinandersetzung mit dem Kataura-Plot zeigt, dass dieser eine Feinstruktur aufweist. An dieser Stelle wird auf diese genauere Beschreibung verzichtet und auf [Mau05] verwiesen.

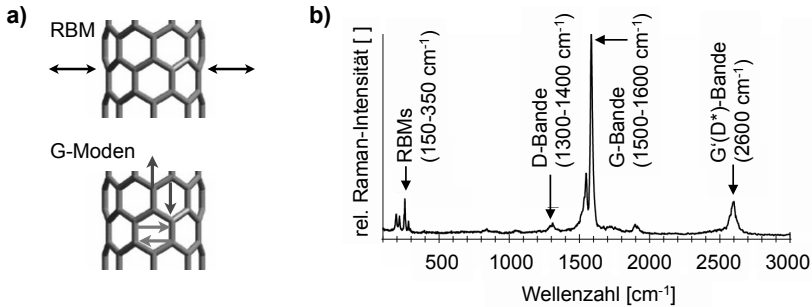


Abbildung 4.11: a) Die beiden wichtigsten Raman-aktiven Schwingungsmoden für SW-CNTs: Der Radial Breathing Mode (RBM) und die Tangentialmoden (G-Moden). b) Raman-Spektrum von SWCNTs (HiPCO) bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm, gezeichnet nach [Gra07].

Die Tangentialmoden oder Hochenergie-Moden (HEMs) befinden sich im Bereich der sogenannten G-Mode des Graphens ($\tilde{\omega} = 1575 \text{ cm}^{-1}$) und resultieren aus den Gitterschwingungen (Abbildung 4.11 a). Die Lage der G-Mode ist im Vergleich zum RBM vom Durchmesser unabhängig. Die einzelnen Signale der G-Mode sind häufig überlagert und liefern nicht immer separate Signale. Die dritte wichtige Bande im Raman-Spektrum von Kohlenstoffnanoröhren ist die sogenannte D-Bande ($\tilde{\omega} = 1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$). Sie resultiert aus Defektstellen im Graphengitter. Die D-Bande liefert Aussagen über die Abweichungen von der sp^2 -Hybridisierung, beispielsweise durch gewollte oder ungewollte kovalente Funktionalisierung. Das Intensitätsverhältnis aus D/G ist ein Hinweis auf die Defektdichte in den Kohlenstoffnanoröhren. Proben mit hoher Defektdichte weisen ein hohes D/G-Verhältnis auf.

4.7.2 Kolloidale Systeme aus Kohlenstoffnanoröhren

Um die SWCNTs aus dem Rohmaterial⁷ für die spätere Beschichtung applizierbar zu machen, müssen SWCNT-Dispersionen hergestellt werden. Allerdings sind SWCNTs nur unter der Anwendung von äußerer Energie und meist unter Anwesenheit stabilisierender Agenzien dispergierbar. Grund für die Notwendigkeit von Stabilisatoren sind die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den SWCNTs (π -stacking) und die damit verbundene Bündelbildung. In polaren Flüssigkeiten wie Wasser oder Ethanol kommt hinzu, dass SWCNTs eine hydrophobe Oberfläche haben und somit keine stabilisierende Wechselwirkung mit den Lösemittelmolekülen ausbilden kön-

⁷Zur Erzeugung des SWCNT-Rohmaterials existierten verschiedene Möglichkeiten wie CVD-Methoden mit Metallpartikeln als Katalysatoren. Bekannte Verfahren sind das HiPCO- (high-pressure carbon monoxide) Verfahren mit Kohlenstoffmonoxid als Synthesegas und Eisen-Partikeln als Katalysatoren sowie der CoMoCat- (cobalt/molybdenum catalysis) Prozess, bei dem Kobalt/Molybdän-Partikel als Katalysatoren verwendet werden. Neben diesen CVD-Verfahren sind die Lichtbogenladung und die Laserablation gängige Verfahren zur Herstellung von SWCNTs. Bei allen Methoden liegt das Rohmaterial als schwarzer Syntheseruß vor. Eine Übersicht über die SWCNT-Synthese findet sich in [Krü07].

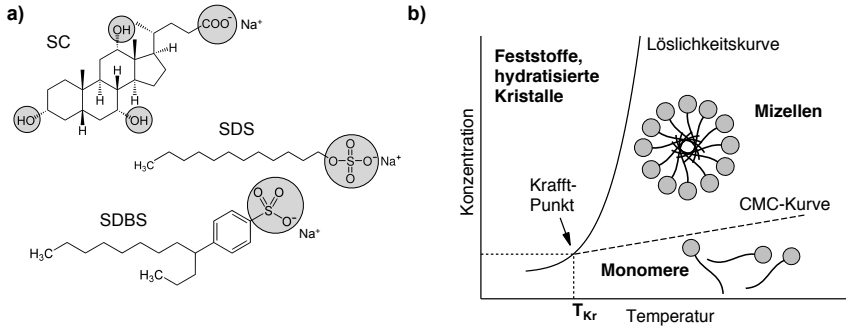


Abbildung 4.12: a) Häufig verwendete Tenside zur Stabilisierung von Kohlenstoffnanoröhren in wässriger Dispersion: Natriumcholat (SC), Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS). Die beiden letzteren bestehen meist aus einem Isomergemisch hinsichtlich des organischen Rests. b) Dreiphasendiagramm der Mizellenbildung, gezeichnet nach [Eva99].

nen. Um wässrige SWCNT-Dispersionen herzustellen, benötigt man dementsprechend Stabilisatoren, die sowohl eine Affinität mit der Oberfläche der SWCNTs als auch mit dem Lösemittel aufweisen. Im Laufe der letzten zehn Jahre wurde eine Vielzahl an Stabilisatoren hinsichtlich der Dispergierbarkeit von SWCNTs untersucht. Dabei handelt es sich um DNA-Stränge [Arn05, Her09], organische Polymere mit hydrophilen funktionellen Seitengruppen [Ran12] und Tenside [Arn06, Arn08, Dan09]. Hinsichtlich der industriellen Skalierbarkeit der Dispersionen eignen sich Tenside am besten, weshalb in dieser Arbeit ausschließlich tensidische Stabilisatoren verwendet werden. Im Folgenden wird die Dispergiertechnik von SWCNTs mittels Ultraschallbehandlung unter Anwesenheit von Tensiden vorgestellt.

Tenside weisen in ihrer Molekülstruktur sowohl hydrophile als auch hydrophobe Teile auf, weshalb sie auch als Amphiphile bezeichnet werden. Um SWCNTs mit ihrer hydrophoben Oberfläche in hydrophiler Umgebung, meistens in Wasser, zu stabilisieren, wechselwirken die hydrophoben unpolaren Teile des Tensids mit der SWCNT-Oberfläche während die polaren funktionellen Gruppen affin zu den Wassermolekülen sind. Abbildung 4.12 a zeigt die chemische Struktur häufig verwendeter Tenside zur Stabilisation von SWCNTs in Wasser. Die hydrophilen Gruppen sind hervorgehoben. Der Stabilisierung von SWCNTs durch Tenside liegt die Selbstorganisation der Tenside zu größeren Strukturen zugrunde. Die einfachste und meist erforschte Überstruktur sind sphärische Mizellen, die beispielsweise von den Tensiden SDS und SDBS gebildet werden. Zu einer Mizellenbildung kommt es erst ab einer bestimmten Tensidkonzentration unterhalb derer die Tenside als Monomere vorliegen. Bei einer geringen Tensidkonzentration wirken die Monomere der repulsiven Abstoßung entgegen, indem sie die Kontaktzone zum Wasser minimieren. Die hydrophoben Teile sind aus der Wasseroberfläche heraus gerichtet und bilden den sogenannten Gibbs-Film. Wird die Konzentration der Tenside weiter erhöht bis der

Gibbs-Film gesättigt ist, schließen sich die Tenside zu thermodynamisch günstigen Mizellen zusammen. Im Falle von SDS oder SDBS sind die Mizellen sphärisch und die hydrophilen Kopfgruppen nach außen gerichtet (Abbildung 4.12 b). Die Mizellen haben eine einheitliche Größe und weitere Zugabe von Tensiden führt nicht zu einer Vergrößerung der Mizellen, sondern zur einer höheren Anzahl [Eva99]. Die Tensidkonzentration, ab der es zur Mizellenbildung kommt wird als kritische Mizellenkonzentration (CMC, critical micelle concentration) bezeichnet. Ihr Wert ist abhängig von der Art des Tensids und der Temperatur. In Abbildung 4.12 b ist das Dreiphasendiagramm der Mizellenbildung dargestellt. Unterhalb der sogenannten Krafft-Temperatur T_{Kr} bilden sich keine freien Mizellen, sondern hydratisierte Tensidkristalle, die aus der Lösung ausfallen. Bei Raumtemperatur wurde mit verschiedenen Analysemethoden eine kritische Mizellenkonzentration von 0.20 - 0.23 w% (SDS, aq.) und 0.05 - 0.06 w% (SDBS, aq.) ermittelt [Yu12]. In der Regel wird bei der Dispergierung von Kohlenstoffnanoröhren ein vielfaches der kritischen Mizellenkonzentration angewandt [Arn06, Arn08]. Da in dieser Arbeit Netzwerke aus SWCNTs gebildet werden und Tenside für die elektrische Leitfähigkeit störend sind, wird die Tensidkonzentration geringer gehalten als in den meisten Arbeiten. Aufgrund der geringeren kritischen Mizellenkonzentration von SDBS wird ausschließlich dieses Tensid eingesetzt.

Die eigentliche Dispergierung der SWCNTs geschieht durch Ultraschall-Behandlung. Dabei wird das SWCNT-Rohmaterial in die zuvor hergestellte Tensidlösung gegeben. Anschließend wird ein Ultraschallstab eingetaucht. Die Beschallungszeit kann zwischen wenigen Minuten und einigen Stunden variieren. Durch die erzeugte Kavitation brechen die SWCNT-Bündel in kleinere Aggregate und einzelne SWCNTs auf, deren hydrophobe Oberfläche durch die Tenside in Wasser stabilisiert wird. Mit zunehmender Beschallungszeit t werden die SWCNT-Bündel kleiner bis hin zum Vorliegen einzelner SWCNTs. Allerdings werden die SWCNTs durch die Kavitation gekürzt [Hen07, Liu08, Luc09]. Die Längenreduktion folgt einem Skalierungsgesetz der Form $L \propto t^m$, wobei m Werte zwischen 0.2 und 0.5 annimmt [Pag12].

Abhängig von der angestrebten Reinheit der SWCNT-Dispersion wird diese im Anschluss durch einfache Zentrifugation, Dichtegradienten-Ultrazentrifugation [Arn05, Arn08], Filtration, Chromatographie oder einer Kombination dieser Methoden aufgereinigt. Da in dieser Arbeit ein wesentlicher Aspekt auf der Skalierbarkeit der Prozesse liegt, wird zum Großteil einfache Zentrifugation mit anschließender Filtration angewandt.

5 Konzeptionierung der Experimente zur Umsetzung der Ziele

Das eingangs definierte Ziel dieser Arbeit, die Erzeugung und Beschreibung von AgNW- und AgNW/SWCNT-Hybridschichten für die Verwendung in Displays, wird in drei Teilzielen realisiert:

- (1) Die Beschreibung der AgNWs und der SWCNTs einschließlich der Dispersionen.
- (2) Die Erzeugung und Charakterisierung der ultra-transparenten Elektroden.
- (3) Die Analyse des Beschichtungsprozesses hinsichtlich der Skalierbarkeit.

Jedem dieser Teilziele ist jeweils eines der drei folgenden experimentellen Kapitel gewidmet, wobei dem wissenschaftlichen Kern dieser Arbeit die Erzeugung und Charakterisierung der ultra-transparenten Elektroden auf Basis von AgNW- bzw. AgNW/SWCNT- Schichten entspricht (Kapitel 7).

Insbesondere für perkolierende Systeme mit Belegungsdichten nahe der Perkolationschwelle ist eine genaue Kenntnis über die zur Beschichtung verwendeten Dispersionen unerlässlich, da sich zeigen wird, dass eine Reihe von Materialkenngrößen einen entscheidenden Einfluss auf die optoelektrische Güte der transparenten Schicht haben. Die AgNW-Dispersionen sind ein weniger komplexes System als die SWCNT-Dispersionen. Wie in Abschnitt 4.6 dargestellt, werden AgNWs kolloidchemisch erzeugt und anschließend durch mehrmalige Zentrifugation von Syntheseresten befreit. Die Charakterisierung der AgNWs beschränkt sich daher auf die Ermittlung der mittleren Länge und des mittleren Durchmessers durch mikroskopische Methoden. Im Falle der SWCNT-Dispersionen sind eine Reihe weiterer Einflussgrößen ausschlaggebend. Zunächst handelt es sich bei SWCNTs um ein Gemisch aus halbleitenden und metallischen Partikeln. Für die Verwendung in transparenten Elektroden ist ein hoher metallischer Anteil erstrebenswert. Das Vorliegen metallischer SWCNTs wird durch Absorptions- und Raman-Spektroskopie bestimmt und die Ergebnisse mit Literaturwerten verglichen. Als weitere Einflussgröße wird die SWCNT-Länge vermutet. Daher werden auch die SWCNTs mittels mikroskopischer Methoden vermessen.

Die SWCNTs treten im Rohmaterial als Agglomerate auf. Um möglichst individuell dispergierte SWCNTs zu erhalten, müssen diese Agglomerate durch Ultraschallbehandlung in einer wässrigen Tensidlösung aufgebrochen werden (vgl. Abschnitt 4.7.2). Da sich die Anwesenheit des Tensids auf der späteren Schicht negativ auf die Leitfähigkeit auswirken kann, wird aufgrund seiner verhältnismäßig geringen kritischen Mizellenkonzentration ausschließlich SDBS verwendet. Die Effizienz der Dispergierung mit Ultraschall wird durch Absorptionsspektroskopie ermittelt. Bei der Dispergierung mit Ultraschall und anschließender Zentrifugation verbleibt ein Großteil der SWCNTs als Agglomerate im Rückstand. Daher wird hinsichtlich der Skalierbarkeit evaluiert, ob eine erneute Beschallung des verbliebenen nicht-dispergierten Rohmaterials zweckmäßig ist. Mit zunehmender Beschallungsdauer

Tabelle 5.1: Konzeptionierung der Experimente für die Charakterisierung der AgNWs sowie für die Herstellung und Charakterisierung der SWCNT-Dispersionen.

Ziel	Methode	Analyse und Interpretation	Abschnitt
Feststellen der AgNW-Dimensionen L und d	Laser-Scanning-Mikroskopie (L), Rasterkraftmikroskopie (d)	Längenverteilungshistogramm	6.1
Erzeugung der SWCNT-Dispersionen aus unterschiedlichen Rohmaterialien	Ultraschall-Dispergierung von SWCNT-Rohmaterialien mit unterschiedlichem metallischen Anteil sowie unterschiedlichen SWCNT-Längen	Absorptionsspektroskopie Raman-Spektroskopie Rasterkraftmikroskopie	6.2.1 6.2.2
Erhöhung des Dispergierumsatzes bei gleichzeitiger Erhaltung der SWCNT-Länge	Rückgewinnung der abzentrifugierten SWCNT-Agglomerate und erneute Beschallung	Absorptionsspektroskopie Rasterkraftmikroskopie	6.2.3

werden zwar mehr SWCNTs dispergiert, aber gleichzeitig auch gekürzt [Liu08]. Es wird vermutet, dass ein mehrmaliges Wiederholen der Schritte Dispergieren und Zentrifugieren des Rückstands der vorherigen Zentrifugation mit einer kurzen anstelle einer einmaligen langen Beschallungszeit eine Kürzung der SWCNTs durch Kavitation verhindert. In Tabelle 5.1 sind die soeben beschriebenen Experimente zusammengefasst.

Tabelle 5.2 fasst die Vorgehensweise bei der Erzeugung und Charakterisierung der angestrebten AgNW- und AgNW/SWCNT-Schichten zusammen. Zunächst werden reine AgNW-Schichten untersucht. Hierfür werden AgNWs mit unterschiedlichem Durchmesser d verwendet. Das Streuverhalten der Schicht ist abhängig von d und von der Belegungsdichte (und somit von der Transparenz). Eine Korrelation des Haze-Werts H mit der Transparenz T liefert für eine Schicht aus AgNWs eines Durchmessers d diejenige Transparenz, die nicht unterschritten werden darf, damit sich die Trübung in einem akzeptablen Bereich befindet. Auf Basis dieser Ergebnisse wird das in der Literatur angegebene Anforderungsprofil $T > 90\%$, $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ [De10, De11, Mut13] um den Haze-Wert erweitert. Da bisher kaum Daten über die optoelektrische Güte von AgNW-Schichten im ultra-transparenten Bereich vorliegen, wird zunächst dieser Bereich für reine AgNW-Schichten untersucht. Dabei werden einige Hundert $T(R_s)$ -Datenpunkte, von denen jeweils einer einer AgNW-Schicht entspricht, erfasst. Auf diese Weise ist eine weitaus genauere Beschreibung der Begebenheiten für die elektrische Perkolation möglich. Bisherige Ansätze zur Beschreibung der optoelektrischen Güte $T(R_s)$ werden mit den in dieser Arbeit erhobenen Daten verglichen, erweitert und neu interpretiert.

Neben den Dimensionen der AgNWs haben die einzelnen Kontaktwiderstände $R_{\text{Ag/Ag}}$ zwischen den AgNWs einen Einfluss auf den Gesamt-Schichtwiderstand. Daher ist es erstrebenswert, $R_{\text{Ag/Ag}}$ zu verringern. Der Einfluss einer Temperaturbehandlung wird systematisch untersucht. Es wird für die jeweiligen AgNW-Durchmesser die optimale Sintertemperatur ermittelt. Da angenommen wird, dass durch Sintern die

Tabelle 5.2: Konzeptionierung der Experimente für die Untersuchung der elektrischen Perkolation in ultra-transparenten AgNW- und AgNW/SWCNT Netzwerken.

Ziel	Methode	Analyse und Interpretation	Abschnitt
Feststellen der erlaubten Transparenz unter Berücksichtigung der Trübung	Bestimmung des Haze-Werts in Abhängigkeit von der Transparenz und vom Durchmesser der AgNWs	Festlegung der industriell akzeptablen Transparenzwerte unter Berücksichtigung der Trübung	7.2.1
Erzeugung ultra-transparenter Elektroden auf Basis perkolierender AgNWs und Feststellung des Einflusses der AgNW-Dimensionen	Beschichtung von Glas-Substraten mit AgNWs unterschiedlicher Dimension durch das Tauchziehverfahren; anschließend Messung der Transparenz und des Schichtwiderstands	Transmissionsspektroskopie, Zwei- und Vierleitermessung, $T(R_s)$ -Kurven, Vergleich der Ergebnisse mit der elektrischen Perkolationstheorie für stäbchenförmige Leiter	7.2.2
Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit der AgNW-Schichten	Stufenweise Erwärmung der AgNW-Schichten und Ermittlung des Schichtwiderstands nach Behandlung mit der jeweiligen Temperatur	Rasterkraftmikroskopische Untersuchung zur Verifizierung einer vergrößerten Kontaktfläche zwischen den AgNWs nach der Temperaturbehandlung	7.2.3
Feststellung einer Vorzugsrichtung der AgNWs und deren Auswirkung auf die elektrische Leitfähigkeit	Beschichtung von Glas-Substraten mit AgNWs durch das Tauchziehverfahren; anschließend Messung des Schichtwiderstands parallel und orthogonal zur Ziehrichtung	Verhältnis aus den beiden ermittelten Schichtwiderständen, Bestimmung der Ausrichtung durch Rasterkraftmikroskopie, Simulation der anisotropen Perkolation und Vergleich mit den Experimenten	7.2.4
Steigerung der optoelektrischen Güte durch co-perkolierende SWCNTs	Beschichtung der AgNW-Schichten mit SWCNTs in einem zweiten Tauchziehprozess	Vergleich der optoelektrischen Güte der AgNW/SWCNT-Hybridschichten mit derer reiner AgNW-Schichten, Visualisierung der Co-Perkolation durch Rasterkraftmikroskopie, Vergleich der unterschiedlichen AgNW/SWCNT-Kombinationen hinsichtlich der Stärke des Synergieeffekts	7.3
Festlegung der Materialien und Materialkombinationen für die skalierte Tauchziehbeschichtung auf Smartphone-Deckgläser	Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Abschnitten 7.2 und 7.3	Evaluierung der unterschiedlichen transparenten Elektroden hinsichtlich der Erfüllung des in Abschnitt 7.2.1 festgelegten Anforderungsprofils	7.4

AgNWs ineinander einsinken und sich hierdurch die Kontaktfläche erhöht, werden zur Validierung dieser Annahme SFM-Aufnahmen durchgeführt. Ein experimentell bisher kaum untersuchtes Phänomen ist die anisotrope elektrische Perkolation aufgrund einer Vorzugsrichtung der AgNWs. Zu dieser kann es kommen,

da beim Tauchziehen die Strömung am Meniskus in Ziehrichtung verläuft und die AgNWs sich aufgrund der geringen Nassfilmhöhe von wenigen μm und der damit verbundenen eingeschränkten Diffusionsfreiheit entlang der Ziehrichtung ausrichten. Bekannt ist dies aus den Lebenswissenschaften unter dem Begriff "Chromosome Combing" [Ben94]. Hierbei wird chromosomale DNA auf einem Substrat mit dem Tauchziehverfahren in Ziehrichtung ausgerichtet, also "aufgekämmt". Um festzustellen, ob im Falle der abgeschiedenen AgNWs in ähnlicher Weise eine Vorzugsrichtung resultiert, werden SFM-Aufnahmen zum Feststellen der Winkelverteilung relativ zur Ziehrichtung aufgenommen und ausgewertet. Der Einfluss dieser Ausrichtung wird durch den Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit entlang der Ziehrichtung mit derer orthogonal zur Ziehrichtung evaluiert. Zusätzlich werden Simulationen durchgeführt, um den Einfluss der Vorzugsorientierung auf die Perkulationswahrscheinlichkeit festzustellen.

Nachdem die reinen AgNW-Schichten hinsichtlich der Einflussfaktoren zum Optimieren der optoelektrischen Güte hinreichend untersucht wurden, erfolgt schließlich der Einbau von SWCNTs in die AgNW-Netzwerke. Hierfür wird ebenfalls das Tauchziehverfahren angewandt, da im Sprühverfahren deutlich mehr Dispersionsmenge verbraucht wird und beim Spiralrakeln die AgNW-Schicht aufgrund der geringen Adhäsion auf dem Substrat zerstört wird. Eine Reihe der zuvor erzeugten AgNW-Schichten mit einer Transparenz zwischen 95 und nahezu 100 % werden mit den SWCNT-Dispersionen beschichtet. Anschließend wird die optoelektrische Güte der AgNW/SWCNT-Hybridschichten mit derer reiner AgNW-Schichten verglichen. Ziel ist es hierbei, den Schichtwiderstand weiter zu reduzieren, ohne weitere AgNWs einzubauen. Auf diese Weise wird der Haze-Wert niedrig gehalten, da SWCNTs im Gegensatz zu AgNWs keine merkliche Trübung der Schicht hervorrufen.

Neben diesem technischen Ziel werden die AgNW/SWCNT-Schichten als Modellsystem zur Beschreibung und Prägung des Begriffs der *elektrischen Co-Perkolation* herangezogen. Dabei werden die Perkolationsexponenten der Hybridschichten mit denen der AgNW-Schichten verglichen und die Gültigkeit des Perkulationsskalierungsgesetzes unter Einbezug jüngerer Monte-Carlo-Simulationen aus der Literatur evaluiert. Da im Rahmen dieser Arbeit AgNWs mit unterschiedlichen Dimensionen und SWCNTs aus unterschiedlichen Rohmaterialien sowie unterschiedlicher Aufreinigung verwendet werden, ist davon auszugehen, dass sich Unterschiede in der Ausprägung des Synergieeffekts ergeben. Daher werden verschiedene AgNW/SWCNT-Kombinationen untersucht.

Nachdem die prinzipielle Eignung der AgNW- und AgNW/SWCNT-Schichten als transparente Elektroden in Touchpanels untersucht wurde, soll das Tauchziehverfahren hinsichtlich seiner industriellen Eignung analysiert werden (Tabelle 5.3). Daher werden in Kapitel 8 die Prozesse auf Smartphone-Deckgläser skaliert und genauer betrachtet. Ein wesentliches Kriterium ist dabei die Benetzbarkeit der Substrate. Um eine bessere Benetzbarkeit zu realisieren, wird die Oberflächenrauheit durch Flammbeschichtung erhöht. Dadurch wird die Schicht hydrophiler.

Das in Abschnitt 4.1 vorgestellte Prinzip des Tauchziehverfahrens soll hinsichtlich seiner Einflussgrößen, insbesondere der Ziehgeschwindigkeit, auf den Beschichtungsprozess untersucht werden. Es wird angenommen, dass sich dem Landau-Levich-

Tabelle 5.3: Konzeptionierung der Experimente für die Untersuchung des Tauchziehverfahrens, die Skalierung auf Smartphone-Deckgläser sowie für die Beschichtung von PET-Folien.

Ziel	Methodik	Analyse und Interpretation	Abschnitt
Homogene Benetzbarkeit der Smartphone-Deckgläser	Beschichtung unbehandelter Smartphone-Deckgläser mit dem Tauchziehverfahren; bei unzureichender Homogenität der AgNW-Schicht: Verbesserung der Benetzbarkeit durch Flammbeschichtung	Messung des Schichtwiderstands, Messung des Kontaktwinkels, Rasterkraftmikroskopie zur Analyse der Oberflächenrauheit, Laser-Scanning-Mikroskopie zur Visualisierung der Schichthomogenität	8.1
Untersuchung des Einflusses der Ziehgeschwindigkeit auf die Belegungsdichte und die Homogenität der resultierenden AgNW-Schichten	Beschichtung von Glassubstraten und Smartphone-Deckgläsern bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten	Korrelation der Ziehgeschwindigkeit mit der resultierenden Belegungsdichte; Vergleich mit der Landau-Levich-Beziehung; Messung des Schichtwiderstands und der Transparenz an verschiedenen Stellen entlang der vertikalen Lage zur Ziehrichtung	8.2
Homogene Beschichtung von PET-Folien	Erhöhung der Benetzbarkeit durch Plasma-Aktivierung und anschließende Beschichtung mit dem Tauchziehverfahren	Vergleich der Schichthomogenität von AgNW-Netzwerken auf den Folien ohne und mit vorheriger Plasma-Aktivierung durch Messung des Schichtwiderstands und mikroskopische Untersuchungen	8.3
Konzeptionierung einer Produktionszelle anhand der gewonnenen Erkenntnisse	Zusammenfassende Evaluierung der Ergebnisse	Berechnung der theoretischen Stückzahlen (beschichtete Smartphone-Deckgläser) und der Materialreichweite für transparente Elektroden auf Basis von AgNWs	8.4

Gesetz entsprechend die Transparenz durch die Wahl der Ziehgeschwindigkeit einstellen lässt. Für die Bestätigung dieser Annahme werden Beschichtungsreihen mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten durchgeführt und mit den aus der Landau-Levich-Beziehung erwarteten Ergebnissen verglichen. Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung der Transparenz ist die Variation der AgNW-Konzentration in der Dispersion. Durch sukzessives Verdünnen der Dispersion werden die AgNW-Schichten zunehmend transparenter.

Wie eingangs dargestellt ist es ein wesentliches Bestreben der Displayindustrie, mechanisch flexible Displays zu realisieren. Neben den im Vergleich zu ITO geringeren Herstellungskosten ist dieser angestrebte Produktvorteil ein entscheidender Grund für die Substitution von ITO durch AgNWs. In der Literatur ist die Biegsamkeit von

AgNW-Netzwerken bereits mehrfach beschrieben [Guo15, Liu11b, Nam14]. Als Substrate eignen sich PET-Folien. Verglichen mit Glasobjektträgern sind unbehandelte PET-Folien weitaus weniger hydrophil, was zur Folge hat, dass unter Umständen die Benetzbarkeit nicht ausreichend ist, um einen homogenen Nassfilm erzeugen zu können. Da PET-Folien hitzeempfindlich sind, eignet sich die Flammbeschichtung nicht zur Erhöhung der Hydrophilie. Bei Raumtemperatur können die PET-Folien durch Aktivierung mit Sauerstoff-Plasma für das Tauchziehverfahren vorbehandelt werden (vgl. Abschnitt 4.2). Sowohl unbehandelte als auch Plasma-aktivierte PET-Folien werden mit dem Tauchziehverfahren beschichtet. Die Schichthomogenität wird durch lokale Messung des Schichtwiderstands und durch Laser-Scanning-Mikroskopie festgestellt. Die Ergebnisse für unbehandelte und Plasma-aktivierte Substrate werden anschließend miteinander verglichen.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden abschließend auf die Konzeptionierung einer Produktionszelle angewandt. Neben der prinzipiellen Realisierbarkeit wird dabei auch die Prozessüberwachung berücksichtigt. Die erhaltenen Erkenntnisse sollen Aufschluss über die Materialreichweite und die realisierbaren Stückzahlen am Beispiel von Smartphone-Deckgläsern geben.

6 Charakterisierung der verwendeten Materialien und Erzeugung der Dispersionen

In diesem ersten Kapitel zur Umsetzung des vorgestellten Konzepts werden die zur Erzeugung der transparenten Elektroden benötigten Materialien vorgestellt und charakterisiert. Die Beschichtungsverfahren der folgenden Kapitel erfolgen durch Nassbeschichtungen mit diesen kolloidalen Dispersionen und anschließender Trocknung des Dispergiermediums. Die Charakterisierung der AgNWs beschränkt sich auf die Bestimmung der Länge und des Durchmessers. Wenngleich sich diese Arbeit mit AgNW-Schichten und mit AgNW/SWCNT-Schichten, aber nicht mit reinen SWCNT-Schichten beschäftigt, besteht dieses Kapitel zum Großteil aus der Charakterisierung der SWCNTs. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass SWCNT-Dispersionen wesentlich komplexer sind als AgNW-Dispersionen und die Charakterisierung einer ausführlicheren Diskussion bedarf.

6.1 Vermessung der Silbernanodrähte

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Vermessung der AgNWs vorgestellt. Die extern bezogenen ethanolischen AgNW-Dispersionen sind nach Herstellerangaben von Rückständen aus der Synthese (Polyvinylpyrrolidon und Katalysatoren) befreit. Die AgNW-Dispersionen wurden daher für die weitere Verarbeitung lediglich verdünnt. Bei der Feststellung von Körnern auf der späteren Schicht wurden die AgNW-Dispersionen gesiebt. Dies geschah in einer Siebkolonne aus drei Sieben mit einer Maschenweite von 250, 100 und 50 μm . Wichtig für die spätere Interpretation der Ergebnisse ist die Kenntnis der Länge und des Durchmessers der AgNWs. Daher wurden AgNW-Schichten mit geringer Belegungsdichte erzeugt und mittels Rasterkraft- und Laser-Scanning-Mikroskopie untersucht.

Die AgNWs stammen von den Firmen Blue Nano Inc. (Blue Nano SLW-35 und Blue Nano SLW-90) sowie Nanopyxis Ltd. Zwar liegen teilweise Herstellerangaben über Länge L und Durchmesser d vor, allerdings nicht über deren Verteilung. Zudem ist es möglich, dass die Dimensionen der AgNWs von Charge zu Charge unterschiedlich sind. Da in den folgenden Kapiteln Schichten mit einer Transparenz von über 95 %, teilweise von über 99 %, untersucht werden sowie verschiedene Größen wie Belegungsdichte, Kontaktwiderstand und Haze-Wert vom Durchmesser der AgNWs beeinflusst werden, ist eine genaue Kenntnis der Dimensionen für spätere Interpretationen unerlässlich. Um die AgNWs möglichst isoliert voneinander zu betrachten, muss die Belegungsdichte gering sein. Zur Bestimmung der AgNW-Länge eignet sich die konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie. Die beiden dünneren AgNWs (Blue Nano SLW-35 und Nanopyxis) erfordern die Verwendung eines Objektivs mit einer 150-fachen Vergrößerung. Die dickeren Blue Nano SLW-90-AgNWs können bereits mit einer 50-fachen Vergrößerung gut abgebildet werden. Abbildung 6.1 a zeigt exemplarisch eine LSM-Aufnahme, die zur Längenbestimmung verwendet wurde. Es ist

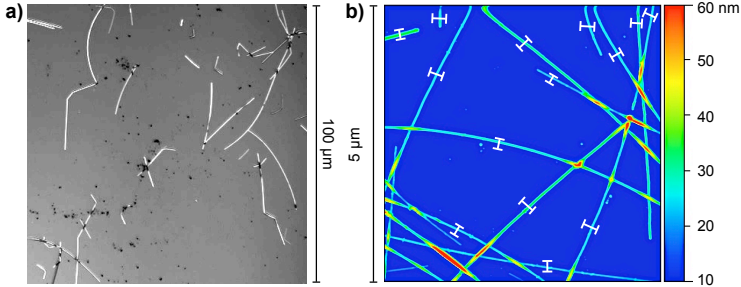


Abbildung 6.1: a) LSM-Aufnahme der Blue Nano SLW-90-AgNWs. Das Objektiv hat eine 50-fache Vergrößerung. b) SFM-Aufnahme einer Probe aus Blue Nano SLW-35-AgNWs. Die weißen Linienabschnitte stellen die Profillinien zur Ermittlung des AgNW-Durchmessers dar.

erkennbar, dass insbesondere längere AgNWs eine Biegung aufweisen. Diese wurde bei der Längenbestimmung berücksichtigt. Das jeweils linke Diagramm in Abbildung 6.2 zeigt die ermittelte Längenverteilung für die drei AgNW-Typen. Alle drei Proben weisen eine Abweichung um fast 50 % von der mittleren Länge L auf. Die Längenverteilung der Blue Nano SLW-35-AgNWs ist nahezu symmetrisch. Die Nanopyxis-AgNWs weist eine Rechtsschiefe auf und etwa 12 % der AgNWs haben eine Länge von über $30 \mu\text{m}$ (farblich hervorgehoben). In Abschnitt 7.2.2 wird sich zeigen, dass dies einen großen Einfluss auf die optoelektrische Güte der AgNW-Schichten hat. Die längsten AgNWs sind die Blue Nano SLW-90 AgNWs. Zugleich besitzt diese Probe die breiteste Längenverteilung.

Aufgrund des nicht ausreichend genauen Auflösungsvermögens des Laser-Scanning-Mikroskops kann der AgNW-Durchmesser d mit dieser Methode nicht bestimmt werden. Hierfür eignet sich die Rasterkraftmikroskopie. In Abbildung 6.1 b ist exemplarisch das Höhenbild einer SFM-Aufnahme dargestellt. Die Ermittlung von d erfolgt durch das Extrahieren von xy -Profillinien senkrecht zur Drahtachse, dargestellt als weiße Linienabschnitte. Dabei wurde darauf geachtet, dass nur an Stellen gemessen wird, die nicht durch Erhöhungen aufgrund von Schnittstellen beeinflusst sind. Jeweils rechts in Abbildung 6.2 sind die mit dem Programm Gwyddion extrahierten Höhenprofile dargestellt. Die Peaks sind an ihren Schenkeln in z -Richtung und an ihren Maxima in xy -Richtung auf Null gesetzt. Die gestrichelte horizontale Linie stellt den jeweiligen Mittelwert der Maxima, die d entsprechen, dar. Die Abweichung vom Mittelwert beträgt zwischen 10 und 23 %.

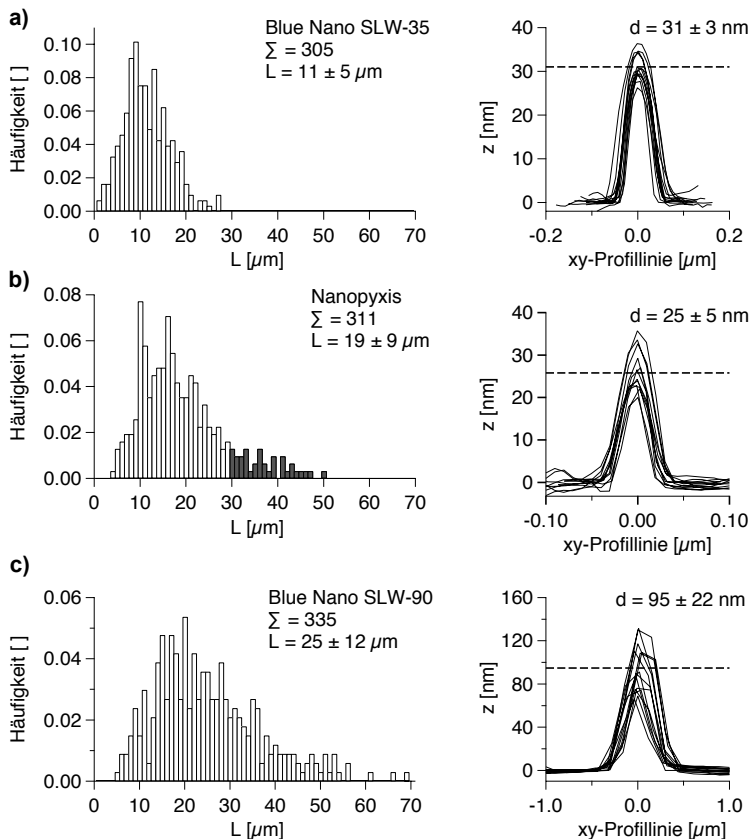


Abbildung 6.2: Ermittlung der Länge L (links) und des Durchmessers d (rechts) der verwendeten AgNWs. Es wurden die Längen von jeweils Σ AgNWs ermittelt. Die in b) hervorgehobene Verteilung zeigt den Anteil der AgNWs mit einer Länge von über $30 \mu\text{m}$, die in a) nicht vorhanden sind.

6.2 Herstellung der Kohlenstoffnanorohr-Dispersionen durch Ultraschall

Zur Herstellung der SWCNT-Dispersionen wurden unterschiedliche Rohmaterialien eingesetzt. Für die Verwendung in transparenten Elektroden sind insbesondere SWCNTs mit einem hohen Anteil an metallischen SWCNTs von Interesse. Deshalb wurden SWCNTs der Firmen SouthWest Nanotechnologies und NanoIntegris verwendet, da diese Rohmaterialien einen verhältnismäßig hohen Anteil an metallischen SWCNTs besitzen. Zum Vergleich wurden zusätzlich SWCNTs mit einem hohen Anteil an halbleitenden SWCNTs bezogen. Dies ist insbesondere für die anschließende Diskussion der Absorptionsspektren sehr hilfreich. Außerdem wurden SWCNTs des

Tabelle 6.1: Übersicht über die eingesetzten SWCNT-Rohmaterialien. Es handelt sich um Herstellerangaben.

Hersteller	Name	Ursprung	d [nm]	L [μm]	Anmerkungen des Herstellers
SouthWest Nanotechnologies	CoMoCat CG200	CVD	0.7-1.4	1.02	Hoher Anteil an metallischen SWCNTs
	CoMoCat SG65	CVD	0.78	1.5	Hoher Anteil an halbleitenden SWCNTs
Fraunhofer IWS	FhG-IWS	Lichtbogen	1.1-1.4	> 10	Sehr lange SWCNTs
NanoIntegris	IsoNanotubes-M95	Lichtbogen, anschließend DGU und reagglomeriert (siehe Text).	1.2-1.7 \varnothing 1.4	0.5	Hoher Anteil an metallischen SWCNTs durch Aufreinigung mit DGU. Der Anteil an metallischen SWCNTs beträgt > 95 %.

Fraunhofer IWS verwendet, da sie entsprechend der Herstellerangaben verhältnismäßig lang sind und die Länge stäbchenförmiger Leiter einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Netzwerks hat [Mut13a]. Tabelle 6.1 fasst die eingesetzten Rohmaterialien und deren Eigenschaften zusammen. Die angegebene SWCNT-Länge L bezieht sich auf das Rohmaterial. Da es durch eine Ultraschallbehandlung zu einer Kürzung der SWCNTs kommen kann, werden die tatsächlichen Längen der SWCNTs in der Dispersion an späterer Stelle vorgestellt.

Die SWCNTs wurden durch Ultraschall und unter Anwesenheit von SDBS in Wasser dispergiert. Die SDBS-Konzentration (0.2 w%) wurde so gewählt, dass sie über der kritischen Mizellenkonzentration liegt aber gleichzeitig sich so wenig Tensid wie möglich auf der späteren Schicht abscheidet. Für die CoMoCat- und die FhG-IWS-SWCNTs wurden folgende Schritte zur Erzeugung und Aufreinigung der Dispersion durchgeführt:

- Eine wässrige SDBS-Lösung (0.2 w%) wurde zusammen mit dem SWCNT-Rohmaterial (0.1 w% SWCNT-Anteil als Einwaage) für 20 min mit einem Ultraschallstab bei 100 W beschallt. Die Beschallung verlief gepulst mit einer An- und einer Aus-Zeit von jeweils 0.5 s. Um ein Erwärmen der Dispersion zu vermeiden, wurde der Prozess mit einem Eisbad gekühlt. Anschließend wurde die Dispersion bei 9 krpm für 20 h zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde abdekantiert und mit einem Spritzenfilter der Porengröße 5 μm filtriert. Die Filtration wurde anschließend mit einer Porengröße von 1.2 μm wiederholt. Die Dispersionen wurde ohne weitere Aufbereitung für die Beschichtungen verwendet.

Bei den bezogenen NanoIntegris-M-SWCNTs handelt es sich nicht um ein direkt aus dem Herstellungsprozess erhaltenes Produkt. Die SWCNTs sind bereits zuvor mit einer Dichtegradienten-Ultrazentrifugation (DGU) aufgereinigt worden. Die SWCNTs sind als Dispersion oder als Feststoff erhältlich. Zweitgenannter wird durch kontrol-

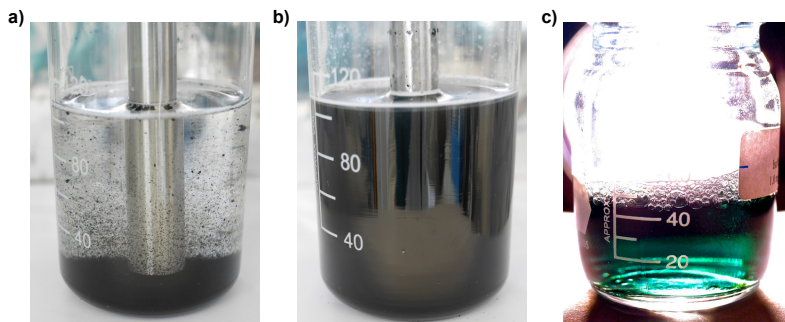


Abbildung 6.3: a) CoMoCat CG200 Rohmaterial (0.1 w %) in wässriger SDBS-Lösung vor der Ultraschallbehandlung. b) Die gleiche Dispersion nach der Ultraschallbehandlung c) Die IsoNanotubes-M-Dispersion. Bei ausreichender Beleuchtung ist die Grünfärbung der Dispersion klar erkennbar.

lierte Reagglomeration der Dispersion aus der DGU erhalten. Da nach der DGU eine Reihe weiterer Chemikalien, die zur Stabilisierung der SWCNTs und zur Erzeugung des Dichtegradienten notwendig sind, vorliegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das reagglomerierte Produkt verwendet und für diese Arbeit aufbereitet, damit auch im Falle der Nanointegris-M-Dispersion die SWCNTs durch das Tensid SDBS mit einer verglichen mit anderen Tensiden verhältnismäßig geringen Konzentration von 0.2 w% stabilisiert werden können. Die für diese Arbeit kundenspezifisch hergestellte Dispersion wurde wie folgt erzeugt:

- Es wurden 3.16 g des Feststoffs IsoNanotubes-M in 3 ml einer wässrigen SC-Lösung (2 w%) für 60 min bei 11 W mit einem Ultraschallstab (1/8") beschallt. 2 ml der entstandenen Dispersion wurden für 5 min bei 15 krpm zentrifugiert (Eppendorf 5424). 1 ml des Zentrifugats wurde mit 56 ml einer SDBS-Lösung (0.2 w%) verdünnt.

Abbildung 6.3 zeigt die Dispersionen a) vor und b) nach der Ultraschallbehandlung, in diesem Beispiel mit den CoMoCat CG200-SWCNTs. Nach 20-minütiger Beschallung ist die Dispersion homogen schwarz. Die soeben beschriebene IsoNanotubes-M-Dispersion weist im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit verwendeten Dispersionen eine Grünfärbung auf. Eine von schwarz abweichende Farbe einer SWCNT-Dispersion ist charakteristisch für eine hohe Reinheit. Um weitere Aussagen über die Reinheit, den Anteil metallischer SWCNTs und die SWCNT-Länge machen zu können, wurden spektroskopische und rasterkraftmikroskopische Analysen durchgeführt.

6.2.1 Spektroskopische Untersuchungen

Im Folgenden werden die spektroskopischen Untersuchungen an den Dispersionen vorgestellt. Da entsprechend der Herstellerangaben die CoMoCat SG65-SWCNTs zu einem Großteil aus halbleitenden SWCNTs bestehen, werden sie hier als Ver-

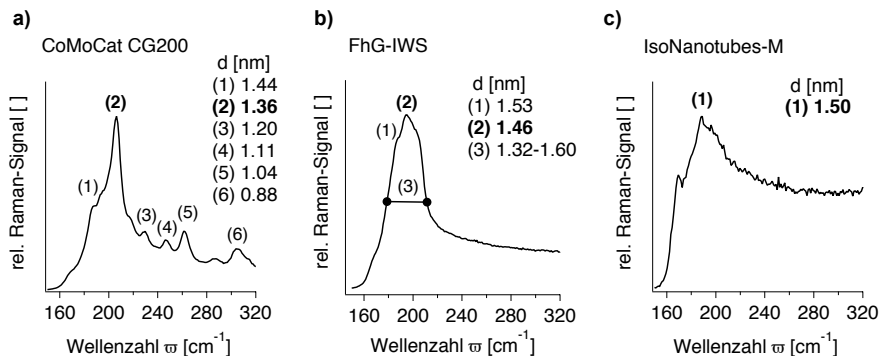


Abbildung 6.4: Raman-Spektren verschiedener SWCNT-Materialien im Bereich des RBM. Der SWCNT-Durchmesser d ist mit Gleichung 6.1 ermittelt.

gleichsdispersion verwendet, um Rückschlüsse über spektroskopische Unterschiede zwischen halbleitenden und metallischen SWCNTs ziehen zu können. Dies betrifft die Absorptionsspektren. In Abschnitt 4.7.1 wurde erläutert, dass die Absorptionsspektroskopie eine gute Analyseverfahren darstellt, um die Reinheit von SWCNT-Dispersionen feststellen zu können. Allerdings reichen Absorptionsspektren alleine nicht aus, um Signale metallischen oder halbleitenden SWCNTs zuzuordnen. Daher wurden zusätzlich die Raman-Signale des RBM aufgenommen. Die Dispersionen wurden hierzu auf Glasobjektträger aufgetropft und bei 80 °C getrocknet. Von den reagglomerierten SWCNTs wurden bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm Raman-Spektren aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Aus den Raman-Signalen des RBM-Bereichs kann aus Gleichung 4.8 der SWCNT-Durchmesser d ermittelt werden. Da es sich bei den Proben nicht um individuell dispergierte SWCNTs, sondern um SWCNT-Bündel handelt, werden die von Reich et al. aufgeführten Parameter für agglomerierte SWCNTs verwendet [Kae06, Rei04]:

$$d(\text{SWCNT})[\text{nm}] = \left(\frac{258 \text{ cm}^{-1}}{\tilde{\omega}_{\text{RBM}}[\text{cm}^{-1}] - 12.5 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1.08} \quad (6.1)$$

Die mit Gleichung 6.1 ermittelten SWCNT-Durchmesser sind in Abbildung 6.4 den entsprechenden Raman-Signalen zugeordnet. Es zeigt sich eine ungefähre Übereinstimmung mit der Herstellerangaben in Tabelle 6.1, wenngleich die angegebenen Wertebereiche nicht vollständig im Raman-Spektrum wiedergegeben sind. Dies äußert sich insbesondere bei den FhG-IWS-SWCNTs. Da die Raman-Signale zu einem breiten Signal überlagern wurde zusätzlich der Wertebereich von d anhand der Halbwertsbreite des Signals ermittelt. Hieraus ergeben sich Durchmesser von $d = 1.32 - 1.60$ nm. Falls SWCNTs mit einem Durchmesser außerhalb dieses Bereichs vorliegen, ist deren Anteil sehr gering, da ihr Signal sich von Hintergrund nicht trennen lässt. Wie in Abschnitt 4.7.1 dargestellt, wird die Kenntnis des SWCNT-Durchmessers benötigt, um die Signale der Absorptionsspektren den metallischen oder halbleiten-

den SWCNTs zuordnen zu können. In Abbildung 6.5 sind die Absorptionsspektren der Dispersionen dargestellt. Bis auf die IsoNanotubes-M wurden alle Dispersionen zur Aufnahme der Spektren mit einer 0.2 w%-igen SDBS-Lösung auf ein Zehntel verdünnt. Mit Hilfe des Kataura-Diagramms aus Abbildung 4.10 b können nun die Signale des Absorptionsspektrums anhand der ermittelten SWCNT-Durchmesser in Bereiche für die elektronischen Übergänge M^{11} (metallische SWCNTs) sowie S^{11} , S^{22} und S^{33} (halbleitende SWCNTs) zugeordnet werden. In Anhang 10.3 ist die Vorgehensweise genauer beschrieben. Die auf diese Weise ermittelten Bereiche für M^{11} und S^{22} sind durch horizontale Linien markiert (Abbildung 6.5 a und 6.5 c). Das Absorptionsspektrum der CoMoCat SG65-SWCNTs ist in der Literatur hinreichend beschrieben und aufgrund der engen Durchmesservertelung lassen sich den Signalen einzelne (n,m) -Paare zuordnen [Lol06]. Da aus dem Raman-Spektrum der IsoNanotubes-M nur ein Wert für den Durchmesser eindeutig ermittelbar ist, sind in Abbildung 6.5 d anstelle eines Wertebereichs nur die erwarteten Stellen der M^{11} und S^{22} -Übergänge für SWCNTs mit dem Durchmesser $d = 1.48$ nm angegeben. Der S^{22} -Übergang ist kaum zu verzeichnen, während für den M^{11} -Übergang ein ausgeprägtes Signal vorhanden ist. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung des ermittelten M^{11} -Übergangs mit dem Maximum des Absorptionssignals für metallische SWCNTs. Die Daten aus dem Raman- und dem Absorptionsspektrum stimmen entsprechend dem Kataura-Diagramm am besten mit dem (11,11)- und (15,6)-SWCNT überein. Die Halbwertsbreite des Signals ist mit 137 nm sehr breit, was bedeutet, dass eine Reihe weiterer SWCNTs vorhanden sind. Unter Beachtung der Herstellerangaben für den Durchmesser (1.2-1.7 nm) bedeutet dies, dass etwa 25 weitere metallische SWCNTs mit unterschiedlichem (n,m) in der Dispersion vorliegen.

Die CoMoCat SG65-SWCNTs, deren Absorptionsspektrum aufgrund des geringen Anteils metallischer SWCNTs als Vergleichsspektrum dient, haben eine engere Durchmesservertelung und die Herstellerangaben liefern keinen Durchmesserbereich sondern einen Mittelwert von 0.78 nm. CoMoCat SG65-SWCNTs gehören zu den in der Literatur meist verwendeten SWCNTs, wenn eine Dispersion mit nur einer SWCNT-Chiralität, dem (6,5)-SWCNT, erreicht werden soll [Cro07, Her10]. Die scharfe Durchmesservertelung äußert sich in den ausgeprägten Signalen für die S-Übergänge in halbleitenden SWCNTs. Aufgrund des geringeren Durchmessers tritt in Abbildung 6.5 b zusätzlich das Signal für den S^{11} -Übergang im hier untersuchten Wellenlängenbereich auf.

Für kürzere Wellenlängen ist der nichtresonante Hintergrund im Falle der CoMoCat CG200-SWCNTs deutlich ausgeprägter als bei den CoMoCat SG65-SWCNTs. Naumov et al. führten unterschiedliche präparative Behandlungen an SWCNT-Dispersionen durch und analysierten anschließend den nichtresonanten Hintergrund in SWCNT-Dispersionen [Nau11]. Dabei wird die Ausprägung des nichtresonanten Hintergrunds auf verschiedene Phänomene zurückgeführt. Die Beschallung selbst hat einen Einfluss auf die Tenside und eine unmittelbar nach der Beschallung erfolgende Aufnahme des Absorptionsspektrums weist einen höheren nichtresonanten Hintergrund auf. Dieses Phänomen ist unabhängig vom Vorhandensein der SWCNTs, nicht auf kürzere Wellenlängen beschränkt und reversibel, da nach einigen Stunden der nichtresonanten Hintergrund durch die Ultraschall-beinflussten Mizellen nicht

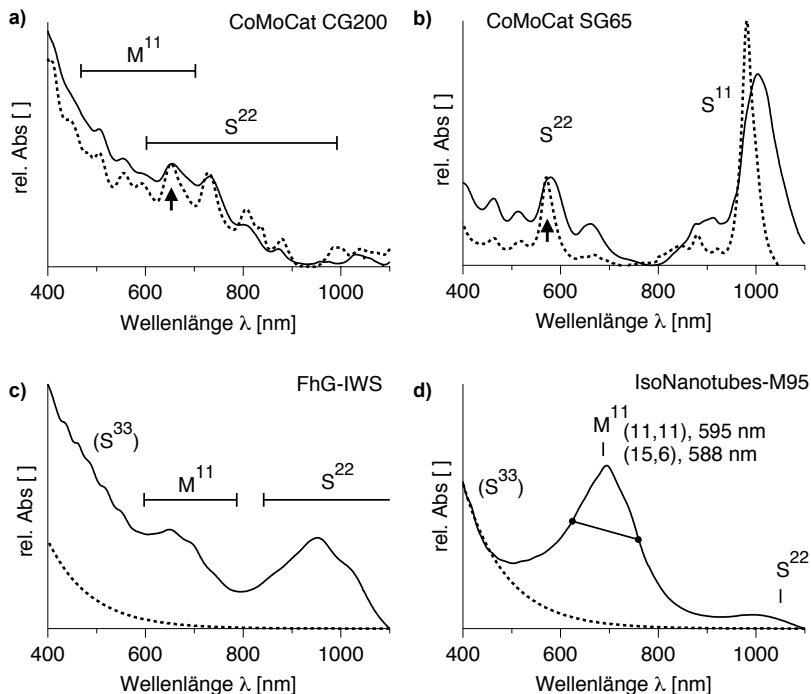


Abbildung 6.5: Absorptionsspektren der SWCNT-Dispersionen mit unterschiedlichem Rohmaterial. Die horizontalen Linien teilen in die Bereiche ein, für die die angezeigten elektronischen Übergänge M^{11} für metallische sowie S^{11} , S^{22} und S^{33} für halbleitende SWCNTs zu erwarten sind. Die gestrichelten Spektren in a) und b) sind die Absorptionsspektren DGU-aufgereinigter Dispersionen. Die Pfeile geben die Signale an, anhand derer die Spektren aufeinander normiert sind. Die gestrichelten Kurven in c) und d) sind eine Kurvenanpassungen für die nichtresonante Absorption, die auf das Vorhandensein metallischer SWCNTs zurückgeführt wird. Die durchgezogene Linie in d) repräsentiert die Halbwertsbreite des Signals der M^{11} -Übergänge (137 nm).

mehr zu verzeichnen ist. Da die Spektren nicht unmittelbar nach der Erzeugung der Dispersionen aufgenommen wurden, wird diesem Einfluss keine Bedeutung zugemessen.

Die Anwesenheit amorpher Kohlenstofffragmente kann ebenfalls den nichtresonanten Hintergrund erhöhen. Der dafür verantwortliche Effekt ist die plasmonische Absorption im blauen und nah-ultravioletten Wellenlängenbereich [Nau11]. Für die Dispersionen der Abbildungen 6.5 a-c kann das Vorhandensein dieser Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden, da eine einfache Zentrifugation bei 9 krpm und eine Filtration durchgeführt wurde, die kleine Verunreinigungen mit Größen von bis zu $1.2 \mu\text{m}$ zulässt. Da die beiden CoMoCat-Rohmaterialien aus einem ähnlichen Herstellungsprozess stammen und die durchgezogenen Spektren in Abbildungen 6.5 a

und 6.5 b auf die gleiche Probenpräparation zurückzuführen sind, wird davon ausgegangen, dass der Grad an Verunreinigung mit amorphen Kohlenstofffragmenten gleich ist. Folglich kann dadurch nicht der ausgeprägte Unterschied im nichtresonanten Hintergrund zwischen den CoMoCat CG200-SWCNTs und den CoMoCat SG65-SWCNTs erklärt werden.

Zur Verfestigung dieses Arguments wurde eine weitere Dispersion mit den CoMoCat CG200-SWCNTs hergestellt (0.4 w% SDS, 1.6 w% SC anstelle der zuvor genannten 0.2 w%-igen wässrigen Dispersion). Nach 20-stündiger Zentrifugation bei 9 krpm wurde die Dispersion in einen Wasser/Iodixanol-Dichtegradienten geschichtet und bei 200'000 g für 5 Stunden zentrifugiert. Für die CoMoCat-SG65-SWCNTs wurde dieses Verfahren in der Literatur mehrfach beschrieben und es wurde dabei festgestellt, dass der nichtresonante Hintergrund nach der DGU abnimmt. Die Abbildungen 6.5 a und 6.5 b zeigen zusätzlich die Absorptionsspektren der DGU-aufgereinigten Dispersionen (gestrichelt). Die Spektren sind an ihrem niedrigsten Wert auf Null gesetzt und aufeinander normiert (dargestellt durch den Pfeil am entsprechenden Signal). Das DGU-aufgereinigte Spektrum der CoMoCat SG65-SWCNTs entstand nicht im Rahmen dieser Arbeit, sondern im Rahmen der Arbeiten in [Her10]. Die leichte Rotverschiebung der SWCNTs vor der DGU, insbesondere erkennbar am S^{11} -Signal in Abbildung 6.5 b, kommt durch das Vorliegen kleinerer SWCNT-Bündel zustande, in denen elektronische Kopplungseffekte eine Verschiebung des Signals hervorrufen können. Außerdem haben die unterschiedlichen Tenside ebenfalls einen Einfluss auf die genaue Lage der Absorptionssignale. Im Falle der CoMoCat SG65-SWCNTs ist wie erwartet eine Reduzierung des nichtresonanten Hintergrunds bei kürzeren Wellenlängen deutlich erkennbar. Für die CoMoCat CG200-SWCNTs ändert sich die Ausprägung des nichtresonanten Hintergrunds nach der DGU zwar nicht so deutlich wie im Falle der CoMoCat SG65 SWCNTs, wohl aber die Ausprägung ("peak to valley ratio") der einzelnen Banden. Sowohl die Ausprägung der Signale als auch ein geringer nichtresonanter Hintergrund sind Anzeichen für eine hohe Reinheit, wobei die Ausprägung der Signale auf vermehrtes Vorliegen einzelner SWCNTs anstelle kleiner SWCNT-Bündel zurückgeführt werden kann und eine Verringerung des nichtresonanten Hintergrunds bei niedrigen Wellenlängen durch das Entfernen amorpher Kohlenstofffragmente zustande kommt.

Zu den bisher dargestellten Phänomenen, die einen Einfluss auf den nichtresonanten Hintergrund der Absorptionsspektren haben, kommen noch zwei weitere hinzu: Die Signalanhäufung und plasmonische Absorption in metallischen SWCNTs [Nau11]. Die CoMoCat CG200-SWCNTs sind auch nach der DGU nicht (n,m)-angereichert, da alle Signale des Spektrums nach der DGU noch vorhanden sind. Im Gegensatz zu den CoMoCat SG65-SWCNTs kommt es zu keiner Verringerung der Halbwertsbreite der Signale, was zusätzlich darauf schließen lässt, dass mehrere (n,m)-Typen mit elektronischen Übergängen in einem ähnlichen Bereich vorliegen. Die Erhöhung des nichtresonanten Hintergrunds durch spektrale Anhäufung ist allerdings nicht auf kürzere Wellenlängen beschränkt. Da die amorphen Kohlenstoffallotrope nach der DGU wie auch bei der CoMoCat SG65-Probe nicht mehr vorliegen sollten, muss der ausgeprägte nichtresonante Hintergrund bei kürzeren Wellenlängen im Falle der CoMoCat CG200-SWCNTs auf einen weiteren nichtresonanten Absorptionskanal

zurückgeführt werden. Naumov et al. stellten bei Dispersionen angereicherter metallischer SWCNTs eine erhöhte nichtresonante Absorption bei kürzeren Wellenlängen fest und begründeten diese mit einer π -Plasmonenabsorption, die in metallischen SWCNTs ausgeprägter ist als in halbleitenden [Nau11]. Außerdem wird aufgeführt, dass im Falle chiraler metallischer SWCNTs das Symmetrieverbot der Übergänge möglicherweise aufgehoben ist und M^{00} sowie M^{01} -Übergänge nicht auszuschließen sind.

Da es sich bei der IsoNanotubes-M-Dispersion um die reinste SWCNT-Dispersion dieser Arbeit handelt, also Verunreinigungen durch amorphe Kohlenstofffragmente in dieser Dispersion am ehesten ausgeschlossen werden können, wird der nichtresonante Hintergrund auf die metallischen SWCNTs zurückgeführt. Die gestrichelte Linie in Abbildung 6.5 d stellt die Kurvenanpassung des nichtresonanten Hintergrunds dar. Die nichtresonante Absorption lässt sich mit einer exponentiellen Kurvenanpassung $Abs = a \cdot e^{-b\lambda}$ beschreiben ($a = 84.8$; $b = 0.0114$). Das Spektrum ist hierbei bei 1100 nm auf Null gesetzt und beim M^{11} -Übergang auf 1 normiert. Da die ermittelten SWCNT-Durchmesser der FhG-IWS- und der IsoNanotubes-M-SWCNTs anhand der Raman-Spektren ähnlich sind (Abbildung 6.4) und der M^{11} -Übergang im gleichen Wellenlängenbereich liegt, sollte der Effekt der metallischen SWCNTs auf die nichtresonante Absorption in vergleichbarem Ausmaß auftreten und die Parameter der Kurvenanpassung die gleichen sein. Bei analoger Normierung und der Verwendung der gleichen Werte für a und b zeigt sich für die FhG-IWS-SWCNTs, dass die nichtresonante Absorption zum Teil, aber weitaus nicht vollständig, auf das Vorhandensein metallischer SWCNTs zurückzuführen ist. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die FhG-IWS-Dispersion durch einfache Zentrifugation bei 9 krpm entstanden ist, wohingegen die IsoNanotubes-M-Dispersion durch DGU aufgereinigt wurde. Somit ist davon auszugehen, dass erstere einen gewissen Anteil an amorphen Kohlenstofffragmenten aufweist. Wie bereits erwähnt, wird durch Aggregation der SWCNTs der nichtresonante Hintergrund ebenfalls erhöht.

Um eine quantitative Aussage über der Anteil metallischer SWCNTs zu erhalten, wurde bei allen Spektren der gesamte nichtresonante Hintergrund subtrahiert. In Abbildung 6.6 sind die jeweiligen Hintergrund-korrigierten Spektren (fett) dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass alle SWCNTs den gleichen Absorptionkoeffizienten besitzen, liefert der Anteil der Fläche eines Signals an der Fläche des gesamten Spektrums eine Aussage über die Häufigkeit des entsprechenden SWCNTs. Aufgrund der spektralen Anhäufung können nicht alle vorliegenden Signale der Spektren separat behandelt werden. Daher wurden sogenannte Pseudo-Voigt-Profil¹ für die einzelnen Signale erstellt. Die Kurvenanpassungen sind mit folgender Routine durchgeführt.

$$Abs(\lambda) = \sum_{i=1}^k Abs_i(M_i, \lambda_{0,i}, f_i) = \sum_{i=1}^k M_i \left[-\ln 2 \cdot \left(\frac{2(\lambda - \lambda_{0,i})}{f_i} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

¹Ein Voigt-Profil ist die Faltung eines Gauß-Profiles mit einem Lorentz-Profil. Die Linearkombination aus beiden wird als Pseudo-Voigt-Profil bezeichnet. Da der Algorithmus für ein Pseudo-Voigt-Profil wesentlich einfacher ist als der eines Voigt-Profiles und ein Pseudo-Voigt-Profil spektroskopische Banden ausreichend genau beschreibt, werden in dieser Arbeit die Signale der Absorptionsspektren mit Pseudo-Voigt-Profilen angepasst.

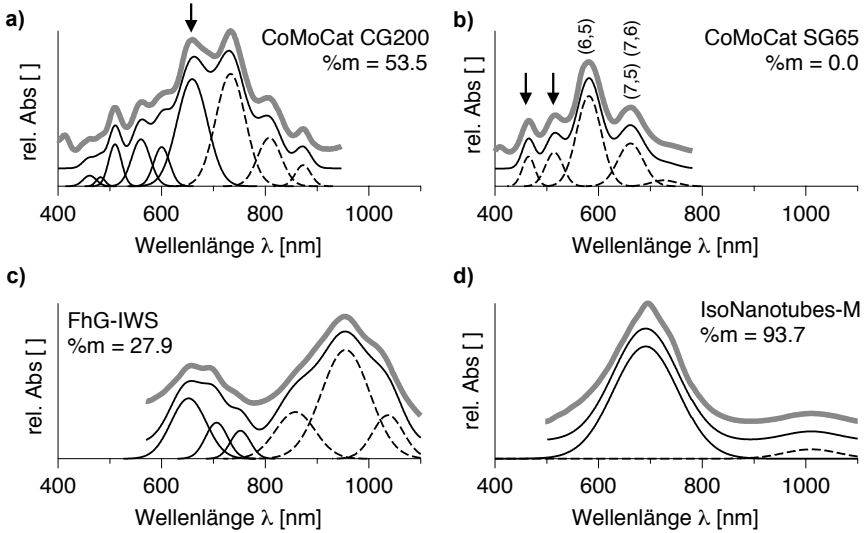


Abbildung 6.6: Quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren. Die gemessenen Spektren (fett) sind durch eine Summe aus Pseudo-Voigt-Profilen beschrieben (dünn, Gleichung 6.2). Zusätzlich sind unterhalb des gesamten Spektrums die einzelnen Profile dargestellt. Die vollen Kurven werden den M^{11} -Übergängen und die gestrichelten Kurven den S^{22} -Übergängen zugeordnet. Zur besseren Übersicht sind die Spektren horizontal versetzt. In b) sind zusätzlich die aus dem Kataura-Diagramm und in [Lol06] ermittelten (n,m) -Werte dargestellt.

Dabei ist λ_0 die Wellenlänge am Maximum und f die Halbwertsbreite des Signals. Der Vorfaktor M bestimmt die Signalthöhe und sein Wert ist abhängig von der Normierung des Spektrums. Das berechnete Spektrum (dünne Kurven in Abbildung 6.6) setzt sich aus k Pseudo-Voigt-Profilen zusammen. Anhand der Durchmesserverteilung aus den Raman-Spektren und dem Kataura-Diagramm kann für k die Anzahl der möglichen (n,m) -Paare verwendet werden. Allerdings ergeben sich hieraus eine Vielzahl an freien Parametern für die Kurvenanpassung, was zwar zu einer mathematisch sehr genauen Kurvenanpassung führt, allerdings nicht zwangsläufig die tatsächliche Zusammensetzung beschreibt. Daher wurden nur Pseudo-Voigt-Profile für die tatsächlich zu verzeichnenden Maxima oder Schultern der Absorptionsspektren verwendet. Mit anderen Worten wird dabei eher in Kauf genommen, dass ein Pseudo-Voigt-Profil aus mehreren Signalen bestehen kann als dass zu viele Profile erstellt werden. Ob ein Profil einem M^{11} - oder einem S^{22} -Übergang zugeordnet werden kann, ergibt sich wie bereits in Abbildung 6.5 aus der Kenntnis des Durchmessers und dem Kataura-Diagramm (Anhang 10.3). Die Bereiche lassen sich gut trennen. Eine Ausnahme stellt das mit einem Pfeil markierte Signal in Abbildung 6.6 a dar. Hierbei kann es sich um ein dünnes halbleitendes ($d = 0.95$ nm) oder ein dickes metallisches SWCNT ($d = 1.41$ nm) handeln. Aus dem Raman-Spektrum in Abbildung

6.4 a ist ersichtlich, dass letzteres ein weitaus deutlicheres relatives Raman-Signal aufweist, weshalb das markierte Signal in Abbildung 6.6 a einem M^{11} -Übergang zugeordnet wird. Anhand der Flächen, die die Signale bilden, kann nun der spektroskopische Anteil metallischer SWCNTs quantifiziert werden. Der auf die vorgestellte Weise ermittelte Anteil metallischer SWCNTs $\%_m$ ist in Abbildung 6.6 angegeben. Da alle Signale des Spektrums in Abbildung 6.6 b halbleitenden SWCNTs zugeordnet sind, wird hier $\%_m = 0.0$ festgestellt. Allerdings ist anzunehmen, dass ein geringer Teil an m-SWCNTs in der CoMoCat SG65-Charge vorliegt. Die beiden Pfeile stellen Signale dar, die auch metallischen SWCNTs ((6,6) und (7,7)) zugeordnet werden können [Lo10]. Dann wäre $\%_m = 21.9$. Da nur s-SWCNTs Photolumineszenz aufweisen, war es Naumov et al. möglich, genauere Aussagen zu treffen. Für CoMoCat-SG65 mit Hilfe der Photolumineszenz-Mikroskopie $\%_m = 7.9$ festgestellt, für CoMoCat-Cg200 $\%_m = 48.1$ [Nau09]. Da die Kombination aus Raman- und Absorptionsspektroskopie in dieser Arbeit ähnliche Verhältnisse für $\%_m$ aufweisen wie [Nau09], ist davon auszugehen, dass mit der vorgestellten Methodik auch die anderen Spektren ausreichend beschreibbar sind, insbesondere da für die FhG-IWS- und die IsoNanotubes-M die M^{11} - und S^{22} -Banden weitaus deutlicher voneinander separiert sind. Aufgrund der deutlichen Unterschiede hinsichtlich $\%_m$ kann folgende Aussage getroffen werden.

- $\%_m$ -SWCNTs:

CoMoCat SG65 \ll FhG-IWS $<$ CoMoCat CG200 \ll IsoNanotubes-M

Für transparente Elektroden ist ein möglichst hoher Anteil an metallischen SWCNTs erstrebenswert.

6.2.2 Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen

Da sich in SWCNT-Schichten nicht nur der Anteil der metallischen SWCNTs auf die Leitfähigkeit auswirkt, sondern auch die SWCNT-Länge, wobei längere SWCNTs zu einer besseren Leitfähigkeit führen [Sim08], wurden die SWCNTs aus den Dispersionen mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Da laut Herstellerangaben die FhG-IWS-SWCNTs mit $L > 10 \mu\text{m}$ weitaus länger sind als die anderen hier verwendeten SWCNTs, sind diese trotz des geringen Anteils an metallischen SWCNTs von Interesse für die Verwendung als co-perkolierende Leiter in AgNW-Netzwerken. Neben der spektroskopischen Analyse der Dispersionen eignet sich die Rasterkraftmikroskopie, um Verunreinigungen feststellen zu können. Hierfür wurden Mikroskopiegläser mit den Dispersionen mittels Tauchziehen (20 mm/min) beschichtet. Um eine Belegungsdichte zu erreichen, bei der die SWCNTs isoliert voneinander vermessen werden können, müssen die Dispersionen teilweise verdünnt werden (siehe Legende zu Abbildung 6.7). Die SFM-Aufnahme einer Schicht zeigt, dass sich ein Tensid-Film auf der Oberfläche bildet und zusätzlich lokal Tensid-Agglomerate abgeschieden werden, was eine Analyse der SWCNTs erschwert (Abbildung 6.7 a). Düsberg löste dieses Problem durch eine Silanisierung der Substrate, im dortigen Falle Si-Wafer [Düs01]. Dadurch konnte die Adsorption der SWCNTs auf dem Substrat gesteigert und die freien Tensidreste entfernt werden. In dieser Arbeit wurde

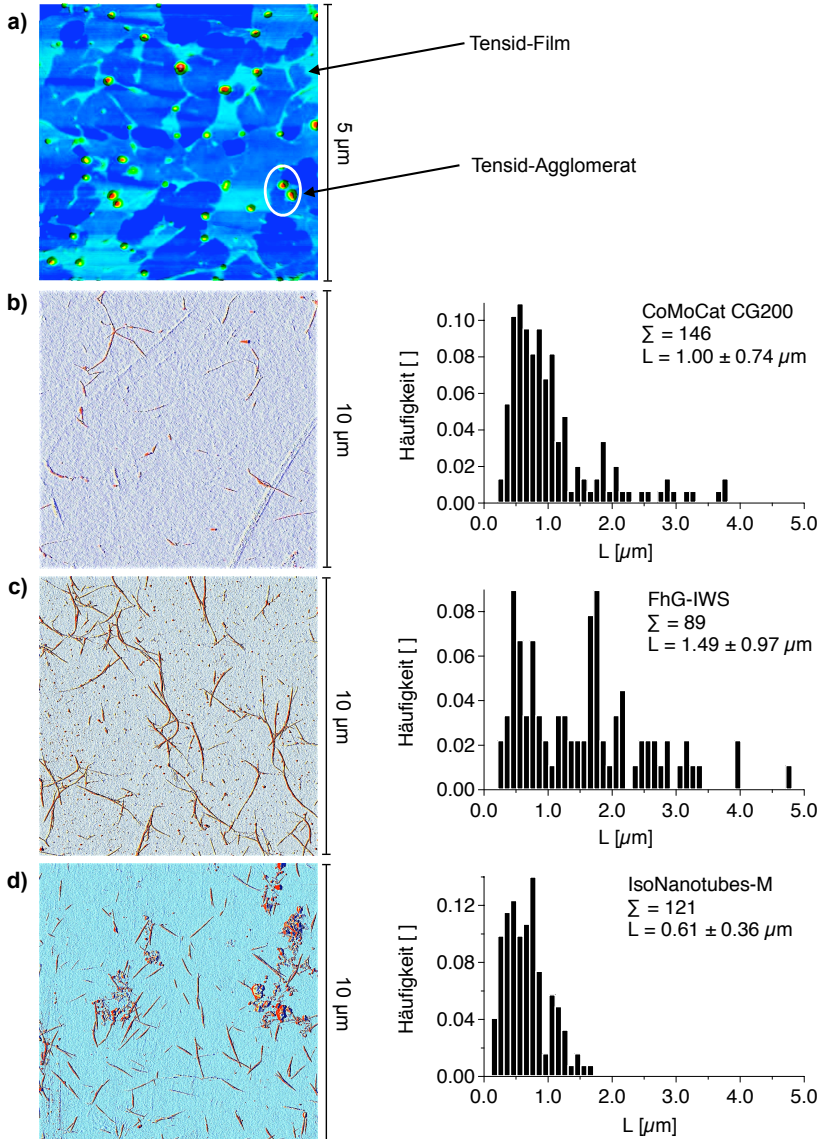


Abbildung 6.7: Rasterkraftmikroskopie zur Längenbestimmung der SWCNTs. a) SFM-Höhenbild einer SWCNT-Schicht vor dem Entfernen des Tensids. b)-d) SFM-Aufnahmen (Amplitudenbilder) der verschiedenen SWCNTs. Die Proben wurden wie folgt hergestellt: b) Verdünnung 1:19, 2 Tauchzyklen, 1 Tauchzyklus in Wasser c) 1 Tauchzyklus, 2 Tauchzyklen in Wasser d) 2 Tauchzyklen, 1 Tauchzyklus in Wasser. Rechts ist jeweils die ermittelte Längenverteilung dargestellt, Σ ist die Anzahl der vermessenen SWCNTs.

auf eine vorherige Silanisierung der Substrate verzichtet und die Schichten im Anschluss an das Tauchziehen aus der jeweiligen SWCNT-Dispersion mit der gleichen Ziehgeschwindigkeit aus vollentsalztem Wasser ausgetaucht. Die Abbildungen 6.7 b-d zeigen jeweils eine SFM-Aufnahme der abgeschiedenen SWCNTs, die nach dem Entfernen des Tensids gut erkennbar sind. Die aus den dargestellten Längenverteilungen ermittelten SWCNT-Längen stimmen für die CoMoCat CG200- und die IsoNanotubes-M-SWCNTs gut mit den Herstellerangaben überein. Die FhG-IWS-SWCNTs hingegen sind mit einer ermittelten Länge von $L = 1.49 \mu\text{m}$ deutlich kürzer als die angegebenen Werte der Herstellerangaben, wenngleich länger als die beiden anderen SWCNT-Arten. Außerdem haben die FhG-IWS-SWCNTs die breiteste Längenverteilung mit zwei Vorzugslängen im Bereich von 0.5 und $1.8 \mu\text{m}$. Neben der Ermittlung der mittleren SWCNT-Länge und deren Verteilung zeigen die SFM-Aufnahmen, dass zwischen den DGU-aufgereinigten SWCNTs (IsoNanotubes-M) und den mit skalierbaren Prozessen aufgereinigten SWCNTs (alle anderen) kein immenser Unterschied hinsichtlich des Vorhandenseins amorpher Kohlenstofffragmente besteht. In den Absorptionsspektren des vorherigen Abschnitts sind diese aufgrund des nichtresonanten Hintergrunds allerdings zu verzeichnen. Möglicherweise werden diese Verunreinigungen während des Tauchzyklus in Wasser zum Entfernen des Tensids mit entfernt. Ebenso ist es möglich, dass die ermittelte SWCNT-Längenverteilung von der Längenverteilung in der Dispersion abweicht, da sich möglicherweise unterschiedlich lange SWCNTs unterschiedlich einfach an das Substrat binden und ebenso unterschiedlich im Tauchzyklus mit reinem Wasser wieder vom Substrat ablösen. Da im Rahmen dieser Arbeit letztlich die Längenverteilung auf der Schicht und nicht diejenige in der Dispersion von Interesse ist, ist diese Beeinflussung allerdings wenig relevant für die spätere Interpretation.

6.2.3 Materialeffizienz und Kavitation bei der Dispergierung mit Ultraschall

Nachdem die SFM-Aufnahmen gezeigt haben, dass auch mit einer skalierbaren Zentrifugation einzelne SWCNTs oder dünne SWCNT-Bündel abgeschieden werden können, ist diese für den industriellen Einsatz von größerem Interesse als die DGU. Zusätzlich ist das Verhältnis von eingesetztem Rohmaterial zu den in der Dispersion vorliegenden SWCNTs größer als im Falle einer DGU-aufgereinigten Dispersion. Allerdings ist auch bei der skalierbaren Zentrifugation bei 9 krpm ein hoher Anteil der SWCNTs noch im Rückstand. Dies ist nicht primär auf die Zentrifugation sondern auf den Beschallungsprozess zurückzuführen. Die Einflussgrößen auf die Effizienz der Beschallung und somit auf die Konzentration der SWCNTs in der resultierenden Dispersion sind die Energiedichte des Ultraschalls und die damit verbundene die Leistung des Ultraschallstabs sowie die Beschallungszeit. Diese hat jedoch auch einen großen Einfluss auf die resultierende SWCNT-Länge und längere Beschallungen führen zu einer Kürzung der SWCNTs [Hen07, Liu08]. Im Folgenden wird daher eine Möglichkeit zur Verbesserung der Ausbeute der Dispergierung bei gleichzeitigem Erhalt der SWCNT-Länge vorgestellt.

Der Lösungsansatz ist dabei, den abzentrifugierten Rückstand noch ein weiteres Mal als Rohmaterial für eine Beschallung einzusetzen, wie in Abbildung 6.8 a dargestellt. Als SWCNT-Rohmaterial wurden CoMoCat CG200-SWCNTs verwendet,

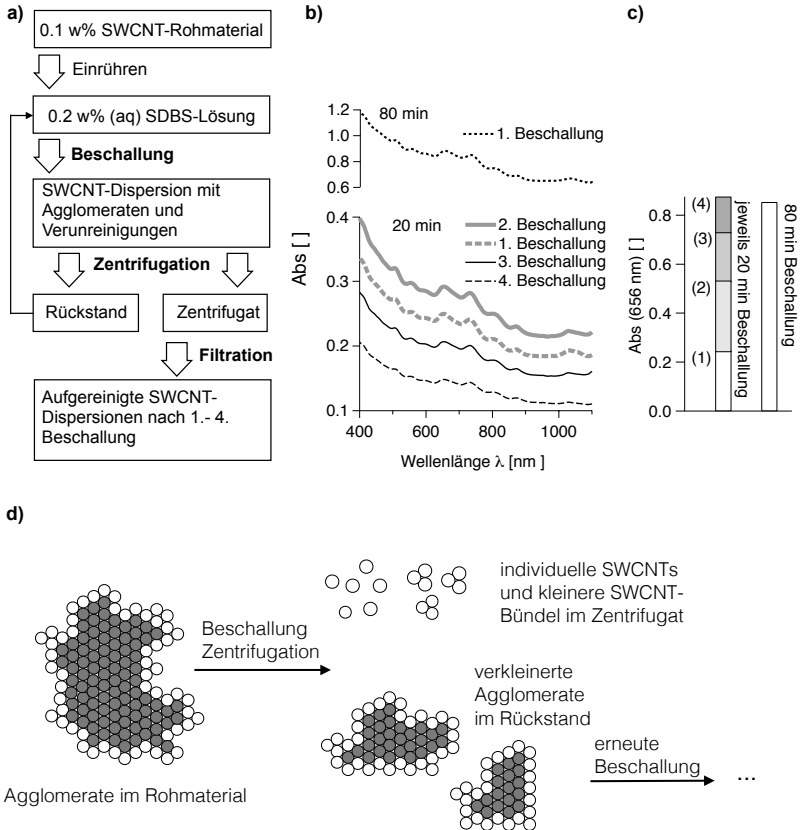


Abbildung 6.8: a) Vorgehensweise bei der Rückgewinnung des nicht dispergierten Rohmaterials. b) Absorptionsspektren der Dispersionen nach der 1.-4. Beschallung für 20 min und einer Dispersion, die 80 min beschallt wurde. c) Vergleich der Extinktion der Dispersionen aus der Beschallungsserie 4 x 20 min mit der 80-minütigen Beschallung. d) Mechanismus der Deagglomeration der SWCNTs durch Ultraschall.

da SWCNTs aus dem CoMoCat-Prozess neben HiPCO-SWCNTs seit mehreren Jahren auf dem Forschungsmarkt erfolgreich sind und deren zukünftige Verfügbarkeit für industrielle Anwendungen als am sichersten eingeschätzt wird. Das Rohmaterial (0.1 w% CoMoCat CG200) wurde dabei für 20 min bei 100 W (on/off-Zeit 0.5/0.5 s) in einer 0.2 w% (aq) SDBS-Lösung beschallt und anschließend bei 9 krpm für 20 h zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde mit einem 5 μm - und anschließend mit einem 1.2 μm -Spritzenfilter gereinigt. Der Rückstand der Zentrifugation wurde erneut wie vormals das Rohmaterial für eine weitere Beschallung eingesetzt. Insgesamt wurden diese Schritte wiederholt, bis vier aufgereinigte SWCNT-Dispersionen vorlagen.

Um eine Aussage über die jeweilige Menge an dispergiertem Kohlenstoff zu erhalten, wurden Absorptionsspektren aufgenommen (Abbildung 6.8 b). Die Dispersionen wurden dabei im Verhältnis 1:19 mit 0.2 w% (aq)-SDBS-Lösung verdünnt, um sicherzustellen, dass das Lambert-Beersche Gesetz gilt, sich die Lichtabsorption also proportional zur Konzentration verhält. Die dispergierte Kohlenstoffmenge nach der Beschallungsreihe 4 x 20 min ist in etwa gleich der Kohlenstoffmenge nach 1 x 80 min (Abbildung 6.8 c). Anhand der Absorptionsspektren in Abbildung 6.8 b ist erkennbar, dass sich durch den Einsatz des Rückstands der ersten Zentrifugation mehr SWCNTs dispergieren lassen als mit dem ursprünglichen Rohmaterial. In Abbildung 6.8 d ist ein möglicher Mechanismus für dieses Optimum nach der zweiten Beschallung dargestellt. Im Rohmaterial liegen die SWCNTs in Form von größeren Agglomeraten vor. Während der Beschallung werden diese Agglomerate durch Kavitationseffekte zerkleinert. Gleichzeitig werden aus ihnen Kolloide aus einzelnen SWCNTs oder Bündel bestehend aus wenigen SWCNTs abgetrennt. Letztere haben eine hinreichend geringe Masse, um nach der Zentrifugation in der Dispersion zu verbleiben. Zerkleinerte Agglomerate, die zwar eine geringere Masse als im ursprünglichen Rohmaterial haben, aber dennoch zu groß sind, um nach der Zentrifugation noch in der Dispersion zu verbleiben, befinden sich im abzentrifugierten Rückstand und werden bei der erneuten Beschallung eingesetzt. Da die unpolaren Stapelwechselwirkungen der π -Elektronensysteme der SWCNTs am Rand eines Agglomerats nicht die gesamten SWCNTs stabilisieren und die vom Agglomerat abgewandte Seite der äußeren SWCNTs durch Tenside stabilisiert ist, werden diese SWCNTs durch Kavitation vom Agglomerat abgetrennt. In Abbildung 6.8 d sind diese weiß dargestellt. Die Agglomerate, die bei der zweiten Beschallung eingesetzt werden, weisen aufgrund ihrer, verglichen mit den Agglomeraten des ursprünglichen Rohmaterials, geringeren Größe ein höheres Verhältnis der äußeren zu den inneren SWCNTs auf. Dementsprechend werden während der gleichen Beschallungszeit von 20 min mehr SWCNTs dispergiert. Für die dritte und vierte Beschallung nimmt dieses Phänomen wieder ab.

Die Ergebnisse der Beschallungsreihe zeigen, dass sich ein Großteil der SWCNTs des ersten 20-minütigen Beschallungsschrittes und der darauffolgenden Zentrifugation im Rückstand befindet und erst in weiteren Beschallungsschritten dispergiert werden. Es zeigt sich aber auch, dass eine direkte einmalige Beschallung für die Dauer von 80 min in etwa die gleiche Dispersionsleistung erzielt (Abbildung 6.8 c). Somit scheint es zunächst als unzweckmäßig, eine mehrstufige Beschallungsreihe anzuwenden. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass durch die Kavitation nicht nur die SWCNT-Agglomerate entbündelt, sondern auch die SWCNTs gekürzt werden.

In Abbildung 6.9 sind jeweils eine SFM-Aufnahme und die aus mehreren SFM-Aufnahmen ermittelte Längenverteilung der SWCNTs für die Dispersion nach der vierten Beschallung für 20 min und für die Dispersion nach der einmaligen 80-minütigen Beschallung dargestellt. Obwohl in beiden Fällen das eingesetzte Rohmaterial jeweils für insgesamt 80 min beschallt wurde, unterscheiden sich die mittleren SWCNT-Längen der beiden Dispersionen signifikant. Während die mittlere SWCNT-Länge der Dispersion nach der vierten 20-minütigen Beschallung des Rohmaterials in etwa der SWCNT-Länge nach der ersten 20-minütigen Beschallung (Ab-

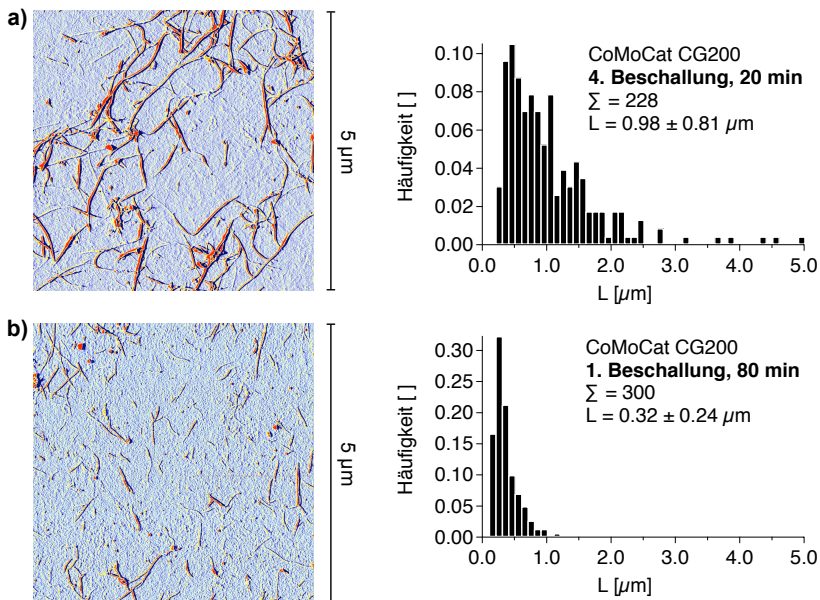


Abbildung 6.9: Einfluss der Beschallungszeit auf die Länge der Kohlenstoffnanoröhren. Es ist exemplarisch jeweils eine SWCNT-Schicht gezeigt, aus denen die SWCNT-Längen ermittelt wurden. Der Unterschied zwischen a) der vierten 20-minütigen Beschallung des in den vorherigen Beschallungen nicht dispergierten Rohmaterials und b) der 80-minütigen Beschallung hinsichtlich der SWCNT-Länge ist eindeutig.

bildung 6.7 b) entspricht, sind die SWCNTs nach direkter 80-minütiger Beschallung auf etwa ein Drittel gekürzt.

Für den Mechanismus der SWCNT-Entbündelung kann postuliert werden, dass SWCNTs nicht gekürzt werden, solange sie sich in größeren Agglomeraten befinden. In der Beschallungsserie, bei der der Rückstand der vorherigen Zentrifugation für die nächste 20-minütige Beschallung eingesetzt wird, liegen zu Beginn der Beschallung ausschließlich SWCNTs in Agglomeraten vor, die zu groß waren, um nach der vorherigen Zentrifugation in der Dispersion zu verbleiben. Die für die SWCNTs effektive Beschallungszeit beträgt demnach 20 min, unabhängig von der gesamten Beschallungszeit von 80 min nach der vierten 20-minütigen Beschallung. Wendet man die Ultraschall-Behandlung hingegen direkt 80 min auf das Rohmaterial an, werden die SWCNTs, die bereits individuell oder in kleineren Bündeln bestehend aus wenigen SWCNTs vorliegen, viermal so lange beschallt, als in den einzelnen 20-minütigen Beschallungsschritten. Folglich sind die SWCNTs kürzer, was sich durch die SFM-Analyse bestätigt.

Es wurde festgestellt, dass die Dimension des Dispersionsvolumens einen großen Einfluss auf den Dispergierumsatz hat. Abbildung 6.10 a zeigt die Querschnitte

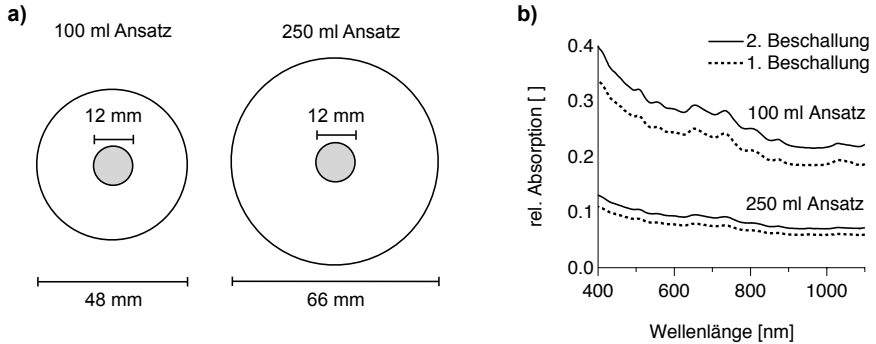


Abbildung 6.10: Abhängigkeit des Dispergierumsatzes von den Dimensionen des Dispersionsvolumens. a) Querschnitte des Dispersionsvolumens für verschiedene Volumina. Die graue Kreisfläche ist der Querschnitt der Sonotrode. b) Absorptionsspektren der Dispersionen aus den Ansätzen mit 100 ml und 250 ml. Die 2. Beschallung ist jeweils der abzentrierte Rückstand aus der 1. Beschallung (vgl. Abbildung 6.8 a).

eines Dispersionsvolumens von 100 und 250 ml. Auch beim Ansatz mit 250 ml wurde ein höherer Dispergierumsatz für die zweite Beschallung festgestellt (Abbildung 6.10 b). Allerdings ist die Menge an dispergierten SWCNTs deutlich geringer. Da das Lambert-Beersche Gesetz in diesem Absorptionsbereich gilt, kann gefolgert werden, dass bei den gegebenen Querschnitten des Dispersionsvolumens beim 100 ml Ansatz etwa dreimal soviel SWCNT-Material dispergiert wird als im Falle des Ansatzes mit 250 ml. Erklärbar ist dies mit der Dämpfung der Druckwelle. Die Druckwelle des Ultraschalls erfährt eine exponentielle Dämpfung der Form $p(x) = p_0 \cdot \exp(-\beta x)$ [Lau11]. Dabei ist p_0 der Druck an der Quelle des Ultraschalls und $p(x)$ der mit der Dämpfungskonstante β verminderte Druck nach der Weglänge x . Die Ergebnisse zeigen, dass für einen möglichst hohen Dispergierumsatz das Dispersionsvolumen einen möglichst kleinen Querschnitt haben sollte, da das Ausmaß der Kavitation mit zunehmendem Abstand von der Sonotrode deutlich abnimmt.

7 Elektrische Perkolation in ultra-transparenten Elektroden

Dieses Kapitel stellt die Umsetzung der in Tabelle 5.2 entworfenen Konzeptionierung zur Herstellung und Untersuchung transparenter AgNW- und AgNW/SWCNT-Schichten vor. Zunächst werden reine AgNW-Schichten hinsichtlich ihrer Trübung untersucht und das Anforderungsprofil entsprechend erweitert. Wie eingangs vorgestellt, befasst sich diese Arbeit insbesondere mit ultra-transparenten leitfähigen Schichten. Dies ist eine Folge des Anforderungsprofils aufgrund der starken Trübung von AgNW-Schichten. Ein wesentliches Merkmal dieses Kapitels ist daher die Untersuchung der elektrischen Perkolation nahe an der Perkolationsschwelle, bei der die Belegungsdichte gering und die Transparenz hoch ist. Es wird sowohl auf grundlegende Phänomene als auch auf die industrielle Eignung in Displays eingegangen. Die elektrische Perkolation in AgNW-Netzwerken wird anhand ausführlicher Messreihen untersucht. Die Ergebnisse werden mit jüngerer Literatur zur Perkolationstheorie stäbchenförmiger Leiter verglichen. Es werden verschiedene Einflussfaktoren wie die AgNW-Dimension, der Ag/Ag-Kontaktwiderstand und die anisotrope Orientierung der AgNWs vorgestellt.

Anschließend wird die Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs diskutiert. Es wird sich zeigen, dass die Anwesenheit von SWCNTs die optoelektrische Güte der AgNW-Schichten erhöht. Allerdings ist dieser Effekt auf bestimmte AgNW/SWCNT Kombinationen beschränkt. Insbesondere die Dimension der AgNWs ist dabei ausschlaggebend dafür, ob SWCNTs einen Effekt auf den Schichtwiderstand ausüben oder nicht.

7.1 Bemerkungen zur Messung der Transparenz und des Schichtwiderstands

Bevor die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden, soll kurz auf die Messungen zur Bestimmung der optoelektrischen Güte eingegangen werden. Die beiden wichtigsten Kenngrößen in diesem Kapitel sind die Transparenz T und der Schichtwiderstand R_s . Zur Ermittlung von T wurde ein UV-Vis-NIR-Spektrometer verwendet. In Abbildung 7.1 sind die Transmissionsspektren des Glassubstrats und einer AgNW-Schicht auf dem Glassubstrat dargestellt (gestrichelte Linien). Als Referenzwert wurde ein Spektrum in Luft aufgenommen. Da unterschiedliche Substrate unterschiedliche Transparenzen aufweisen können und außerdem die Transparenz von der jeweiligen Wellenlänge abhängt, wird für transparente Elektroden die Transparenz bei 550 nm ohne Substrat angegeben. Hierfür wird das Spektrometer mit einem unbeschichteten Substrat als Referenzwert kalibriert und anschließend das Spektrum der Schicht auf dem Glas gemessen (durchgezogene Linie). In der vorliegenden Arbeit beziehen sich alle Angaben von T auf die alleinige Transparenz der Schicht. Hierzu wurde als Hintergrundspektrum das Transmissionsspektrum des Substrats verwendet, das Spektrometer auf die feste Wellenlänge 550 nm eingestellt und die

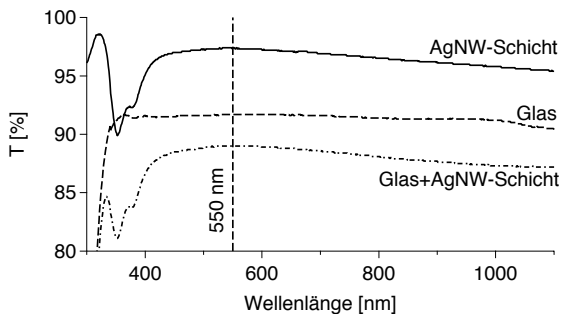


Abbildung 7.1: Ermittlung der Transparenz T bei 550 nm anhand der Transmissionspektren.

Probe in der Probenhalterung platziert. Die Schicht ist dabei der Lampe zugewandt.

Zur Ermittlung des Schichtwiderstands wurde größtenteils die Zweileitermessung (vgl. Abschnitt 4.4) angewandt, da der Kontaktwiderstand zwischen der Leiterbahn und der Schicht deutlich geringer ist als der Schichtwiderstand. Daher unterscheiden sich die ermittelten Werte aus der Zwei- und Vierleitermessung unwesentlich. Erst bei niedrigeren Schichtwiderständen von $R_s < 10 \Omega/\text{sq}$ wird der Unterschied zwischen Zwei- und Vierleitermessung deutlich.

7.2 Zweidimensionale Netzwerke aus Silbernanodrähten

7.2.1 Ermittlung des Haze-Werts und Eingrenzung der Toleranzen für die Belegungsdichte

Die häufig angegebenen industriellen Anforderungen an transparente Elektroden für Displays sind $T > 90 \%$ und $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ [De10, De11]. Literaturwerte zeigen, dass AgNW-Schichten diese Voraussetzungen bereits heute erfüllen [Ber12, Son13a]. Allerdings wird dabei nicht berücksichtigt, dass die Schicht mit zunehmender Belegungsdichte eine deutliche Trübung aufweist, was mit heutigen Qualitätsstandards nicht mehr vereinbar ist. Um die Anforderungen hinsichtlich der maximalen Belegungsdichte für eine tolerierbare Trübung festzustellen, wurde der Haze-Wert unterschiedlicher AgNW-Schichten in Abhängigkeit von der Transparenz gemessen. Die Trübung ist auf die Streuung des Lichts an den AgNWs zurückzuführen. Es wurden daher Schichten mit AgNWs unterschiedlichen Durchmessers d analysiert. Gemessen wurde nach ASTM D1003 (BYK-Gardner haze-gard plus, vgl. Anhang 10.2.). In Abbildung 7.2 sind die Ergebnisse der Messung des Haze-Werts gegen die Transparenz aufgetragen. Die Transparenz von 100 % entspricht dem unbeschichteten Glasobjektträger, der selbst einen Haze-Wert von $H = 0.58 \%$ besitzt. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass der Haze-Wert linear mit steigender Transparenz und somit linear mit der Belegungsdichte der AgNWs abnimmt. Außerdem zeigt sich, dass H für dickere AgNWs bei gleicher Transparenz deutlich größer ist. Der $H(T)$ -

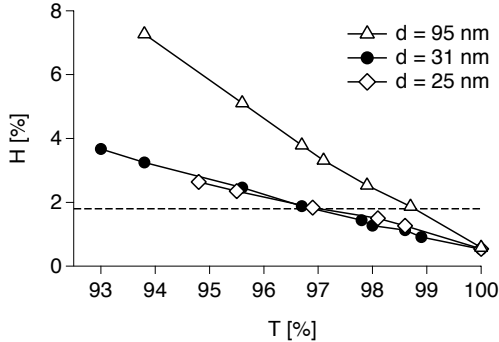


Abbildung 7.2: Der Glanzschleier (Haze) H von AgNW-Schichten mit unterschiedlichem AgNW-Durchmesser d in Abhängigkeit von der Transparenz. Die Transparenz von 100 % entspricht dem unbeschichteten Substrat. Die gestrichelte Linie markiert den im Rahmen dieser Arbeit festgelegten maximal erlaubten Haze-Wert für die Verwendung der Schichten in Displays.

Verlauf für die beiden dünneren Durchmesser ist in etwa gleich. Liegt die Größe der Streuzentren ($d = 25$ bis 95 nm, $L =$ wenige bis max. $70 \mu\text{m}$) in einem ähnlichen Bereich wie die Wellenlänge des einfallenden Lichts (550 nm), spricht man von Mie-Streuung, die verhindert, dass das gesamte einfallende Licht die AgNW-Schicht geradlinig passiert. Das Ausmaß der Streuung ist abhängig von vom Querschnitt der Streuzentren und ein größerer Querschnitt bewirkt somit eine stärkere Lichtstreuung [Pre13], womit sich der steilere Kurvenverlauf für $d = 95$ nm erklären lässt. Der lineare Anstieg von H mit abnehmendem T kommt durch den linearen Anstieg der Belegungsdichte, also der Anzahl der Streuzentren, zustande.

Eine Trübung, die $H > 2$ % entspricht, ist für das menschliche Auge erkennbar [Sep11]. Dieser Literaturwert stimmt mit den Feststellungen in dieser Arbeit überein. Daher wird ein Haze-Wert von 1.8 % als tolerabel eingestuft. Unter der Annahme, dass der Haze-Wert des Substrats ($H = 0.58$ %) auch nach der Beschichtung der AgNWs noch zum Gesamtwert beiträgt, entspricht dies einem Haze-Wert der AgNW-Schichten von etwa 1.2 %. Der $H(T)$ -Verlauf zeigt, dass im Falle der dünneren AgNWs mit einem Durchmesser von 25 und 31 nm eine Transparenz von über 97 % zulässig ist, während die Transparenz der Schichten aus den AgNWs mit einem Durchmesser von 95 nm eine Transparenz von nahezu 99 % aufweisen müssen, um den Toleranzwert nicht zu überschreiten. Die soeben dargestellten Ergebnisse weisen eindeutig auf, dass die allgemeine industrielle Anforderung von $T > 90$ % [De10, De11] für AgNW-Schichten weitaus strenger ausgelegt werden muss, wenn eine akzeptable Trübung mit in das Anforderungsprofil der AgNW-Schichten aufgenommen wird. Daher ist die Verwendung von AgNW-Schichten im ultra-transparenten Bereich unumgänglich.

7.2.2 Ultra-transparente Schichten aus Silbernanodrähten und nicht-konstante Perkolationsexponenten

In diesem Abschnitt werden die AgNW-Netzwerke hinsichtlich ihrer optoelektrischen Güte charakterisiert und die Ergebnisse aus den Messungen der Transparenz und des elektrischen Schichtwiderstands mit der Perkolationstheorie für stäbchenförmige Leiter verglichen. Hierfür wurden mit dem Tauchziehverfahren Schichten mit unterschiedlicher Belegungsdichte der AgNWs erzeugt. Dies lässt sich durch die Variation der AgNW-Konzentration in der Dispersion durch schrittweises Verdünnen mit Ethanol zwischen den einzelnen Beschichtungsproben realisieren. Ausführlicher ist dieses Vorgehen in Abschnitt 8.2.2 beschrieben. Die Ziehgeschwindigkeit betrug für alle Proben 300 mm/min. Es wurden jeweils zwei Substrate, mit der Rückseite aneinander liegend, gleichzeitig beschichtet. Nach dem Tauchziehen und dem Kontaktieren mit Silberleitlack wurden die Proben bei 120 °C ($d = 25$ nm), 150 °C ($d = 31$ nm) und 250 °C ($d = 95$ nm) erhitzt. In Abbildung 7.3 a sind die Ergebnisse der Messreihe als Transparenz T gegen Schichtwiderstand R_s für $T > 90$ % aufgetragen. Da dieser Bereich für die Anwendung in Displays relevant ist, wurden insgesamt über 300 Proben hergestellt, um auftretende Effekte hinsichtlich der Perkolation beobachten zu können.

Es ist ersichtlich, dass das Aspektverhältnis L/d der AgNWs einen starken Einfluss auf das optoelektrische Verhalten der resultierenden transparenten Elektroden hat. Dieser Einfluss ist bei höherer Transparenz stärker ausgeprägt. Mit $L/d = 760$ lassen sich bereits bei einer Transparenz von über 98 % Schichtwiderstände im industriell geforderten Bereich von $R_s < 100$ Ω/sq erzeugen, während für $L/d = 263$ dieser Wert erst bei einer Transparenz von $T \approx 95$ % erreicht wird. Mit sinkender Transparenz nähern sich die Kurven an. Zusätzlich zur Untersuchung des hochtransparenten Bereichs wurden für $L/d = 263$ und 355 Schichten mit niedrigerer Transparenz untersucht. Die Erzeugung dieser Schichten geschah durch mehrmaliges Durchführen der Tauchzyklen. In Abbildung 7.3 b ist der $T(R_s)$ -Verlauf dieser Proben dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die beiden Kurven zwischen $T = 90$ und 80 % schneiden und bei niedrigeren Transparenz-Werten die dickeren AgNWs eine bessere optoelektrische Güte aufweisen. Um die beobachteten Effekte zu erklären, werden im Folgenden diejenigen Begebenheiten dargestellt, welche die beiden Kenngrößen Transparenz T und Schichtwiderstand R_s beeinflussen.

Im Gegensatz zu flächigen kristallinen transparenten Leitern wie ITO, deren Transparenz und Leitfähigkeit durch die Schichthöhe bestimmt wird, spielt bei zweidimensionalen Netzwerken aus perkolierenden Nanodrähten die Schichthöhe nicht die primäre Rolle für das optoelektrische Verhalten. Unter der Voraussetzung einer homogenen Beschichtung haben die folgenden Faktoren einen Einfluss auf $T(R_s)$:

- Die Anzahl der Drähte pro Flächeneinheit N
- Die Dimension der Drähte (Länge L und Durchmesser d)
- Die Qualität der Überlappung zwischen den Drähten und der damit verbundene Kontaktwiderstand $R_{Ag/Ag}$

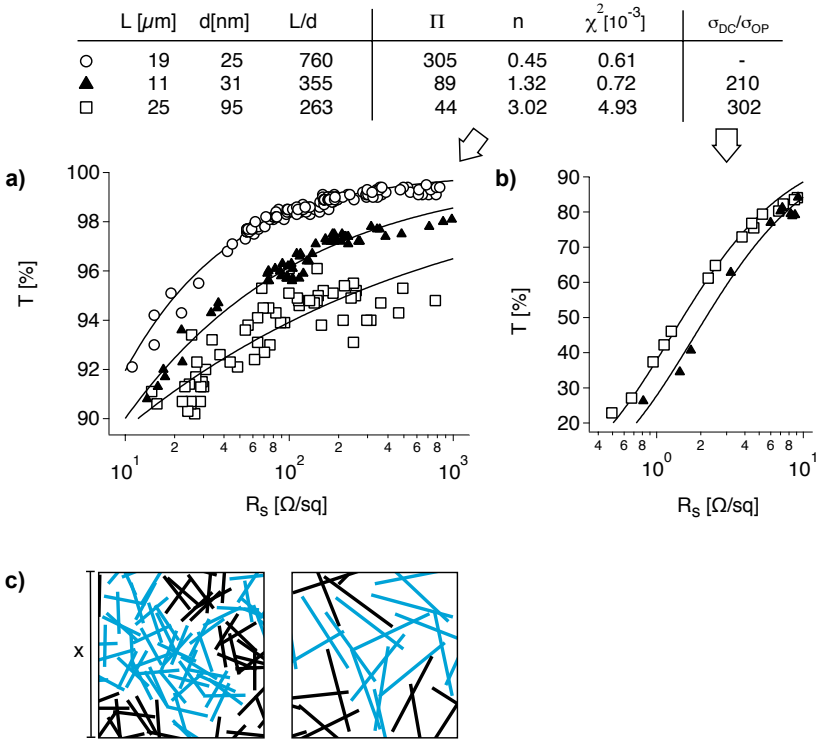


Abbildung 7.3: a) Optoelektrische Güte der AgNW-Schichten für AgNWs unterschiedlicher Dimension (Länge L und Durchmesser d) bei hoher Transparenz. Die durchgezogenen Linien stellen die Kurvenanpassungen mit Gleichung 7.4 dar. b) Die optische Transparenz in Abhängigkeit vom Schichtwiderstand bei niedriger optischer Transparenz. Die durchgezogenen Linien sind Kurvenanpassungen mit Gleichung 7.3. c) Schematische Darstellung der Perkolations stäbchenförmiger Leiter nahe der Perkolationschwelle. Die Länge der Drähte beträgt das 0.25-fache bzw. das 0.5-fache der Seitenlänge x. Die farblich hervorgehobenen Partikel tragen zur Perkolation bei.

Um den Einfluss dieser Faktoren zu beschreiben, wird der $T(R_s)$ -Verlauf in vier Regionen i) bis iv) unterteilt, wobei N von i) zu iv) zunimmt:

- i) Keine Leitfähigkeit. Die Anzahl der AgNWs ist zu gering, um ein durchgängiges Netzwerk zu bilden. Die AgNWs sind entweder gänzlich voneinander isoliert oder die Perkolation ist lokal begrenzt.
- ii) Geringe Leitfähigkeit, die mit zunehmender Anzahl der AgNWs stark zunimmt. Diese Region befindet sich an und kurz nach dem Erreichen der Perkolationschwelle. In diesem Bereich verläuft $T(R_s)$ flach, da selbst kleine Erhöhungen von N einen enormen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben und die

Transparenz dabei nur geringfügig verringert wird. Der Grund für diesen Verlauf ist mit der Ausbildung neuer Kreuzpunkte zwischen den AgNWs und einer damit verbundenen stärkeren Vernetzung erklärbar. Abbildung 7.3 c zeigt schematisch ein Netzwerk nahe der Perkolationsschwelle. Die farbig hervorgehobenen Drähte tragen zur Leitfähigkeit in vertikaler und horizontaler Richtung des Netzwerks bei, während die schwarz dargestellten Sub-Netzwerke isolierte Bereiche darstellen. Eine weitere, nur verhältnismäßig geringfügige Erhöhung von N integriert zunehmend diese vormals isolierten Bereiche in das gesamte Netzwerk.

- iii) Höhere Leitfähigkeit, bei der die Erhöhung von N einen geringeren Effekt hervorruft, verglichen mit Belegungsdichten nahe der Perkolationsschwelle. Mit weiterer Erhöhung von N tritt eine Sättigung des für ii) beschriebenen Verhaltens ein. Das zweidimensionale Netzwerk ist nahezu vollständig ausgebildet. Der Verlauf von $T(R_s)$ ist steiler.
- iv) Bulk-Verhalten. Ab einer Belegungsdichte, die einer Transparenz von $T \approx 90\%$ oder weniger entspricht, kommt es zu einem noch steileren Verlauf von $T(R_s)$ (Abbildung 7.3 b). Der Verlauf ist nicht mehr mit der zweidimensionalen Perkolation beschreibbar, sondern mit dem beginnenden Anstieg der Schichthöhe mit weiter zunehmendem N .

Die Anzahl der Partikel pro Flächeneinheit N , die Dimensionen der AgNWs (L , d) und der Kontaktwiderstand $R_{Ag/Ag}$ haben in den Regionen i) bis iv) eine unterschiedlich ausgeprägte Auswirkung auf T und R_s . Die Transparenz ist abhängig von der Belegungsdichte A_c , also dem Anteil der Fläche des Substrats, der von den AgNWs bedeckt wird. Für die dezimale Transparenz gilt:

$$T = 1 - a_1 A_c = 1 - a_1 N L d \quad (7.1)$$

Der Vorfaktor a_1 berücksichtigt das Streuverhalten der Schicht und ist abhängig vom Durchmesser der AgNWs und von der Wellenlänge des Lichts. In der Literatur nimmt er Werte von 0.85 bis 1.25 an [Ack15a, Ara14, Ber12]. Hinsichtlich der Transparenz ist der Faktor $N L d$ als ganzes relevant und eine Halbierung von N bei gleichzeitiger Verdopplung von L liefert nach Gleichung 7.1 die gleiche Transparenz (abgesehen von einer Änderung von a_1 durch einen größeren Durchmesser). Hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit ist der Einfluss der AgNW-Länge allerdings nicht linear. Unter reiner Betrachtung der Perkolationstheorie wird der Schichtwiderstand von N und L bestimmt, wobei für die kritische Anzahl der AgNWs pro Flächeneinheit N_c , die zur Perkolation notwendig ist, folgender Zusammenhang besteht [Li09b, Pik74]:

$$N_c L^2 = 5.637 \quad (7.2)$$

Bei einer Verdopplung der AgNW-Länge werden also nur 0.25 mal so viele AgNWs zum Erreichen der Perkolation benötigt (vgl. Abbildung 7.3 c). Die Belegungsdichte wird in diesem Falle entsprechend Gleichung 7.1 halbiert. Außerdem werden weniger Kreuzpunkte entlang einer definierten Weglänge x benötigt. Die Ladungsträger

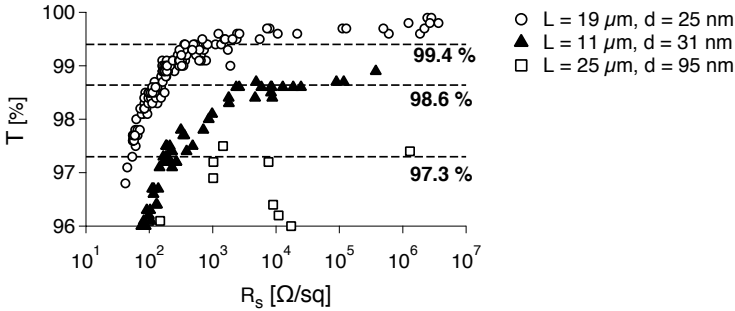


Abbildung 7.4: Theoretische und experimentelle Perkolationschwelle der Silbernanodraht-Netzwerke. Dargestellt ist der Verlauf von $T(R_s)$ der Messreihe aus Abbildung 7.3 a im ultra-transparenten Bereich. Die gestrichelten Linien repräsentieren die theoretisch erwartete Transparenz T_p an der Perkolationschwelle. Zur Ermittlung von T_p wurden die Gleichungen 7.1 und 7.2 verwendet: $\%T_p = 100 - 5.636 \cdot a_1 L^{-1} d$. Dabei ist a_1 nach [Ack15a, Ber12] $a_1 = 85$ im Falle der beiden dünneren AgNWs und nach [Ara14] ist $a_1 = 125$ für die dickeren AgNWs.

bewegen sich auf diese Weise länger entlang der AgNWs bevor sie auf einen Kontaktwiderstand treffen. Da für den Kontaktwiderstand $R_{Ag/Ag}$ im Vergleich zum intrinsischen Widerstand R_{AgNW} des Drahts gilt, dass $R_{Ag/Ag} \gg R_{AgNW}$ ist, leiten Netzwerke aus längeren AgNWs besser.

Abbildung 7.4 zeigt den Verlauf von $T(R_s)$ im ultra-transparenten Bereich einschließlich der Proben mit Schichtwiderständen im Megaohm-Bereich, um die experimentelle Lage der (elektrischen) Perkolationschwelle darzustellen. Zusätzlich ist jeweils die aus der Perkolationsstheorie erwartete Transparenz der (strukturellen) Perkolationschwelle dargestellt (gestrichelte Linien). Hierfür wurde N_c aus Gleichung 7.2 berechnet und in Gleichung 7.1 substituiert. Für den Vorfaktor a_1 liegen in der Literatur unterschiedliche Werte vor. Bergin et al. ermittelten einen Wert von 0.87 für AgNWs mit $d = 41$ nm [Ber12]. Dieser Wert kann mit 0.85 für $d = 31$ nm bestätigt werden [Ack15a]. Da der Wert von a_1 vom Streuverhalten des Lichts an den AgNWs und somit auch von deren Durchmesser abhängig ist, verändern sich die Werte von a_1 im Falle dickerer AgNWs. Araki et al. stellten für dickere AgNWs im Bereich von $d \approx 70$ nm Werte von $a_1 = 1.03$ und 1.25 fest [Ara14]. Unter Verwendung von $a_1 = 0.85$ für die beiden dünneren AgNWs ($d = 25$ und 31 nm) und $a_1 = 1.25$ für die dickeren AgNWs ($d = 95$ nm) wurden die theoretisch erwarteten Transparenzwerte an der Perkolationschwelle ermittelt.

Allerdings sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Genauigkeit, mit der T im Rahmen dieser Arbeit bestimmbar ist, bei 0.1 % liegt. Für $T_p = 99.4$ % ist der Fehler bei der Bestimmung der Belegungsdichte dementsprechend hoch verglichen mit dem nächstmöglichen Wert von 99.5 % (17 % Abweichung). Diese Messungenauigkeit wäre im Falle der dickeren AgNWs mit $T_p = 97.3$ % weniger stark ausgeprägt. Jedoch sind hier die Messwerte selbst deutlich breiter gestreut als für die beiden

dünnen AgNWs. Für die AgNWs mit $L = 11 \mu\text{m}$ stimmen die erwartete und die experimentell ermittelte Perkolationsschwelle am besten überein. Die Perkolationschwelle der AgNWs einer mittleren Länge von $L = 19 \mu\text{m}$ ist höher als die theoretisch erwartete. Experimentell konnte selbst bei einer Transparenz von $T = 99.8 \%$ noch eine Leitfähigkeit im Megaohm-Bereich detektiert werden. Dies entspricht einer Belegungsdichte, die ein Drittel geringer ist als die theoretische kritische Belegungsdichte bei $T_p = 99.4 \%$. Der Grund für dieses Ergebnis wird auf die Anwesenheit sehr langer AgNWs zurückgeführt. Die Länge der AgNWs ist sehr breit gestreut ($L = 19 \pm 9 \mu\text{m}$) und das Längenhistogramm in Abbildung 6.2 b zeigt, dass 12 % der AgNWs eine Länge von über $30 \mu\text{m}$ haben. Innerhalb dieses Anteils (markiert in Abbildung 6.2 b) beträgt die Länge $L = 37 \pm 5 \mu\text{m}$, was einer kritischen Belegungsdichte mit der Transparenz $T_p = 99.7 \%$ entspricht. Dementsprechend wird der Anwesenheit dieser verhältnismäßig langen AgNWs ein großer Einfluss auf die optoelektrische Güte zugesprochen, wenngleich ihr prozentualer Anteil gering ist. Jüngere Literatur beschäftigt sich mit der Simulation derartiger Systeme. Mutiso et al. führten Simulationen durch, die unterschiedliche Aspektverhältnisse L/d berücksichtigen [Mut13a]. Dabei wurde ermittelt, dass ein Netzwerk mit einem 10 %-igen Anteil von $L/d = 400$ und einem 90 %-igen Anteil von $L/d = 50$ einen um etwa eine Größenordnung geringeren Schichtwiderstand hat als es der Fall wäre, wenn das Netzwerk nur aus den kurzen AgNWs bestünde.

Die bisherige Argumentation für den Verlauf von $T(R_s)$ in Abhängigkeit von den Dimensionen L und d erläutert, dass die Transparenz im Wesentlichen von d und die Leitfähigkeit von L bestimmt wird. Da der Einfluss von L mit zunehmender Belegungsdichte geringer wird, nähern sich die Kurven für AgNWs unterschiedlicher Dimension bei abnehmender Transparenz einander an. Eine naheliegende Schlussfolgerung der bisherigen Ergebnisse ist, L und d nicht einzeln zu betrachten, sondern das Aspektverhältnis L/d zur Argumentation heranzuziehen. Auch hierzu führten Mutiso et al. Simulationen durch, bei denen der $T(R_s)$ -Verlauf in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis L/d dargestellt wird [Mut13a]. Ausgangspunkt war hierbei im ersten Schritt eine Monte-Carlo-Simulation zur Generierung eines Netzwerks aus AgNWs mit definiertem L/d . Im zweiten Schritt wurde der Stromfluss mithilfe der Kirchhoffschen Gesetze für statistisch verteilte Widerstände angewandt. Der zu ermittelnde Parameter ist dabei der Kontaktwiderstand $R_{Ag/Ag}$. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten hatte die Simulation mit einem Wert von $R_{Ag/Ag} \approx 2 \text{ k}\Omega$.

Die Zusammenlegung von L und d zu einem den $T(R_s)$ -Verlauf bestimmenden Parameter scheint zunächst stimmig, da auch in der vorliegenden Arbeit höhere Werte für L/d zu einer besseren optoelektrischen Güte führen (Abbildung 7.3 a). Allerdings würde dies auch bedeuten, dass das Ausmaß der Einflüsse von d auf T und L auf R_s gleichermaßen ausgeprägt ist und AgNWs mit gleichem L/d (z. B. $L = 10 \mu\text{m}$, $d = 30 \text{ nm}$ und $L = 30 \mu\text{m}$, $d = 90 \text{ nm}$) bei identischer Belegungsdichte die gleiche Leitfähigkeit aufweisen. Dies erklärt jedoch nicht, warum die beiden AgNWs mit ähnlichem L/d (263 und 355) sich in Abbildung 7.3 b umgekehrt verhalten als im Bereich noch nicht vollständig abgeschlossener zweidimensionaler Perkolation. Im Modell von Mutiso et al. wurde angenommen, dass der Kontaktwiderstand $R_{Ag/Ag}$

unabhängig von der Kontaktfläche und somit von d ist [Mut13a]. Diese Annahme widerspricht allerdings der Tatsache, dass eine Erhöhung der Kontaktfläche eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit hervorruft. Der Kontakt zwischen den AgNWs wird an späterer Stelle nochmals aufgegriffen und genauer untersucht (Abschnitt 7.2.3). An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Kontakt zwischen den AgNWs kein Linienkontakt, sondern ein flächiger Kontakt ist. Dabei hat der Durchmesser der AgNWs einen Einfluss auf die Kontaktfläche und somit auf $R_{Ag/Ag}$. Dabei gilt, dass $R_{Ag/Ag}$ für dickere AgNWs geringer ist. Die bisherigen Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

- Im Bereich zweidimensionaler Perkolation ist L ausschlaggebend für R_s und d für T .
- Bei abgeschlossener zweidimensionaler Perkolation und beginnendem Anstieg der Schichthöhe ist L weniger ausschlaggebend. Wichtige Einflussgröße ist $R_{Ag/Ag}$, der von d beeinflusst wird.

Die Ergebnisse zeigen also, dass die Einflussgrößen L und d in den unterschiedlichen Regionen von T verschieden stark ausgeprägt sind und die Zusammenlegung zum Aspektverhältnis L/d zur Beschreibung des $T(R_s)$ -Verlaufs nur bedingt zweckmäßig ist.

Die bisherige Betrachtung stellt eine detaillierte qualitative Beschreibung der optoelektrischen Güte von Schichten aus perkolierenden AgNWs dar, bei der die Dimensionen der AgNWs im Vordergrund stehen. Zur qualitativen Beschreibung des $T(R_s)$ -Verlaufs können die experimentellen Werte mit Kurvenanpassungen beschrieben und anhand von Gütefaktoren miteinander verglichen werden. Dabei spielt die Struktur der Schicht, die zur Leitfähigkeit führt, eine entscheidende Rolle bei der Modellierung der Kurvenanpassung. Bei transparenten Elektroden, die ganzflächig aufgetragen sind, ist nicht die Belegungsdichte, sondern die Schichthöhe ausschlaggebend für den $T(R_s)$ -Verlauf. Dabei gilt, dass mit der Schichthöhe der Schichtwiderstand, aber auch die Transparenz abnimmt. Dies ist der Fall für transparente Materialien wie Kristalle (z.B. ITO) oder leitfähige Polymere (z.B. PEDOT:PSS). Ein solches System kann mit einem Gütefaktor beschrieben werden, der das Verhältnis zwischen optischer und elektrischer Leitfähigkeit σ_{DC}/σ_{OP} darstellt [De09, De10].

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \cdot \frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}} \right)^{-2} \quad (7.3)$$

Der Wellenwiderstand des Vakuums Z_0 beträgt 377Ω . Für die optoelektrische Leistung der transparenten Elektroden sind hohe Gütefaktoren erstrebenswert. Die zuvor beschriebene Region iv) des $T(R_s)$ -Verlaufs ist mit Gleichung 7.3 beschreibbar (Abbildung 7.3 b), da die Schichten für $T < 90 \%$ Bulk-Verhalten aufweisen.

Ist das elektrisch leitende Material hingegen selbst nicht transparent sondern bildet ein Netzwerk aus nanoskaligen Drähten, basiert die Leitfähigkeit der Schicht bis zur vollständigen zweidimensionalen Ausbildung des Netzwerks nicht auf der Änderung der Schichthöhe, sondern der Belegungsdichte. Diese wird ebenso wie der Schichtwiderstand von der Anzahl N der AgNWs pro Flächeneinheit bestimmt. Entsprechend dem Skalierungsgesetz für elektrische Perkolation gilt $1/R_s \propto 1/(N-N_c)^n$ mit n als

Perkolationsexponenten. N_c ist die kritische Anzahl an der Perkolationsschwelle. De et al. stellten eine Modellierung für den $T(R_s)$ -Verlauf ausgehend vom Perkolationsskalierungsgesetz auf [De10]:

$$T = \left[1 + \frac{1}{\Pi} \left(\frac{Z_0}{R_s} \right)^{1/n+1} \right]^{-2} \quad (7.4)$$

Bei der Erstellung dieser Kurvenanpassung wurden Literaturwerte für transparente Netzwerke aus verschiedenen perkolierenden Nanopartikeln wie metallische Nanodrähte, Kohlenstoffnanoröhren oder Graphen-Fragmente verwendet. Die eingezeichneten Kurvenanpassungen in Abbildung 7.3 a entsprechen Gleichung 7.4. Dort sind ebenfalls die ermittelten Perkolationsexponenten n und der Gütefaktor Π für die verwendeten AgNWs unterschiedlicher Dimensionen zusammengefasst. Es sind hohe Werte für Π und niedrige Werte von n erstrebenswert.

Abbildung 7.5 zeigt einen linearisierten Log-Log-Plot des $T(R_s)$ -Verlaufs, der verdeutlicht, dass die Kurvenanpassung mit Gleichung 7.3 nur für eine Transparenz unter 90 % mit den experimentellen Werten übereinstimmt und Gleichung 7.4 für höhere Transparenzen im sogenannten perkolativen Bereich die Daten deutlich besser beschreibt. Wie bereits beschrieben ist der wesentliche Unterschied zwischen perkolativem und Bulk-Verhalten der Einfluss eines weiteren Einbaus von AgNWs. Ab einer bestimmten Belegungsichte ist das zweidimensionale Netzwerk strukturell gesättigt und eine weitere Zugabe von AgNWs führt zu einer Erhöhung der Schichtdicke. Bei einer geringeren Belegungsichte ist die Schichtdicke in etwa gleich dem Durchmesser der AgNWs, da außer an den Kreuzpunkten keine AgNWs übereinander liegen. Bei höheren Belegungsichten bilden weitere AgNWs quasi eine weitere Schicht über der bereits vorhandenen, was dem Bulk-Verhalten entspricht. Die Schichthöhe t_{min} , bei der Bulk-Verhalten einsetzt entspricht in etwa dem doppelten Durchmesser der AgNWs. Sie hat Einfluss auf Π , welches mit der optischen und der elektrischen Leitfähigkeit wie folgt korreliert [De10].

$$\Pi = 2 \left[\frac{\sigma_{DC}/\sigma_{OP}}{(Z_0 t_{min} \sigma_{OP})^n} \right]^{1/(n+1)} \quad (7.5)$$

Wenngleich Gleichung 7.4 die bis dato exakteste Beschreibung des $T(R_s)$ -Verlaufs für geringe Belegungsichten darstellt, ergeben sich bei genauerer Betrachtung Abweichungen. Für die Erstellung von Gleichung 7.4 lagen in der Literatur wenig Datenpunkte zur Verifizierung vor (siehe auch Abbildung 3.1). Die vorliegende Arbeit weist deutlich mehr experimentelle Daten im ultra-transparenten Bereich auf und unterteilt das perkolative Verhalten nochmals in die beiden zuvor beschriebenen Regionen ii) Perkolation mit geringer Sättigung des zweidimensionalen Netzwerks, also nahe nahe der Perkolationsschwelle und iii) Perkolation mit hoher Sättigung des zweidimensionalen Netzwerks, aber noch nicht gleich dem Bulk-Verhalten. Dabei fällt in Abbildung 7.5 auf, dass bei Transparenzen nahe der der Perkolationsschwelle T_p auch Gleichung 7.4 die Messwerte nicht mehr beschreiben kann. Jüngere Monte Carlo-Simulationen von Li et al. zeigen, dass das Skalierungsgesetz für elektrische Perkolation, aus dem Gleichung 7.4 abgeleitet ist, nahe der Perkolationss-

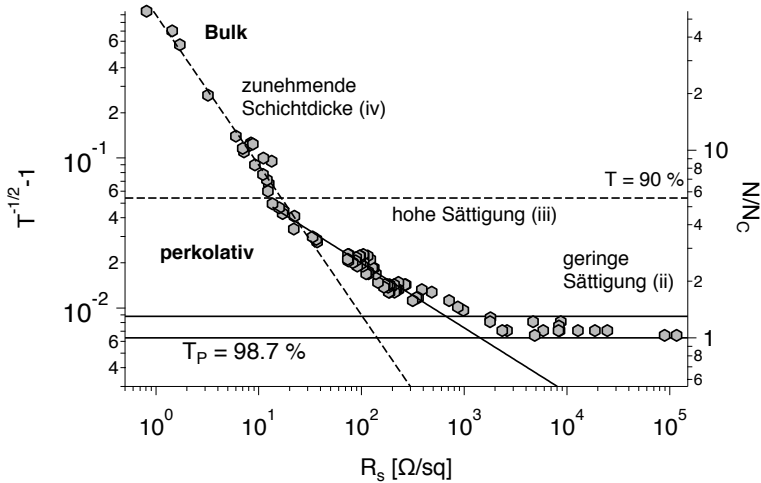


Abbildung 7.5: Linearisierter $T(R_s)$ -Verlauf für die AgNW-Schichten ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$), der die unterschiedlichen Bereiche der Perkolations verdeutlicht. Die gestrichelte Kurvenanpassung entspricht Gleichung 7.3 und die durchgezogene Anpassung entspricht Gleichung 7.4. Der Bereich zwischen der kritischen Belegungsdichte N_c und $1.3 N_c$ markiert den Bereich, für den entsprechend [Li10] das Perkolationsskalierungsgesetz nicht gilt.

schwelle, an der die Anzahl der AgNWs pro Flächeneinheit N sich N_c nähert, nicht gilt ($N/N_c < 1.3$) [Li10]. Dieser enge Bereich zwischen $T_p = 98.7\%$ und $T = 98.3\%$ ist in Abbildung 7.5 hervorgehoben. Somit verifizieren die experimentell ermittelten Werte dieser Arbeit jüngere theoretische Untersuchungen zur Perkolationsstübenförmiger Leiter.

Eine genaue Betrachtung der Kurvenanpassung zeigt auch, dass bereits ab $N/N_c \approx 2$ der berechnete $T(R_s)$ -Verlauf steiler verläuft als der experimentelle. In Abbildung 7.6 sind die Kurvenanpassungen mit Gleichung 7.4 für unterschiedliche Datengrenzen (grau hinterlegt) dargestellt. Die Untersuchung der elektrischen Perkolations stübenförmiger Leiter geht zurück bis auf die 1970er Jahre [Pik74]. Zunächst wurde angenommen, dass bei zweidimensionaler Perkolations der Perkolationsexponent einen universellen Wert von $n = 1.3$ annimmt. Spätere computergestützte Untersuchungen führten zu einer Aufweichung dieser Annahme und es konnte gezeigt werden, dass n auch niedrigere oder höhere Werte annehmen kann [Bal87, Bau09]. Das Vorliegen nicht-universeller Perkolationsexponenten ist der Tatsache geschuldet, dass die Kontaktwiderstände einen Einfluss auf $T(R_s)$ haben. Diese können bei metallischen Nanodrähten und auch bei Kohlenstoffnanoröhren durch Wärme bzw. durch Säurebehandlung nachträglich reduziert werden, was mit einem universellen Perkolationsexponenten unvereinbar ist. Jüngere experimentelle Werte in der Literatur bestätigen eine breite Verteilung von n [De10, Sor12]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine bisher in der Literatur nicht vorliegende hohe Anzahl an experimentel-

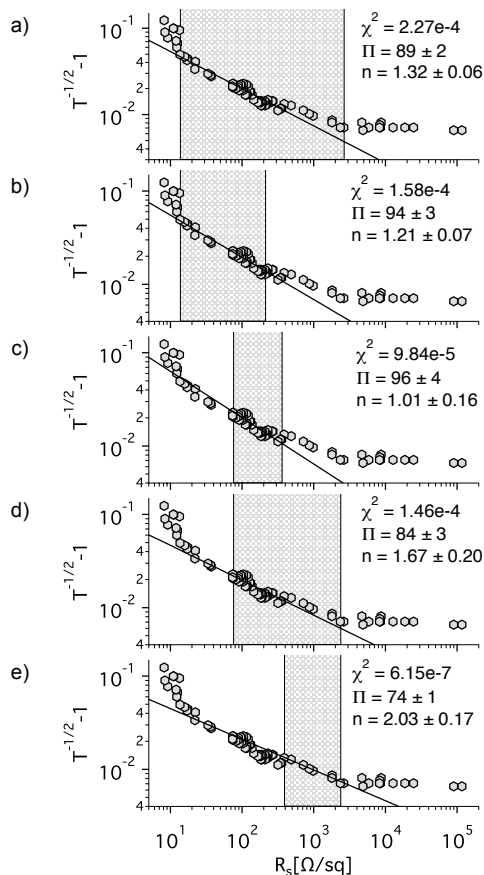


Abbildung 7.6: Nicht-konstante Perkolationsexponenten: Die Variation der Grenzen für die Kurvenanpassung mit Gleichung 7.4 weist eine Zunahme des Perkolationsexponenten n mit abnehmender Belegungsichte auf.

len Daten nahe der Perkolationschwelle generiert. Deshalb kann einen Schritt weiter gegangen und untersucht werden, ob n entlang des $T(R_s)$ -Verlaufs für ein bestehendes System konstant ist. Es zeigt sich, dass n mit abnehmender Belegungsichte größer wird, wie der Vergleich der Abbildungen 7.6 b und 7.6 e zeigt. Somit ist der Perkolationsexponent nicht nur nicht-universell, sondern innerhalb eines gegebenen Systems nicht-konstant.

7.2.3 Verringerung des Kontaktwiderstands durch Erwärmung

Nachdem im vorherigen Abschnitt ausführlich beschrieben wurde, dass der Kontaktwiderstand zwischen den AgNWs einen entscheidenden Einfluss auf den Schichtwi-

derstand R_s hat, wird im Folgenden auf die Reduzierung der Kontaktwiderstände $R_{Ag/Ag}$ und somit die Reduzierung von R_s eingegangen. Dies kann durch Erwärmen [Lan14a-b], durch plasmonisches Schweißen [Lee14] oder durch Anwendung von mechanischem Druck [Kha14] erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Schichten erwärmt, da plasmonisches Schweißen hinsichtlich der Skalierbarkeit der Prozesse schwer realisierbar ist und mechanisches Pressen aufgrund der geringen Adhäsion der AgNWs auf dem Substrat die Lage der AgNWs verändert und diese teilweise entfernt. Es wurden jeweils AgNW-Schichten mit den drei unterschiedlichen AgNWs der Durchmesser $d = 25, 31$ und 95 nm erzeugt und stufenweise für jeweils 2 min erhitzt. Hierfür wurde ein Ofen mit Heizplatte verwendet. Die angegebene Temperatur bezieht sich auf die eingestellte Temperatur am Ofen. Vor der Erwärmung hatten alle AgNW-Schichten einen Schichtwiderstand im Bereich von $1 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. Begonnen wurde bei einer Temperatur von $\vartheta = 80$ °C, die dann stufenweise um 10 °C erhöht wurde. Zwischen den Temperaturerhöhungen wurden die Schichten entnommen und R_s gemessen, nachdem die Schicht abgekühlt ist und sich ein konstanter Wert eingestellt.

In Abbildung 7.7 a sind die ermittelten Schichtwiderstände nach der jeweiligen Temperatur für die unterschiedlichen AgNWs dargestellt. Die optimale Temperatur, bei der sich ein Minimum für R_s einstellt, ist anhängig vom Durchmesser d . Dabei gilt, dass das Minimum bei größerem d bei einer höheren Temperatur liegt. Die Schichten weisen den niedrigsten Schichtwiderstand nach der Erwärmung bei 130 °C ($d = 25$ nm), 160 °C ($d = 31$ nm) und 270 °C ($d = 95$ nm) auf. Eine weitere Erhöhung der Temperatur bewirkt einen steilen Anstieg von R_s , im Falle der beiden dünneren AgNWs bis hin zum Ausbleiben elektrischer Leitfähigkeit ab einer Temperatur von 200 °C ($d = 25$ nm) bzw. 230 °C ($d = 31$ nm). Abbildung 7.7 b zeigt eine SFM-Aufnahme von AgNWs ($d = 31$ nm) nach einer Erwärmung bei 270 °C. Es ist erkennbar, dass sich die AgNWs auftrennen und teilweise zu dickeren Abschnitten zusammenziehen, wenngleich die Schmelztemperatur von Silber deutlich höher ist (962 °C). Dieses Phänomen ist als Rayleigh-Instabilität bekannt und es wurde an verschiedenen metallischen Nanodrähten beobachtet, dass eine Fragmentierung bereits deutlich unter der Schmelztemperatur des Metalls einsetzt [Lan14a, Li08, Shi07, Won12]. Dadurch entstehen isolierte Bereiche, die nicht mehr zur Perkolation beitragen. Die Bereiche, an denen die AgNWs fragmentieren, sind durch Kreise hervorgehoben. An diesen Stellen sind Ansammlungen kleiner Ag-Cluster zu erkennen. Schichten aus den dickeren AgNWs mit einem Durchmesser von $d = 95$ nm haben nach dem Erwärmen bei 270 °C hingegen das Optimum hinsichtlich der Leitfähigkeit erreicht. Die SFM-Aufnahme in Abbildung 7.7 c zeigt, dass keine Fragmentierung der AgNW stattgefunden hat.

Betrachtet man die AgNWs vereinfacht als starre Zylinder, ergibt sich an einem Kreuzpunkt keine flächige Kontaktstelle, sondern lediglich ein Linienkontakt [Woo14]. AgNWs sind jedoch weder starr noch zylindrisch. Sie haben einen pentagonalen Querschnitt, was zu einer flächigen Kontaktstelle führt. Sowohl die Duktilität als auch ein Einsinken der AgNWs ineinander erhöhen die Kontaktfläche. Wenngleich die Schwerkraft nur eine der wirkenden Kräfte ist, wird im Folgenden vereinfacht dargestellt, dass der obere Nanodraht in den unteren einsinkt, da anhand von SFM-

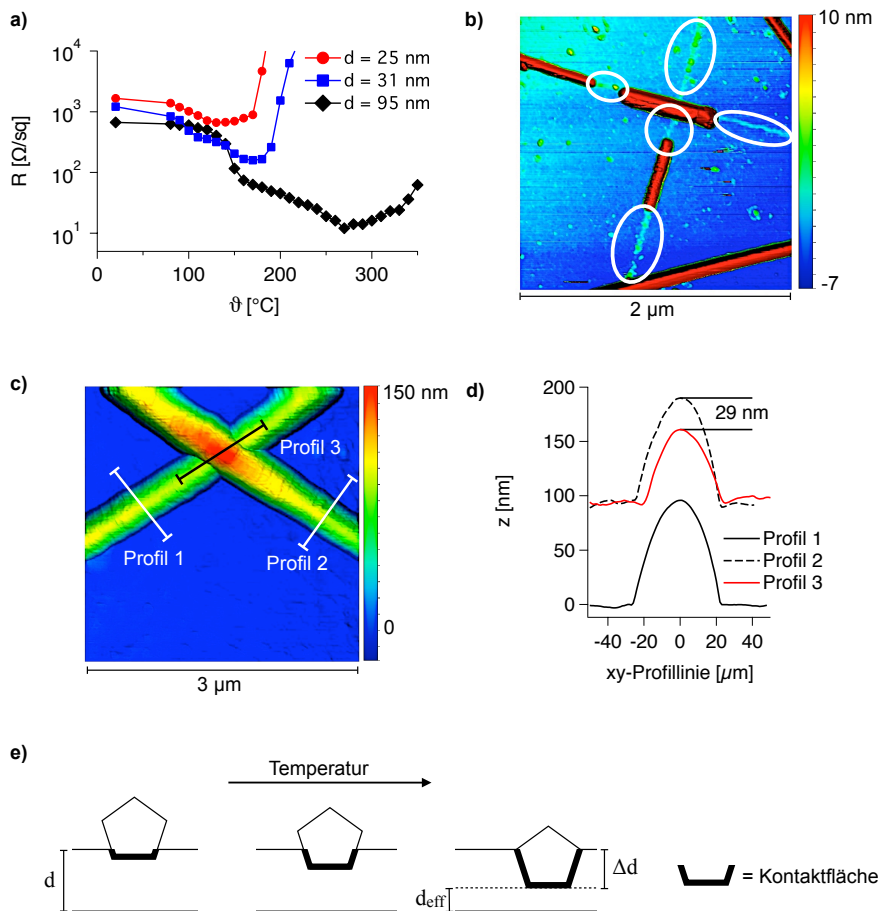


Abbildung 7.7: Einfluss der Sintertemperatur auf die elektrische Leitfähigkeit von AgNW-Schichten. a) Der Schichtwiderstand R_s in Abhängigkeit von der Temperatur ϑ für unterschiedliche AgNW-Durchmesser d . b) Das Höhenbild einer SFM-Aufnahme von AgNWs mit einem Durchmesser von $d = 31$ nm nach einer Erwärmung bei 270 °C. Die eingekreisten Bereiche markieren Ag-Cluster. c) Das Höhenbild einer SFM-Aufnahme der AgNWs mit $d = 95$ nm nach einer Erwärmung bei 270 °C und d) die aus dem Bild extrahierten Höhenprofile. Profil 2 ist dabei um das Maximum von Profil 1 angehoben. e) Schematische Darstellung des Einsinkens des oberen AgNWs bei steigender Temperatur.

Messungen argumentiert wird. Um dieses Einsinken des oberen Nanodrahts an einem Kreuzpunkt zu verifizieren, wurden die Höhenprofile der sich kreuzenden AgNWs aus der SFM-Aufnahme extrahiert. Dabei sind Profil 1 und Profil 2 die Höhenprofile des unteren bzw. des oberen Drahts außerhalb des Kontaktbereichs und Profil 3 das Höhenprofil des oberen Drahts am Kontaktbereich. In Abbildung 7.7 d sind diese Höhenprofile dargestellt. Das Profil 2 ist dabei um das Maximum von Profil 1 angehoben. Die Summe der beiden Höhenprofile 1 und 2 ergibt einen Wert von 190 nm, was dem doppelten Durchmesser der AgNWs entspricht. Die tatsächliche Höhe des Kreuzpunkts ist allerdings 161 nm, was bedeutet, dass der obere Draht den unteren um einen Wert von etwa $1/3 d$ durchdringt. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass dieses Ausmaß von verschiedenen Faktoren abhängt. Es wurde ein Beispiel gewählt, bei dem die beiden AgNWs einen in etwa gleichen Durchmesser von $d = 95$ nm besitzen. Die Durchmesserverteilung in Abbildung 6.2 c zeigt, dass der Durchmesser insbesondere für die dickeren AgNWs eine deutliche Abweichung aufweist. Außerdem ist davon auszugehen, dass der Winkel, mit dem sich die beiden AgNWs kreuzen, einen Einfluss auf die Eindringtiefe Δd hat. Da es sich als schwierig gestaltet, AgNWs mit dem gleichen Durchmesser und Kreuzungswinkel zu finden, ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Eindringtiefe quantitativ mit der Temperatur zu korrelieren. Eine derartige Korrelation versuchte jüngst Langley, indem insgesamt 25 AgNW-Kreuzpunkte anhand von SFM-Aufnahmen untersucht wurden [Lan14b]. Es stellte sich dabei heraus, dass der Höhenunterschied zwischen einem Kreuzpunkt bei 25°C und 240°C deutlich geringer ist als die Abweichung der AgNW-Durchmesser, was eine quantitative Interpretation schwierig macht. Ein mögliches Experiment wäre eine in-situ-Messung des Höhenprofils bei steigender Temperatur, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass durch die Temperaturänderung die Ausdehnung und damit das Schwingungsverhalten des Cantilevers beeinflusst wird.

Die Verringerung von R_s kann mit der zunehmenden Kontaktfläche $A_{\text{Ag}/\text{Ag}}$ zwischen den AgNWs erklärt werden, da für den Kontaktwiderstand $R_{\text{Ag}/\text{Ag}} \propto 1/A_{\text{Ag}/\text{Ag}}$ gilt. Mit zunehmender Eindringtiefe Δd nimmt die Kontaktfläche zwischen den AgNWs zu, was sich zunächst reduzierend auf R_s auswirkt. Dies ist in Abbildung 7.7 e schematisch dargestellt. Der schnelle Anstieg des Schichtwiderstands bis hin zum vollständigen Verlust der elektrischen Leitfähigkeit kann durch die beginnende Zersetzung durch die Rayleigh-Instabilität erklärt werden. Für die dickeren AgNWs ist ein weniger steiler Anstieg des Schichtwiderstands nach dem Erreichen des Temperaturoptimums zu verzeichnen. Es wird folgender Sachverhalt postuliert: Vor der Zersetzung durchdringen sich die AgNWs mit steigender Temperatur in einem größeren Ausmaß. Dadurch wird die Kontaktfläche zwischen den AgNWs weiter erhöht, was zwar zu einer Verringerung von $R_{\text{Ag}/\text{Ag}}$ führt, gleichzeitig aber den effektiven Durchmesser $d_{\text{eff}} = d - \Delta d$ verringert. Dies führt zu einer verringerten Leitfähigkeit entlang des unteren Nanodrahts, da der intrinsische Widerstand eines AgNWs R_{AgNW} invers proportional zur Querschnittsfläche des AgNWs ist. Das Minimum des Kurvenverlaufs in Abbildung 7.7 a stellt dabei das Gleichgewicht aus optimaler Kontaktfläche und hinnehmbarer Verringerung des für die intrinsische Leitfähigkeit zur Verfügung stehenden effektiven Durchmessers dar.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die hier gefundenen optimalen Sintertemperaturen für den jeweiligen AgNW-Durchmesser sich auf eine Behandlungszeit von wenigen Minuten, hier 2 min, beziehen. Eine deutlich längere Temperaturbehandlung kann zu einer Verschiebung des Optimums führen [Lan14a, Mad10]. Umgekehrt wird für AgNWs mit $d = 31$ nm bei einer sehr kurzen Erwärmung von 10 s bei 270 °C eine Verringerung von R_s festgestellt, während bei einer zweiminütigen Erwärmung die Leitfähigkeit gänzlich verschwindet. Unter prozesstechnischem Aspekt ist zu berücksichtigen, dass nicht jegliches Substrat diesen hohen Temperaturen ausgesetzt werden kann. Sehr lange Temperaturbehandlungen begünstigen außerdem die Oxidation des Silbers. Eine Erwärmungszeit im Bereich 60 bis 120 s ist für den Gesamtprozess der Erzeugung der transparenten Schichten geeignet und führt zu keiner großen Taktspreizung.

7.2.4 Auswirkungen anisotroper Perkolation

Der Schichtwiderstand wurde bisher entlang der Ziehrichtung des vorangegangenen Tauchziehprozesses gemessen. In Abschnitt 8.2.1 wird sich zeigen, dass beim Tauchziehen die Nassfilmhöhe geringer ist als die Länge der AgNWs. Somit verlieren die AgNWs einen Translations- und einen Rotationsfreiheitsgrad in der Brownschen Bewegung. Um festzustellen, ob es dadurch zu einer Vorzugsrichtung der AgNWs kommt und wie sich diese auf die Leitfähigkeit der transparenten Elektroden auswirkt, wird im Folgenden auf die anisotrope Perkolation eingegangen.

Die zweidimensionale Perkolation von Stäbchen mit einer anisotropen Winkelverteilung war lange Zeit kaum untersucht. Die Pionierarbeit stammt aus den 1980er Jahren und basiert auf rein simulativen Untersuchungen [Bal83]. Da Systeme aus stäbchenförmigen Nanostrukturen in den vergangenen Jahren ein technologisches Interesse hervorgerufen haben, entstanden in jüngerer Zeit weitere Arbeiten, die sich mit anisotroper Perkolation beschäftigen. Manche dieser Arbeiten basieren ausschließlich auf Simulationen [Beh07a, Beh07b], andere beziehen auch experimentelle Untersuchungen ein [Du05, Sim13, Zam11]. Diese Arbeiten beschäftigen sich mit Kohlenstoffnanoröhren als stäbchenförmige Leiter. Jüngst wurden weitere Simulationen zur anisotropen Perkolation von AgNWs durchgeführt [Jag15]. Alle Arbeiten kommen zu dem Ergebnis, dass bei ausgeprägter Anisotropie zum Erreichen von Perkolation mehr Stäbchen benötigt werden als im Falle einer statistischen Orientierung der Stäbchen. Bei leichter Anisotropie wurde allerdings eine Verbesserung der Leitfähigkeit festgestellt.

Von größerem Interesse ist an dieser Stelle, ob die Leitfähigkeit orthogonal zur Ziehrichtung gleichermaßen ausgeprägt ist wie parallel. Durch eine Vorzugsrichtung der AgNWs in x-Richtung werden weniger AgNWs benötigt, um ein durchgängiges Netzwerk in x-Richtung zu bilden als in y-Richtung. In Abbildung 7.8 a ist ein Bezugssystem für die Orientierung der AgNWs definiert. Der Nanodraht hat eine x- und eine y-Komponente, die jeweils zur Perkolation in die jeweilige Richtung beitragen. Dabei haben alle AgNWs eine Vorzugsrichtung außer diejenigen mit $\theta = \pm 45^\circ$. Für N AgNWs der Länge L mit der Orientierung θ ist demnach die Komponente in x-Richtung $C_x = NL \cdot \cos\theta$ und in y-Richtung $C_y = NL \cdot \sin\theta$. Die makroskopische Anisotropie $C_x/C_y = \cot\theta$ ist für $\theta = \pm 45^\circ$ gleich 1. Da sich die AgNWs nicht

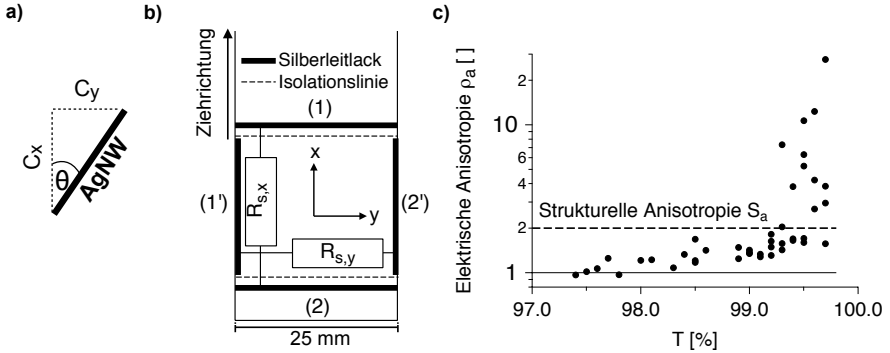


Abbildung 7.8: a) Bezugssystem für die Orientierung eines AgNWs. b) Vorgehensweise bei der Ermittlung der makroskopischen elektrischen Anisotropie. Gezeigt ist eine quadratische Fläche auf einem Glasobjektträger, der mit AgNWs im Tauchziehverfahren beschichtet wurde. Die Isolationslinien wurden mit einem Skalpell eingeritzt. c) Das Verhältnis ρ_a der gemessenen Schichtwiderstände orthogonal und parallel zur Ziehrichtung der Tauchziehs bei unterschiedlicher Transparenz T.

nur mit einem bestimmten θ orientieren, sondern θ in einem Bereich $[-\theta_t, \theta_t]$ Werte annimmt, gilt [Bal83]:

$$S_a = \frac{C_x}{C_y} = \frac{\sum_{i=1}^N |\cos\theta_i|}{\sum_{i=1}^N |\sin\theta_i|} \quad (7.6)$$

Dabei soll S_a hier als makroskopischer struktureller Anisotropiequotient bezeichnet werden. Ist $\theta_t < 90^\circ$ oder die Verteilung von θ nicht statistisch, liegt anisotrope Perkolat vor.

Die dargestellten Begebenheiten beziehen sich auf die strukturelle Perkolat, also der Ausbildung physischer Pfade entlang des Netzwerks. Diese sind Voraussetzung für die elektrische Perkolat. Da an dieser Stelle die Anisotropie der elektrischen Perkolat von größerem Interesse ist, wird der makroskopische elektrische Anisotropiequotient des Schichtwiderstands ρ_a wie folgt definiert:

$$\rho_a = \frac{R_{s,y}}{R_{s,x}} \quad (7.7)$$

Abbildung 7.8 b zeigt die Skizze eines mit AgNWs beschichteten Objektträgers und die Vorgehensweise der Messung. Zunächst wurden die transparenten Elektroden mit Silberleitlack so kontaktiert, dass $R_{s,x}$ bestimmt werden kann, dargestellt als (1) und (2). Anschließend wurden Kontakte an den Rändern des Substrats innerhalb der zuvor gemessenen quadratischen Fläche angebracht, dargestellt als (1') und (2'). Aufgrund der geringen Adhäsion der AgNWs können durch einfaches Ritzen mit einem scharfen Skalpell die Kontakte (1') und (2') von (1) und (2) isoliert wer-

den. Um verbliebene Kurzschlüsse auszuschließen, wurden vor der Messung von $R_{s,y}$ benachbarte Kontakte hinsichtlich der Abwesenheit elektrischer Leitung kontrolliert. In Abbildung 7.8 c ist die makroskopische elektrische Anisotropie durch den elektrischen Anisotropiequotienten ρ_a gegen die Transparenz der jeweiligen Probe aufgetragen. Die Proben stammen aus der Versuchsreihe in Abbildung 7.3. Es handelt sich um die AgNWs mit den Dimensionen $L = 19 \mu\text{m}$ und $d = 25 \text{ nm}$.

Es ist eindeutig zu erkennen, dass ab einer Transparenz von etwa 99 % eine ausgeprägte elektrische Anisotropie vorliegt. Bei geringerer Transparenz ist $R_{s,x}$ bei den meisten Proben zwar ebenfalls geringer als $R_{s,y}$, jedoch ist der Unterschied deutlich geringer. Falls sowohl $R_{s,x}$ als auch $R_{s,y} < 100 \Omega/\text{sq}$ sind, ist diese Abweichung tolerabel. Aus der Kurvenanpassung in Abbildung 7.3 ist ermittelbar, dass bei $T = 98.4 \% R_s = 100 \Omega/\text{sq}$ ist. Für $T \approx 97.7 \%$ sind sowohl $R_{s,x}$ als auch $R_{s,y} < 100 \Omega/\text{sq}$. Es zeigt sich also, dass eine elektrische Anisotropie eindeutig vorliegt, allerdings nur in demjenigen Bereich, der aufgrund der zu geringen Leitfähigkeit ohnehin nicht dem Anforderungsprofil genügt.

Eine unmittelbar an die soeben dargestellten Ergebnisse anknüpfende Frage ist, in welchem Ausmaß eine strukturelle Anisotropie vorliegt und wie diese die elektrische Anisotropie beeinflusst. Eine Aussage über das Ausmaß struktureller Anisotropie liefert die Winkelverteilung der AgNWs. Hierzu wurden SFM-Aufnahmen einer AgNW-Schicht mit geringer Belegungsichte ($T = 99.7 \%$) gemacht. Die Scanrichtung war für alle Proben die y-Richtung der in Abbildung 7.8 definierten Koordinaten. Mit der Visualisierungs- und Analyse-Software Gwyddion wurden insgesamt 420 AgNWs vermessen. Im Falle gekrümmter AgNWs wurde die Linie zwischen den beiden AgNW-Enden zur Bestimmung von θ verwendet. Bei gleichmäßiger Krümmung entspricht dies der Orientierung der Tangente an der Mitte des AgNWs. In Abbildung 7.9 a ist die Winkelverteilung dargestellt. Es liegt eindeutig eine Vorzugsrichtung vor, was auch qualitativ an den Abbildungen 7.9 b-f zu erkennen ist. Der Anteil der AgNWs mit einer größeren x-Komponente der Orientierung $-45^\circ < \theta < 45^\circ$ beträgt 78 % im Histogramm und 81 % in der Gaußschen Verteilung. Bei einer statistisch verteilten Orientierung läge dieser Anteil bei 50 %. Der strukturelle Anisotropiequotient beträgt für die 420 Werte $S_a \approx 2$ (Gleichung 7.6). Es wird davon ausgegangen, dass die ermittelte Winkelverteilung auch für die höheren Belegungsichten in Abbildungen 7.9 c-f gilt. Dies bedeutet, dass S_a für alle Transparenzen den gleichen Wert annimmt. In Abbildung 7.8 c ist dies durch die gestrichelte Linie veranschaulicht. Bei geringen Belegungsichten kann ρ_a deutlich größere Werte annehmen als anhand der strukturellen Anisotropie erwartet wird. Die Werte sind breit gestreut. Mit zunehmender Belegungsichte nimmt ρ_a geringere Werte als S_a an. Es ist ersichtlich, dass für die gegebene Winkelverteilung die effektive Länge der AgNWs in zur Ziehrichtung paralleler Orientierung größer ist als in orthogonaler, womit sich erklären lässt, dass $R_{s,y} > R_{s,x}$ ist.

Eine unterschiedliche Lage der Perkolationschwelle für die x- und die y-Richtung wird vermutet, kann allerdings anhand der Ergebnisse nicht eindeutig belegt werden. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass das Spektrometer die Transmission mit einer Genauigkeit von 0.1 % bestimmt. Um den Einfluss der anisotropen Perkolationsgenauer zu analysieren, wurden Simulationen durchgeführt, die die Perkolations-

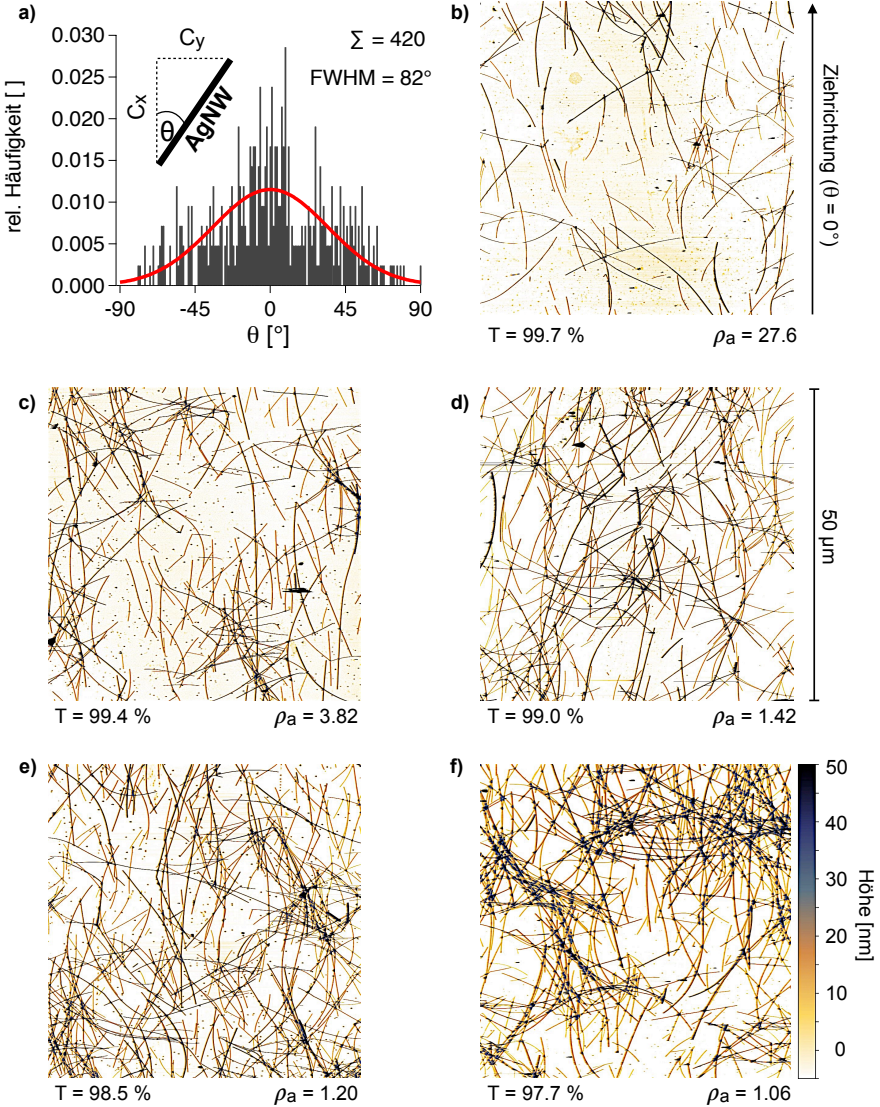


Abbildung 7.9: a) Orientierung der AgNWs relativ zur Ziehrichtung des Tauchziehverfahrens. Eine zur Ziehrichtung parallele Orientierung entspricht $\theta = 0^\circ$. Die Verteilung ist in der Summe auf 1 normiert. b)-f) Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einiger AgNW-Schichten aus Abbildung 7.8 c). Es sind die Höhenbilder der Messung gezeigt.

wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Belegungsdichte und der Orientierung der AgNWs ermitteln.

Mit der Software Mathematica[®] wurde eine statistische Ansammlung von N Stäbchen generiert, wobei die untersuchte Fläche einem Quadrat mit der Kantenlänge von $100 \mu\text{m}$ und die Länge der Stäbchen $L = 19 \mu\text{m}$ entspricht. Im Falle isotroper Orientierung der Stäbchen wurde θ ebenfalls statistisch generiert. Im Falle anisotroper Orientierung wurde eine Gaußsche Verteilung $\mathcal{N}_\theta(\mu, \sigma)$ angewandt. Der Erwartungswert beträgt dabei $\mu = 0^\circ$ und die Standardabweichung σ dieser Normalverteilung wird durch die Halbwertsbreite (full width at half maximum, FWHM = $2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma$) ausgedrückt. Eine detaillierte Beschreibung der Simulationen befindet sich Anhang 10.4.

In Abbildung 7.10 a sind die Winkelverteilungen dargestellt. Für jede dieser Winkelverteilungen wurde die Anzahl der Stäbchen N variiert und für jedes N wurden 100 Simulationen mit statistischer Position der Stäbchen durchgeführt. In Abbildung 7.10 b ist jeweils eine Simulation dargestellt. Anhand der 100 Simulationen kann die Perkulationswahrscheinlichkeit in x-Richtung (P_x) und in y-Richtung (P_y) ermittelt werden. In Abbildung 7.10 c sind diese Perkulationswahrscheinlichkeiten gegen N aufgetragen. Erwartungsgemäß ergibt sich im Falle isotroper Orientierung $P_x(N) = P_y(N)$. Es ist deutlich erkennbar, dass für geringes N die strukturelle Anisotropie des Netzwerks zu einer Separation von $P_x(N)$ und $P_y(N)$ führt. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Netzwerk kontinuierliche x-Pfade aufweist, ist größer als die Wahrscheinlichkeit kontinuierlicher y-Pfade. In Abbildung 7.10 b ist dies beispielhaft dargestellt. Die dicken Linien stellen Lücken dar, wodurch kontinuierliche y-Pfade nicht möglich sind. Die Separation von $P_x(N)$ und $P_y(N)$ nimmt mit dem Ausmaß der Vorzugsrichtung zu. Für FWHM = 45° ist $P_x(200) \approx 1$ und $P_y(200) \approx 0.1$. Die Daten können mit folgender Sigmoidfunktion beschrieben werden:

$$P(N) = \left[1 + e^{(N_h - N)s} \right]^{-1} \quad (7.8)$$

Dabei ist N_h der Wendepunkt bei $P = 0.5$ und s ein Parameter, der die Steigung der Kurve wiedergibt. Für die meisten Kurvenanpassungen ist $s = 0.07$ oder 0.08 , außer im Falle von P_y bei FWHM = 45° , wo $s = 0.04$ ist. Der Übergangsbereich, bei dem Perkolation einsetzt ist also breiter.

Wie bereits erwähnt, weiß man aus der Perkolationstheorie, dass die kritische Stäbchenzahl pro Flächeneinheit $N_c = 5.637/L^2$ beträgt [Li09b, Pik74]. Dies wurde allerdings für isotrope Perkolation festgestellt. Für $L = 19 \mu\text{m}$ ergibt sich $N_c = 156$ Stäbchen pro 0.01 mm^2 . Mit Gleichung 7.8 ergibt sich $P(156) = 0.9$ im Falle isotroper Perkolation (Abbildung 7.10 c). Als Perkulationsschwelle werden in der Literatur unterschiedliche Bezugspunkte verwendet. Dies ist zum einen der Wendepunkt des $P(N)$ -Verlaufs, also N_h bei $P = 0.5$ [Zen11]. Andere Arbeiten verwenden $P = 0.77$ als Perkulationsschwelle [Jan15, Mel13]. Ungeachtet dieser Festlegung ist durch strukturelle Anisotropie eine Verschiebung der Perkulationswahrscheinlichkeit deutlich erkennbar, was sich auch anhand der ermittelten Werte für N_h in Abbildung 7.10 c äußert.

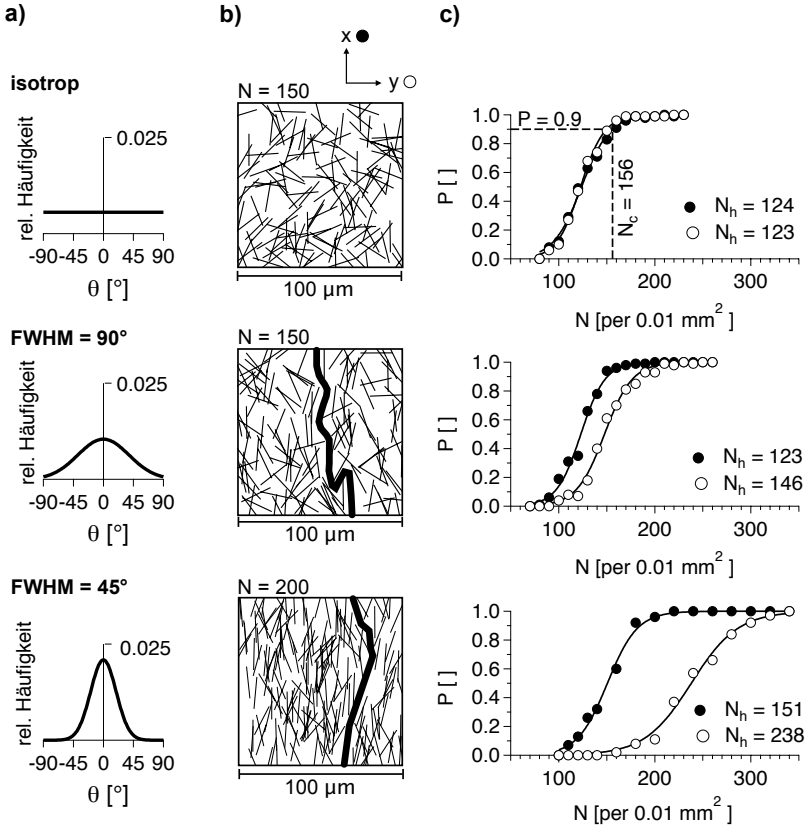


Abbildung 7.10: Simulationen zur anisotropen Perkolation stäbchenförmiger Leiter. a) Verteilung des Orientierungswinkels θ bei verschiedenen Ausprägungen der Anisotropie, ausgedrückt durch die Halbwertsbreite FWHM. b) Simulierte Netzwerke unter Berücksichtigung der jeweiligen Winkelverteilung. N ist die Anzahl der Stäbchen. Die dick dargestellten Pfade stellen Lücken im Netzwerk dar, die einen durchgängigen Pfad in y -Richtung verhindern. c) Perkolationswahrscheinlichkeit P in Abhängigkeit von der Stäbchenzahl pro Flächeneinheit N . Schwarze Punkte entsprechen der Perkolationswahrscheinlichkeit in x -Richtung (P_x) und weiße Punkte derjenigen in y -Richtung (P_y). Die durchgezogenen Kurven sind jeweils die Kurvenanpassungen mit einer Sigmoidfunktion (Gleichung 7.8).

Um die experimentellen Ergebnisse mit denen der Simulationen zu vergleichen und weitere Interpretationen abzuleiten, wird im Folgenden die Winkelverteilung mit $\text{FWHM} = 90^\circ$ genauer betrachtet, da diese mit der experimentellen Winkelverteilung ($\text{FWHM} = 82^\circ$) vergleichbar ist. In Abbildung 7.11 a ist das Verhältnis aus den Perkolationswahrscheinlichkeiten P_y/P_x , das aus den Kurvenanpassungen mit Gleichung 7.8 ermittelt wurde, bei unterschiedlicher Stäbchendichte dargestellt. Zu-

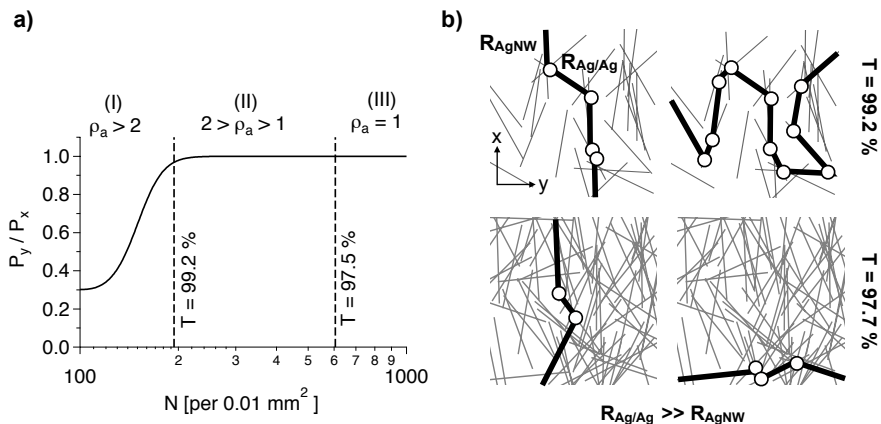


Abbildung 7.11: a) Das Verhältnis der Perkolationswahrscheinlichkeiten in y - und x -Richtung P_y/P_x in Abhängigkeit von der Stäbchendichte N und $\text{FWHM} = 90^\circ$. Die vertikalen Linien repräsentieren die Transparenzwerte, bei der der elektrische Anisotropiequotient ρ_a den strukturellen Anisotropiequotienten ($S_a \approx 2$) übersteigt ($T = 99.2\%$) und bei der elektrische Isotropie festgestellt wird ($T = 97.5\%$, $\rho_a \approx 1$), vgl. Abbildung 7.8. b) Simuliertes AgNW-Netzwerk mit einer Kantenlänge von $40\ \mu\text{m}$ und einer AgNW-Länge von $L = 19\ \mu\text{m}$. Die hervorgehobenen Pfade zeigen diejenigen Perkolationspfade, bei denen am wenigsten elektrisch ungünstige Ag/Ag-Kreuzpunkte, dargestellt durch Kreise, benötigt werden.

sätzlich sind diejenigen Transparenzwerte ($\%T = 100 - 87 \cdot \text{Nld}$, vgl. Gleichung 7.1) dargestellt, bei denen die elektrische Anisotropie ρ_a die strukturelle Anisotropie $S_a = 2$ deutlich übersteigt ($T = 99.2\%$) und bei der die transparenten Elektroden elektrisch isotrop sind ($T = 97.5\%$, $\rho_a \approx 1$), vgl. Abbildung 7.8. Der $\rho_a(T)$ -Verlauf wird dementsprechend in drei Bereiche I-III eingeteilt, innerhalb derer zwei im Folgenden beschriebene Effekte unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

Der erste Effekt betrifft die Perkolationswahrscheinlichkeit. Die Betrachtung der Abbildungen 7.8 c und 7.11 a zeigt, dass diejenige Transparenz, bei der ρ_a die strukturelle Anisotropie teilweise deutlich zu übersteigen beginnt, gleich der Transparenz ist, bei der die Perkolationswahrscheinlichkeiten in x - und y -Richtung nicht mehr gleich sind (Bereich I). Für $T < 99.2\%$ ist die Wahrscheinlichkeit der Perkolation in beide Richtungen gleich 1.

Dennoch tritt erst bei einer Transparenz von etwa 97.5% elektrische Isotropie auf. Dies wird einem weiteren Effekt zugesprochen, und zwar der Anordnung der Kontaktwiderstände, die durch die Orientierung der AgNWs ebenfalls anisotrop ist. In den vorangegangenen Abschnitten wurde ausführlich beschrieben, dass Kontakte zwischen den AgNWs nötig sind, damit sich die Elektronen entlang des Netzwerks bewegen können. Günstiger ist allerdings, wenn sich die Elektronen so lange wie möglich entlang eines AgNWs bewegen können, ohne für die Fortsetzung des Stromflusses in ein anderes AgNW diffundieren zu müssen. Dieser Sachverhalt soll anhand

von Abbildung 7.11 b erklärt werden. Der experimentell ermittelte strukturelle Anisotropiequotient beträgt $S_a \approx 2$, was bedeutet, dass die statistische effektive Länge der AgNWs in x-Richtung doppelt so lang ist wie in y-Richtung (Gleichung 7.6). Dementsprechend werden für die Bewegung der Elektronen in x-Richtung weniger Ag/Ag-Kontakte benötigt als in y-Richtung. Da der intrinsische Widerstand R_{AgNW} eines AgNWs weitaus geringer ist als der Kontaktwiderstand $R_{\text{Ag/Ag}}$, ist der resultierende makroskopische Schichtwiderstand $R_{s,x} < R_{s,y}$. Insbesondere bei geringer Belegungsdichte werden in y-Richtung deutlich mehr Ag/Ag-Kontakte für einen kontinuierlichen Pfad benötigt als in x-Richtung (Bereich II). Mit zunehmender Belegungsdichte steigt die Wahrscheinlichkeit, dass auch kontinuierliche Pfade vorkommen, die mit wenig Ag/Ag-Kontakten in y-Richtung auskommen, bis das Netzwerk schließlich elektrisch isotrop ist ($T = 97.5\%$, $\rho_a \approx 1$, Bereich III).

7.3 Gesteigerte optoelektrische Leistung durch elektrische Co-Perkolation

Die vorherigen Abschnitte befassten sich mit der Verbesserung der optoelektrischen Güte transparenter AgNW-Elektroden durch die Wahl eines möglichst hohen Aspektverhältnisses der Drähte sowie durch die Verringerung der Kontaktwiderstände zwischen den Drähten. Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Schichtwiderstands ist die Einbettung weiterer stäbchenförmiger Leiter ohne eine signifikante Verminderung der Transparenz. Zu diesem Zweck wurden in einem weiteren Tauchziehprozess SWCNTs in das AgNW-Netzwerk zugefügt. Grundsätzliche Ziele dieses Vorgehens sind die Aufrechterhaltung des ausreichend geringen Haze-Werts bei geringen AgNW-Belegungsdichten und eine Verringerung des Schichtwiderstands durch elektrische Co-Perkolation. Letzteres Ziel wurde in der Literatur bereits erreicht. Tokuno et al. [Tok12] sowie Stapleton et al. [Sta13] untersuchten AgNW/SWCNT-Schichten und stellten eine etwa vierfache Verringerung des Schichtwiderstands verglichen mit den reinen AgNW-Schichten fest. Beide Arbeiten beziehen sich allerdings auf einen Bereich von $T \approx 80\%$, also deutlich unter dem industriell geforderten Bereich von $T = 90\%$, der unter Berücksichtigung des Haze-Werts für AgNW-Schichten sogar im Bereich von über 97% liegt, wie in Abschnitt 7.2.1 gezeigt wurde.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die elektrische Co-Perkolation im ultra-transparenten Bereich bei dem die Belegungsdichte der AgNWs gering ist. Die SWCNT-Dispersionen aus Abschnitt 6.2 wurden für den zweiten Beschichtungsschritt verwendet. Im Laufe dieses Abschnitts wird sich zeigen, dass die Co-Perkolation von SWCNTs mit AgNWs einen enormen Einfluss auf den Schichtwiderstand haben kann. Es wird sich allerdings auch zeigen, dass das Ausmaß der Verringerung von R_s stark abhängig von der Belegungsdichte der AgNWs, deren Aspektverhältnis sowie teilweise von der SWCNT-Art ist.

Die Ziehgeschwindigkeit betrug für alle Beschichtungen mit den wässrigen SWCNT-Dispersionen 20 mm/min . Anschließend wurden die Schichten entsprechend der Ergebnisse aus Abschnitt 7.2.3 erhitzt. Dies bedeutet, es wurden abhängig vom Durchmesser d der AgNWs eine Temperatur von 120 °C ($d = 25\text{ nm}$), 150 °C ($d = 31\text{ nm}$) und 250 °C ($d = 95\text{ nm}$) an der Heizplatte eingestellt. Die Tauchzyklen wurden

Tabelle 7.1: Anzahl der Tauchzyklen der AgNW-Schichten ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) mit der SWCNT-Dispersion (CoMoCat-CG200). Die fetten Werte repräsentieren die reinen AgNW-Schichten (0 Tauchzyklen) und diejenigen AgNW/SWCNT-Hybridschichten des letzten Tauchzyklus.

Tauchzyklen	T [%]	R [Ω/sq]	Tauchzyklen	T [%]	R [Ω/sq]	Tauchzyklen	T [%]	R [Ω/sq]
0	98.7	~110 000	0	97.7	487	0	96.3	91
1	98.7	8438	1	97.7	181	1	96.2	60
2	98.6	4237	2	97.6	153	2	96.0	51
3	98.6	1937	3	97.5	128	3	96.0	48
4	98.6	1603	4	97.5	118			
5	98.5	1567	5	97.4	109	0	96.0	75
						1	95.9	55
0	98.5	8356	0	97.5	356	2	95.7	48
1	98.5	1766	1	97.5	136	3	95.6	43
2	98.4	678	2	97.4	103			
3	98.3	399	3	97.4	89	0	95.6	68
4	98.3	361	4	97.4	82	1	95.6	51
5	98.2	245	5	97.3	77	2	95.4	42
						3	95.3	37
0	98.3	1804	0	96.7	117			
1	98.3	803	1	96.6	68			
2	98.3	347	2	96.4	58			
3	98.2	238	3	96.3	53			
4	98.2	207	4	96.3	51			
5	98.1	196	5	96.3	49			

so lange wiederholt, bis ein weiterer Tauchzyklus keine signifikante Änderung von R_s bewirkte. Tabelle 7.1 zeigt die Werte einiger Proben bestehend aus AgNWs ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) und SWCNTs (CoMoCat CG200, 1. Dispergierdurchgang, Abschnitt 6.2.3).

Die Verringerung des Schichtwiderstands durch die Einbettung der SWCNTs ist eindeutig zu erkennen. Die markanteste Verringerung ist jeweils nach dem ersten Tauchzyklus zu verzeichnen. In Abschnitt 7.2.1 wurde gezeigt, dass für einen geforderten Haze-Wert von $H < 1.8 \%$ gilt, dass im Falle von AgNWs mit einem Durchmesser von 31 nm die Transparenz nicht geringer als 97 % sein darf. Ein Blick in Tabelle 7.1 zeigt, dass der industrielle Schichtwiderstand von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ mit reinen AgNW-Schichten der vorliegenden Dimensionen für $T > 97 \%$ nicht erreicht werden kann. Nach der Zugabe der SWCNTs können die industriell geforderten Werte hingegen erreicht werden. Abbildung 7.12 a stellt die optoelektrische Güte der AgNW/SWCNT-Hybridschichten im Vergleich zu den reinen AgNW-Schichten graphisch dar. Dargestellt ist der industriell relevante Bereich um $R = 100 \Omega/\text{sq}$. Die volle und die gestrichelte Kurve sind die Kurvenanpassungen mit Gleichung 7.4. Durch die Zugabe der SWCNTs ändern sich der Gütefaktor Π und der Perkolationsexponent n von $\Pi = 89$ und $n = 1.32$ auf $\Pi = 175$ und $n = 0.51$.

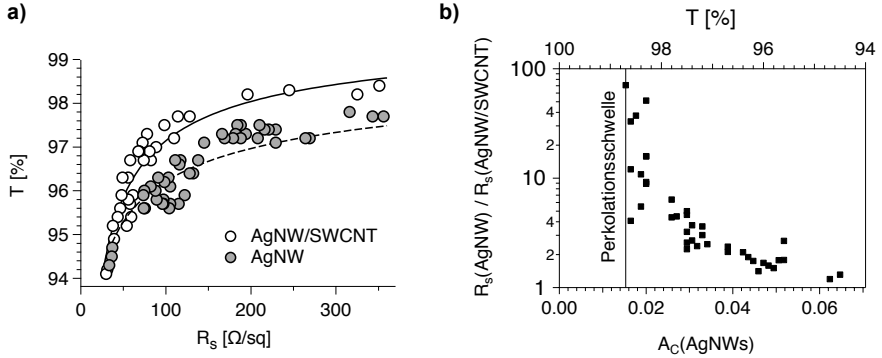


Abbildung 7.12: Auswirkung der Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs auf die optoelektrische Güte. a) $T(R_s)$ -Verlauf für die reinen AgNW-Schichten ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) und die AgNW/SWCNT-Hybridschichten nach dem letzten Tauchzyklus (vgl. Tabelle 7.1). Die Kurven entsprechen einer Anpassung mit Gleichung 7.4. b) Die Verhältnisse aus dem Schichtwiderstand der AgNW-Schichten vor und nach dem Einbau der SWCNTs bei verschiedenen Belegungsichten A_c der AgNWs, die aus der Transparenz T berechnet werden kann.

Es zeigt sich, dass der Einfluss der SWCNTs auf R_s quantitativ abhängig von der Belegungsichte der AgNWs ist. So ist R_s der reinen AgNW-Schichten bei $T = 97.7 \%$ verglichen mit den AgNW/SWCNT-Schichten um den Faktor 4.5 höher, während er bei $T = 98.7 \%$ R_s um den Faktor 70 größer ist. In Abbildung 7.12 b ist das Verhältnis aus den Schichtwiderständen reiner AgNW-Schichten und der von AgNW/SWCNT-Schichten gegen die Transparenz T und die Belegungsichte A_c der AgNWs aufgetragen. Nahe der Perkolationschwelle der AgNWs ist der Einfluss der SWCNTs auf die optoelektrische Güte weitaus größer. Bisher wurde ein Effekt dieses Ausmaßes in der Literatur nicht beobachtet. Jüngere Arbeiten berichten zwar über eine Steigerung der Leitfähigkeit um den Faktor 4, allerdings bei deutlich geringeren Transparenz-Werten ($T \approx 80 \%$) und somit deutlich unterhalb des industriell geforderten Bereichs [Tok12]. Eine weitere kürzlich veröffentlichte Arbeit zu AgNW/SWCNT-Hybridschichten im Bereich von $T > 90 \%$, die die Erhöhung der Stabilität unter Stromdurchfluss behandelt, berichtet sogar über eine Verminderung der optoelektrischen Güte durch die Anwesenheit von SWCNTs in AgNW-Netzwerken [Woo14]. Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Steigerungen der Leitfähigkeit um einen Faktor von bis zu 70 liegt zum einen an der Untersuchung des Bereichs nahe der kritischen Belegungsichte der AgNWs und zum anderen kommt der Temperaturbehandlung eine große Bedeutung zu.

Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt wurde, ist die Verringerung der Kontaktwiderstände zwischen AgNWs ein ausschlaggebender Faktor zum Erreichen eines geringen Schichtwiderstands. Für die Ag/SWCNT-Kontaktwiderstände scheint ähnliches zu gelten. Nach der Einbettung von SWCNTs, aber vor der Temperaturbehandlung, ist eine leichte Verringerung von R_s zu beobachten. Die weitaus

ausgeprägtere Reduzierung von R_s geschieht jedoch erst durch die Wärmebehandlung der AgNW/SWCNT-Hybridschichten. Offensichtlich werden wie bei der Reduktion der Ag/Ag-Kontaktwiderstände auch die Ag/SWCNT-Kontaktwiderstände reduziert. Diese Beobachtung stimmt der Arbeit von Woo et al. überein [Woo07]. Dort wurde der Kontaktwiderstand zwischen einzelnen SWCNTs und einem Metall durch elektrisch induziertes lokales Erhitzen verringert. Der Kontaktwiderstand zwischen metallischen SWCNTs und einer Palladium-Elektrode konnte vom ein- bis zweistelligen Megaohm-Bereich zum dreistelligen Kiloohm-Bereich reduziert werden. Für halbleitende SWCNTs wurden teilweise größere Änderungen festgestellt.

Abbildung 7.13 zeigt eine SFM- und eine SEM-Aufnahme einer AgNW ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) / SWCNT(CoMoCat CG200)-Schicht. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass im Gegensatz zu den reinen SWCNT-Schichten, bei denen sich die Tensidreste störend auf die SFM-Aufnahme auswirkten, die AgNW/SWCNT-Schichten nicht mit einem weiteren Tauchziehprozess in Wasser von Tensidpartikeln befreit werden mussten, um am Rasterkraftmikroskop vermessen werden zu können. Anscheinend ist die Haftung auf den AgNW-Schichten nicht ausreichend, um größere Tensidpartikel auf der Oberfläche zu binden.

Da ein derartig ausgeprägter Unterschied des Einflusses der SWCNTs auf $T(R_s)$ zwischen $T \approx 96 \%$ und $T \approx 98 \%$ nicht erwartet wurde, wird im Folgenden eine Interpretation dieses Phänomens vorgestellt. Wie in Abschnitt 7.2.2 vorgestellt wurde, ist $T(R_s)$ bei einer Belegungsdichte der AgNWs etwas unter der kritischen Belegungsdichte an der Perkolationsschwelle von der ungesättigten Anzahl an Ag/Ag-Kontaktstellen beeinflusst und eine weitere Erhöhung der Anzahl an AgNWs führt zu einer weitaus signifikanteren Reduzierung von R_s als es bei höheren Belegungsdichten der Fall ist. Die mikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 7.13 zeigen zum einen, dass die SWCNTs die AgNWs miteinander elektrisch verbinden können und somit weitere Perkulationspfade erzeugen. Zum anderen ist insbesondere bei der SEM-Aufnahme erkennbar, dass die Anzahl der SWCNTs pro Flächeneinheit weitaus größer ist als die Anzahl der AgNWs, wengleich die gesamte Belegungsdichte zum Großteil von den AgNWs bestimmt wird, da sich T durch die SWCNTs nur um $\Delta T = 0.2 \%$ ändert.

Die ausgeprägte Erweiterung der Perkulationspfade durch Schaffung zusätzlicher Kontaktstellen führt zu der Frage, ob die Qualität oder die Anzahl der Kontaktstellen einen größeren Einfluss auf $T(R_s)$ hat. Diese Frage stellte sich bereits beim Vergleich reiner AgNW-Schichten hinsichtlich der Dimensionen in Abschnitt 7.2.2 und es zeigte sich, dass die Anzahl der Kontaktstellen bei einer Belegungsdichte nahe der Perkolationsschwelle den größeren Einfluss hat und die dickeren AgNWs mit größerer Kontaktfläche zwischen den AgNWs erst bei niedrigerer Transparenz eine bessere optoelektrische Güte aufweisen (vgl. Abbildung 7.3 b). Ähnliches scheint für die AgNW/SWCNT-Schichten zu gelten, da unter Berufung auf Literaturwerte die Ag/Ag-Kontaktwiderstände deutlich niedriger sind als die Ag/SWCNT-Kontaktwiderstände. Ausgehend von Monte-Carlo-Simulationen und mithilfe der Kirchhoffschen Gesetze für statistisch verteilte Widerstände sowie der Vergleich mit experimentellen Daten gelang es Mutiso et al., den Ag/Ag-Kontaktwiderstand als $R_{\text{Ag/Ag}} = 1.5\text{-}2.5 \text{ k}\Omega$ zu bestimmen [Mut13a]. Der Kontaktwiderstand zwischen ei-

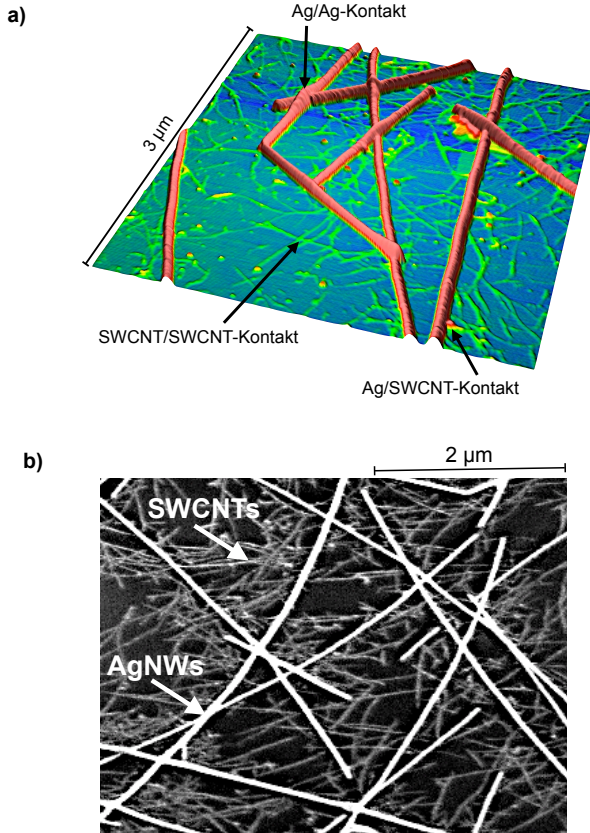


Abbildung 7.13: Mikroskopische Untersuchung der AgNW/SWCNT-Hybridschichten. a) SFM-Aufnahme und b) SEM-Aufnahme einer AgNW/SWCNT-Schicht. Die optoelektrische Güte ändert sich von $R_s = 1804 \Omega/\text{sq}$; $T = 98.3 \%$ auf $R_s = 196 \Omega/\text{sq}$; $T = 98.1 \%$ nach der Zugabe der SWCNTs.

nem SWCNT und einem Metall liegt hingegen im Bereich von 10^5 - $10^{10} \Omega$ [Woo07]. Sowohl bei Ag/Ag- als auch bei Ag/SWCNT-Überlappungen sind die Kontaktwiderstände abhängig von verschiedenen Faktoren. Im Falle der AgNWs ist dies die Kontaktfläche, die abhängig ist vom Durchmesser der AgNWs und von weiteren Prozessschritten nach der Beschichtung wie im Rahmen dieser Arbeit die Temperaturbehandlung. Im Falle der Ag/SWCNT-Kontakte kommt hinzu, dass der Kontaktwiderstand auch davon bestimmt wird, ob das SWCNT metallisch oder halbleitend ist, was die breite Verteilung der Metall/SWCNT-Kontaktwiderstände in [Woo07] erklärt. Der Anteil metallischer SWCNTs beträgt bei CoMoCat CG200-SWCNTs 54 % (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Da wie soeben erörtert, die festgestellte Reduzierung von R_s durch die Einbettung der SWCNTs nicht durch die Qualität der Ag/SWCNT-Kontakte entstehen kann, liegt nahe, dass der beobachtete Synergieeffekt durch die Schaffung neuer Perkolationspfade entsteht. Diese These lässt sich durch jüngere Literatur zur Perkolations-theorie stäbchenförmiger elektrischer Leiter stützen. Mit Monte-Carlo-Simulationen und dem Kirchhoffschen Gesetz wurde ein System bestehend aus elektrisch perkolierenden stäbchenförmigen Leitern hinsichtlich des Verhältnisses der Kontaktwiderstände und der intrinsischen Widerstände der Drähte $R_{\text{Kontakt}}/R_{\text{Draht}}$ untersucht [Li10]. Für $R_{\text{Kontakt}} \gg R_{\text{Draht}}$ ist der Schichtwiderstand R_s von R_{Kontakt} dominiert und eine Erhöhung der Anzahl der Kontaktstellen erhöht die Leitfähigkeit signifikant, selbst wenn R_{Kontakt} groß ist. Für das in dieser Arbeit vorliegende System aus AgNWs und SWCNTs bedeutet dies, dass trotz der hohen Werte von $R_{\text{SWCNT/SWCNT}}$ und $R_{\text{Ag/SWCNT}}$ verglichen mit $R_{\text{Ag/Ag}}$ die Leitfähigkeit durch die deutlich höhere Anzahl der SWCNT/SWCNT- und Ag/SWCNT-Kontakte erreicht wird.

Sobald sich ein Weg für die Ladungsträger über reine AgNW-Perkolationspfade ergibt, nimmt die Anwesenheit der SWCNTs an Bedeutung ab. Abbildung 7.14 a zeigt ein Minimalbeispiel für die Co-Perkolation zwischen AgNWs und SWCNTs. Die Funktion der SWCNTs besteht bei geringer Belegungs-dichte der AgNWs darin, Inseln aus AgNWs, die ohne Anwesenheit der SWCNTs isoliert wären, zu verbinden. Da nahe der kritischen Belegungs-dichte N_c die Anzahl dieser Inseln am höchsten ist, ist der Einfluss der SWCNTs dort am stärksten ausgeprägt. Im Falle einer Sättigung des Netzwerks mit AgNWs, also einer Beteiligung aller AgNWs an der Perkolation, werden keine SWCNTs zur Vervollständigung der Perkolationspfade benötigt (unteres Beispiel in Abbildung 7.14 a).

Wendet man die linearisierte Darstellung der optoelektrischen Güte $T(R_s)$ auf die ermittelten Daten der AgNW/SWCNT-Hybridschichten an, fällt ein weiterer Effekt hinsichtlich der elektrischen Co-Perkolation auf. In Abbildung 7.14 b werden die AgNW-Schichten mit den AgNW/SWCNT-Hybridschichten verglichen. Die Verringerung des Perkolations-exponenten n der Kurvenanpassung mit Gleichung 7.4 wurde bereits diskutiert (Abbildung 7.6). Ebenso wurde bereits festgestellt, dass die Werte für eine Teilchenzahl pro Flächeneinheit N , die geringer ist als $1.3 N_c$, sich nicht mehr mit dieser Gleichung anpassen lassen. Grund dafür ist, dass Gleichung 7.4 aus dem Perkolations-skalierungsgesetz $1/R_s \propto (N - N_c)^n$ abgeleitet wurde, was für $N/N_c < 1.3$ nicht mehr gültig ist. Es ist erkennbar, dass nach der Einbettung der SWCNTs sich die Messwerte nahe der Perkolations-schwelle besser mit Gleichung 7.4 beschreiben lassen, da zwar die Belegungs-dichte A_c nur unwesentlich, aber die Anzahl der Stäbchen pro Flächeneinheit deutlich erhöht wird. Da die Belegungs-dichte aus T ermittelt wird und die Änderung von T durch die Anwesenheit der SWCNTs sehr gering ist, ist es schwer aus T die Belegungs-dichte der SWCNTs zu ermitteln, weshalb auch im Falle der AgNW/SWCNT-Hybridschichten nur die Anzahl der AgNWs pro Flächeneinheit N aufgetragen wird. Die tatsächliche Anzahl der stäbchenförmigen Leiter ist durch die Anwesenheit der SWCNTs jedoch deutlich erhöht, weshalb das Perkolations-skalierungsgesetz auch im vormals nicht beschreibbaren Bereich zumindest besser mit den Messwerten übereinstimmt. Streng

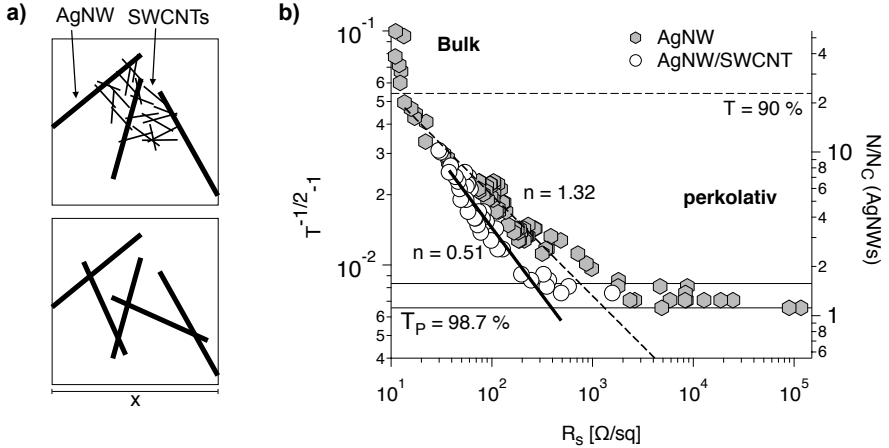


Abbildung 7.14: Beschreibung der elektrischen Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs. a) Schematische Darstellung der Schaffung elektrischer Kurzschlüsse durch co-perkolierende SWCNTs in einem AgNW-Netzwerk. b) Linearisierter $T(R_s)$ -Verlauf für die AgNW- und AgNW/SWCNT-Hybridschichten. Die Kurvenanpassung entspricht Gleichung 7.4. Wie bereits in Abbildung 7.5 markieren die durchgezogenen horizontalen Linien den Bereich zwischen der kritischen Belegungsdichte N_c und $1.3 N_c$, für den entsprechend [Li10] das Perkolationskalierungsgesetz nicht gilt.

genommen handelt es sich beim ermittelten Perkolationsexponenten $n = 0.51$ und dem Gütefaktor $\Pi = 175$ aus Gleichung 7.4 um die Werte für das Gesamtsystem aus AgNWs und SWCNTs. Vernachlässigt man die Überlappungsflächen zwischen den AgNWs und den SWCNTs untereinander sowie diejenigen zwischen den AgNWs und den SWCNTs, kann die Transparenz T getrennt voneinander aus der Summe der Belegungsdichte betrachtet werden. Für die $T(R_s)$ -Abhängigkeit hat dies folgende Konsequenz.

$$T = T_{AgNW} - \Delta T = \left[1 + \frac{1}{\Pi} \left(\frac{Z_0}{R_{s,AgNW/SWCNT}} \right)^{1/(n+1)} \right]^{-2} \quad (7.9)$$

Hierbei ist T_{AgNW} die Transparenz der reinen AgNW-Schichten vor der Einbettung der SWCNTs und ΔT der Transparenzverlust durch die SWCNTs nach der Einbettung. Der Schichtwiderstand des Gesamtsystems $R_{s, AgNW/SWCNT}$ kann nicht ohne weiteres in die Komponenten der Einzelsysteme $R_{s, AgNW}$ und $R_{s, SWCNT}$ unterteilt werden. Grund dafür ist, dass $R_{s, AgNW} \ll R_{s, SWCNT}$ ist, wenn man die Schichten reiner AgNWs und reiner SWCNTs in diesem Transparenzbereich miteinander vergleicht. Im Rahmen dieser Arbeit liegt ΔT bei Werten von $\Delta T = 0.1 - 0.4 \%$, was einer Transparenz von 99.6 - 99.9 % der reinen SWCNT-Schichten entspricht. Bei diesen Transparenzen ist der Schichtwiderstand $R_{s, SWCNT}$ entweder im Megaohm-Bereich oder nicht messbar, was eine Aufteilung von $R_{s, AgNW/SWCNT}$ unmöglich

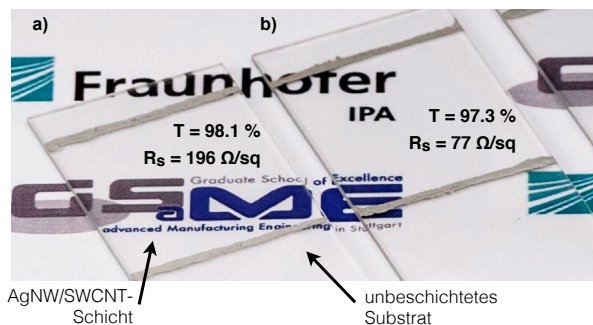


Abbildung 7.15: Optisches Erscheinungsbild der AgNW/SWCNT-Schichten. Die Schichten sind für das bloße Auge nicht vom unbeschichteten Substrat zu unterscheiden.

macht. Hinzu kommt, dass ein System aus elektrisch co-perkolierenden AgNWs und SWCNTs ein System mit einer Vielzahl an Einflussgrößen ist.

Abbildung 7.15 zeigt zwei Glasobjektträger, die mit dem Tauchziehverfahren mit AgNWs ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) und anschließend mit SWCNTs (CoMoCat CG200) beschichtet wurden. Die Schichten befinden sich zwischen den beiden Ag-Kontakten auf einer Fläche von $25 \times 25 \text{ mm}$. Optisch unterscheiden sich die Proben kaum von den unbeschichteten Teilen der Substrate. Insbesondere Probe b) ist von industriellem Interesse, da hier die Transparenz $T = 97.3\%$ ist und der Schichtwiderstand weniger als $100 \Omega/\text{sq}$ beträgt. Aus der in Abbildung 7.2 dargestellten linearen Abhängigkeit des Haze-Werts H von T ergibt sich für $d = 31 \text{ nm}$ $H = 1.58\%$ inklusive Substrat ($H = 0.58\%$). Dieser Wert liegt im akzeptablen Bereich. Allerdings ist der Schichtwiderstand der reinen AgNW-Schicht mit $R_s = 356 \Omega/\text{sq}$ deutlich über dem industriell geforderten Bereich von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$. Durch das Einbetten der SWCNTs wird im Falle dieser Probe ein Schichtwiderstand von $77 \Omega/\text{sq}$ erreicht. Da sich die Trübung durch die SWCNTs nicht verändert, wird somit sowohl hinsichtlich des Haze-Werts als auch hinsichtlich der Leitfähigkeit der industriell relevante Bereich erreicht.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die Verwendung der AgNWs mit $L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$ und SWCNTs, die aus dem CoMoCat-Prozess stammen. Es wurde eine signifikante Verbesserung der optoelektrischen Güte erreicht (Π steigt von 89 auf 175 nach Zugabe der SWCNTs). Ein Blick auf Abbildung 7.3 zeigt allerdings auch, dass Schichten mit längeren AgNWs ($L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$) einen Gütefaktor von $\Pi = 350$ aufweisen und somit eine deutlich bessere optoelektrische Güte besitzen als die AgNW/SWCNT-Hybridschichten bestehend aus kürzeren AgNWs. Zum Vergleich weisen die AgNW/SWCNT-Schichten mit $L(\text{AgNW}) = 11 \mu\text{m}$ bei $T = 98.1\%$ einen Schichtwiderstand von $R_s = 196 \Omega/\text{sq}$ auf, während die reinen AgNW-Schichten mit $L(\text{AgNW}) = 19 \mu\text{m}$ bei dieser Transparenz bereits einen Wert von $R_s = 80 \Omega/\text{sq}$ besitzen. Für den Ansatz, zur Steigerung der Leitfähigkeit SWCNTs in AgNW-Schichten einzubetten, bedeutet dies, dass der

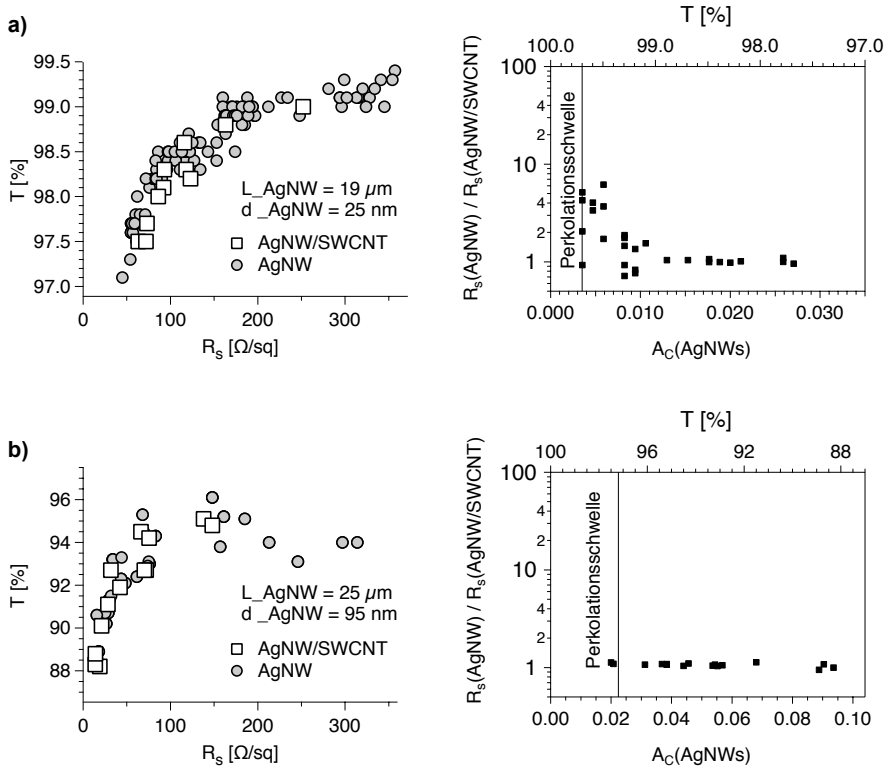


Abbildung 7.16: Einfluss der AgNW-Dimensionen auf den Effekt der elektrischen Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs. Die Vorgehensweise erfolgt analog zu Abbildung 7.12.

Effekt der Co-Perkolation zwar ausgeprägt ist, allerdings können deutlich bessere Werte schlichtweg durch die Verwendung längerer AgNWs erreicht werden. Folglich ergibt sich die Frage, wie sich die Einbettung von SWCNTs auf die optoelektrische Güte der Schichten bestehend aus den langen AgNWs auswirkt. Hierzu wurden einige Proben der AgNW-Schichten mit $L(\text{AgNW}) = 19 \mu\text{m}$ mit der gleichen Vorgehensweise wie vormals die kürzeren AgNWs mittels des Tauchziehverfahrens mit CoMoCat-CG200 SWCNTs beschichtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.16 a dargestellt. Es stellt sich heraus, dass die Anwesenheit der SWCNTs im Bereich des industriell interessanten Bereichs von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ keine Relevanz hat. Im Vergleich zu den AgNWs aus Abbildung 7.12 a ist die Perkolation der AgNWs bereits weit genug fortgeschritten, um nicht mehr auf die Verbrückung isolierter AgNWs durch co-perkolierende SWCNTs angewiesen zu sein. Analog zur bisherigen Beschreibung sind auch für die Schichten mit $L(\text{AgNW}) = 19 \mu\text{m}$ in Abbildung 7.16 a das Verhältnis der Schichtwiderstände reiner AgNW-Schichten zu den AgNW/SWCNT-

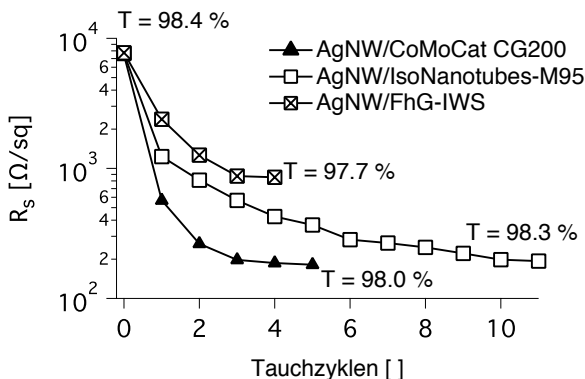


Abbildung 7.17: Einfluss des SWCNT-Rohmaterials auf die elektrische Co-Perkolation von AgNWs und SWCNTs. Verschiedene SWCNTs, deren Charakterisierung in Abschnitt 6.2 vorgestellt ist, wurden mit dem Tauchziehprozess in AgNW-Schichten ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) eingebettet. Die Grafik zeigt die Abnahme des Schichtwiderstands R_s mit der Anzahl der Tauchzyklen der AgNW-Schichten in den SWCNT-Dispersionen.

Hybridschichten bei unterschiedlicher Transparenz T und Belegungsdichte A_c der AgNWs aufgetragen. Es zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie in Abbildung 7.12 b, wenngleich nicht gleichermaßen ausgeprägt. Auch hier ist der Einfluss der SWCNTs nahe der Perkolationschwelle der AgNWs am deutlichsten ausgeprägt. Es werden Steigerungen der Leitfähigkeit nach dem Einbetten der SWCNTs um einen Faktor von bis zu 6 festgestellt. Bei dickeren AgNWs mit einer Länge $L = 25 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser $d = 95 \text{ nm}$ ist unabhängig von der Belegungsdichte keine Steigerung der optoelektrischen Leistung nach Zugabe der SWCNTs zu verzeichnen (Abbildung 7.16 b).

Bisher wurden ausschließlich CoMoCat CG200-SWCNTs in den Hybridschichten verwendet. Da die IsoNanotubes-M-SWCNTs einen metallischen Anteil von 94 % besitzen, wurde davon ausgegangen, dass deren Einfluss auf die Leitfähigkeit in einem co-perkolierenden AgNW/SWCNT-Netzwerk in ähnlichem Maße, möglicherweise sogar darüber hinaus, ausgeprägt ist wie im Falle der CoMoCat CG200-SWCNTs mit einem metallischen Anteil von 54 %. Die FhG-IWS-SWCNTs haben einen metallischen Anteil von 24 % und weisen die 1.5-fache mittlere Länge L der CoMoCat CG200-SWCNTs auf. Die kritische Anzahl der stäbchenförmigen Leiter N_c , die zum Einsetzen elektrischer Perkolation benötigt wird, ist abhängig von L : $N_c L^2 = 5.637$ [Li09b, Pik74]. Dementsprechend werden nur etwa 0.44 mal so viele SWCNTs zum Erreichen der Perkolation benötigt. Andererseits ist der Anteil der metallischen SWCNTs um etwa die Hälfte geringer. Da der Einfluss der SWCNTs auf die optoelektrische Güte der Schicht abhängig von der AgNW-Belegungsdichte ist, wurden AgNW-Schichten (Blue Nano SLW-35, $L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) mit vergleichbaren Transparenzen und Schichtwiderständen hergestellt und anschließend jeweils mit einer CoMoCat CG200-, FhG-IWS-, und einer IsoNanotubes-M-Dispersion im

Tauchziehverfahren beschichtet. Die Transparenz der reinen AgNW-Schichten betrug dabei jeweils $T = 98.4 \%$ und deren Schichtwiderstand $R_s = 7.4 - 7.7 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. Die Tauchzyklen wurden so lange wiederholt, bis sich R_s im Vergleich zum vorherigen Tauchzyklus nicht mehr wesentlich änderte.

In Abbildung 7.17 sind die Ergebnisse dargestellt. Zunächst ist erkennbar, dass sich mit den DGU-angereicherten IsoNanotubes-M-SWCNTs eine vergleichbare, wenngleich nicht größere Verringerung von R_s erzielen lässt. Aufgrund der deutlich geringeren Konzentration der Iso-Nanotubes-M werden hierfür mehr Tauchzyklen benötigt. Mit einem nahezu vollständigen Anteil an metallischen SWCNTs lässt sich folglich kein stärkerer Effekt hinsichtlich der elektrischen Co-Perkolations hervorrufen als mit einem bereits hohen Anteil von 54% , wie er bei CoMoCat CG200-SWCNTs vorliegt. Andererseits ist der Transparenzverlust im Falle der IsoNanotubes-M-SWCNTs praktisch vernachlässigbar. Dies ist zum einen auf die DGU-Aufreinigung, bei der auch das Vorhandensein von Bündeln ausgeschlossen werden kann und zum anderen auf die Abwesenheit von halbleitenden SWCNTs zurückzuführen. Halbleitende SWCNTs verringern der Transparenz ohne zur Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit beizutragen. Auch nach elf Tauchzyklen verändert sich T unwesentlich. Die FhG-IWS-SWCNTs verringern T am stärksten und rufen gleichzeitig die geringste Verringerung von R_s hervor. Offensichtlich spielt die Länge der SWCNTs eine untergeordnete Rolle zur Steigerung der Leitfähigkeit in AgNW/SWCNT-Hybrid-schichten und der Anteil an metallischen SWCNTs scheint ausschlaggebender zu sein.

7.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen des Kapitels

Die Messung des Haze-Werts hat ergeben, dass die für transparente Elektroden in Displays häufig angegebenen $T(R_s)$ -Anforderungen von $T > 90 \%$ und $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ im Falle von AgNW-Schichten nicht ausreichend sind. Bei $T = 90 \%$ ist eine Trübung mit bloßem Auge deutlich erkennbar, was heutigen Qualitätsstandards nicht entspricht. Schichten aus AgNWs mit einem Durchmesser von 25 und 31 nm weisen auf Glas bei einer Transparenz von $T > 97 \%$ keine merkliche Trübung ($H < 1.8 \%$) auf. Dickere AgNWs mit einem Durchmesser von 95 nm weisen eine noch kritischere Toleranzgrenze von $T > 99 \%$ auf. Die Haze-Messungen zeigen also auf, dass man im Falle von AgNW-Schichten ultra-transparente Schichten erzeugen muss, damit die Schichttrübung tolerierbar ist.

Mit dem Tauchziehverfahren wurden Schichten mit unterschiedlichen $T(R_s)$ -Werten erzeugt. Die auf diese Weise ermittelten Messreihen sind die derzeit ausführlichsten für AgNW-Schichten im Transparenzbereich von $T = 95-100 \%$. Mit den ermittelten Daten kann die Perkolations-theorie für zweidimensionale elektrische Perkolations stäbchenförmiger Leiter bestätigt werden. Allerdings zeigen die Messwerte auch, dass der von De et al. [De10] postulierte perkolative Bereich nochmals unterteilt werden muss. Ferner ist mit den Ergebnissen aufzeigbar, dass der Perkolations-exponent n nicht nur nicht-universeller Natur ist, sondern auch für Perkolations-netzwerke, die sich lediglich in der Belegungs-dichte unterscheiden, nicht-konstant ist. Jüngere

Monte-Carlo Simulationen, die die Grenzen des Skalierungsgesetzes für elektrische Perkolation aufweisen, stimmen gut mit den in dieser Arbeit experimentell erhobenen Daten überein.

Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop zeigen, dass mittels des Tauchziehverfahrens abgeschiedene AgNWs eine Vorzugsrichtung entlang der Ziehrichtung aufweisen. Die Anordnung der AgNWs ist nicht statistisch, sondern zu 78 % in Ziehrichtung ausgerichtet. Diese strukturelle Anisotropie hat Einfluss auf die elektrische Perkolation. Eine elektrische Anisotropie bei AgNW-Dimensionen von $L = 19 \mu\text{m}$ und $d = 25 \text{ nm}$ ist erst ab $T \approx 98 \%$ zu verzeichnen. Deutlich ausgeprägter und nicht mehr hinnehmbar für Anwendungen in Touchscreens ist die elektrische Anisotropie allerdings erst ab $T \approx 99 \%$. Bei derartig hoher Transparenz ist die Leitfähigkeit ohnehin außerhalb des Anforderungsprofils.

Die Leitfähigkeit der AgNW-Schichten kann durch zwei Ansätze verbessert werden: Die Verringerung des Kontaktwiderstands an den Kreuzpunkten zweier AgNWs und die Zugabe co-perkolierender stäbchenförmiger Leiter, die die Transparenz nur unwesentlich verringern.

Beim ersten Ansatz wurde die optimale Sintertemperatur für eine Behandlungszeit von 2 min ermittelt. Die optimale Sintertemperatur ist abhängig vom Durchmesser d der AgNW und beträgt $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ($d = 25 \text{ nm}$), $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ($d = 31 \text{ nm}$) sowie $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ($d = 95 \text{ nm}$). Eine Erhöhung der Sintertemperatur darüber hinaus führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit bis hin zur deren vollständigen Aussetzen aufgrund der Zersetzung der AgNWs. Diese durch die Rayleigh-Instabilität hervorgerufene Zersetzung wurde durch SFM-Aufnahmen ebenso nachgewiesen wie ein Einsinken der AgNWs ineinander. Das Höhenprofil an einem Ag/Ag-Kreuzpunkt ist geringer als der doppelte AgNW-Durchmesser. Daraus ist interpretierbar, dass die Kontaktfläche größer ist als ein quasi-Linienkontakt.

Zur weiteren Verringerung des Kontaktwiderstands wurden SWCNTs in die AgNW-Schichten eingebettet. Hierzu wurden die Schichten ein zweites mal mit dem Tauchziehverfahren beschichtet, dieses mal mit wässrigen SWCNT-Dispersionen. Aufgrund der stetigen Verfügbarkeit wurde der Großteil der Versuche mit CoMoCat CG200-SWCNTs durchgeführt. Im weiteren Verlauf der Experimente zeigte sich, dass die IsoNanotubes-M trotz eines metallischen Anteils von nahezu 100 % keinen stärkeren Synergieeffekt hervorrufen und der Synergieeffekt der FhG-IWS-SWCNTs geringer ausfällt als im Falle der anderen SWCNTs. Die Ausprägung der elektrischen Co-Perkolation zwischen den AgNWs und den SWCNTs ist umso größer, je näher die Belegungsichte der AgNWs an der Perkolationschwelle liegt.

Die AgNW/SWCNT-Hybridschichten sind ebenso wie die reinen AgNW-Schichten mit dem Skalierungsgesetz für elektrische Perkolation stäbchenförmiger Leiter beschreibbar. Ob es zu einer Verminderung des elektrischen Schichtwiderstands durch die Zugabe von SWCNTs kommt und wie stark diese ausgeprägt ist, ist neben der Belegungsichte der AgNWs auch von deren Dimensionen abhängig. Der im Rahmen dieser Arbeit und zugleich bisher in der Literatur auffindbare höchste Effekt wurde für das System aus AgNWs ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) und CoMoCat CG200-SWCNTs festgestellt. Bei einer Transparenz, die bis zu einer Genauigkeit von 0.1 %T der Transparenz der Perkolationschwelle entspricht, konnte dabei R_s um einen Fak-

Tabelle 7.2: Gegenüberstellung der verwendeten AgNWs hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit in Displays und Auswirkungen der Co-Perkolation von SWCNTs.

AgNWs	d [nm]	L [μ m]	Erfüllung von $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ bei $H < 1.8 \%$	Co-Perkolation von SWCNTs führt zum Erreichen des Anforderungsprofils
Blue Nano SLW90	95 ± 22	25 ± 12	nein	nein
Blue Nano SLW35	31 ± 3	11 ± 5	nein	ja
Nanopyxis	25 ± 5	19 ± 9	ja	nein

tor von bis zu 70 verringert werden. Industriell relevant ist dieser Bereich allerdings nicht, da selbst nach dieser Steigerung der Leitfähigkeit R_s mit $1567 \Omega/\text{sq}$ noch deutlich über den geforderten $100 \Omega/\text{sq}$ liegt. Im industriell interessanten Bereich beträgt die Verminderung von R_s das 3- bis 5-fache des ursprünglichen Werts reiner AgNW-Schichten (vgl. Tabelle 7.1). Hier wären ohne die Zugabe von SWCNTs die Haze-korrigierten Anforderungen von $T > 97 \%$ und $R_s < 100$ nicht zu erreichen. Das System aus AgNWs ($L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$) und CoMoCat-CG200-SWCNTs zeigt ebenfalls einen Synergieeffekt zwischen den AgNWs und den SWCNTs hinsichtlich elektrischer Co-Perkolation, wenngleich dieser nicht in gleichem Maße ausgeprägt ist. Im industriell relevanten Bereich ist dieser Effekt allerdings nicht mehr wahrnehmbar. Gleichzeitig ist die optoelektrische Güte der reinen AgNW-Schichten ($L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$) besser als die der AgNW ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$)/SWCNT-Hybridschichten. Dies stellt den Nutzen der Zugabe von SWCNTs zur Steigerung der Leitfähigkeit von AgNW-Netzwerken in Frage. In Tabelle 7.2 ist der soeben dargestellte Sachverhalt zusammengefasst.

Abschließend werden nun die erzeugten transparenten Elektroden dieser Arbeit mit denjenigen verglichen, über die in etwa im Zeitrahmen der Entstehung dieser Arbeit in der Literatur berichtet wird. In Abbildung 7.18 ist der $T(R_s)$ -Verlauf der AgNW-Schichten ($L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$ und $L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$) sowie der AgNW ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$)/SWCNT-Hybridschichten dargestellt. Der schraffierte Bereich markiert das in Abschnitt 7.2.1 festgelegte Anforderungsprofil von $T > 97 \%$ und $R_s < 100 \Omega/\text{sq}$ unter Berücksichtigung des Haze-Werts. Der Haze-Wert bei einer bestimmten Transparenz ist abhängig vom AgNW-Durchmesser und dickere AgNWs verursachen eine stärkere Trübung. Da die AgNWs mit einem Durchmesser von 25 und 31 nm zu den dünnsten auf dem Markt verfügbaren AgNWs gehören und andere Arbeiten mitunter dickere AgNWs verwenden, müsste für diese Schichten die erlaubte Transparenz sogar weiter nach oben korrigiert werden. Es ist deutlich erkennbar, dass die meisten AgNW-Schichten das Anforderungsprofil nicht erfüllen. Lediglich die AgNW-Schichten ($L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$) und die AgNW ($L = 11 \mu\text{m}$, $d = 31 \text{ nm}$)/SWCNT-Hybridschichten sowie die Werte aus [Son13a] erfüllen das Anforderungsprofil. Da der AgNW-Durchmesser bei [Son13a] ebenfalls 25 nm beträgt, ist davon auszugehen, dass das Anforderungsprofil für diese Schichten

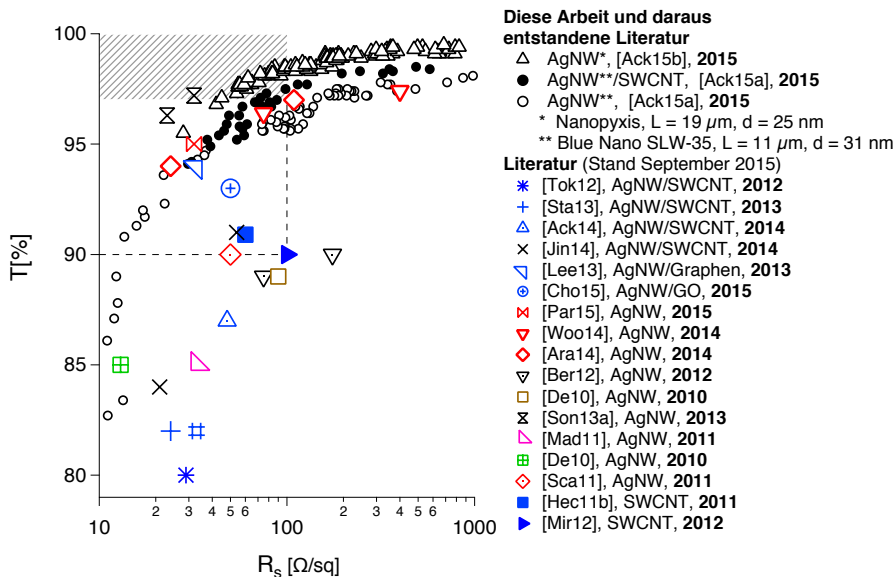


Abbildung 7.18: In vorliegender Arbeit erreichte optoelektrische Güte verglichen mit den Ergebnissen aus jüngerer Literatur. Gezeigt ist der $T(R_s)$ -Verlauf für veröffentlichte Ergebnisse dieser Arbeit. Der gestrichelte Bereich entspricht dem konventionellen Anforderungsprofil für transparenten Elektroden in der Displayindustrie [De10, De11]. Der schraffierte Bereich markiert das in dieser Arbeit abgeleitete Anforderungsprofil für AgNW-Schichten aufgrund der starken Trübung von AgNW-Schichten (vgl. Abschnitt 7.2.1). Eine Übersicht findet sich ebenfalls in [Ack15c].

die gleichen Grenzen hat. Araki et al. verwendeten extrem lange AgNWs (breite Verteilung, zu 88 % $L = 20 - 100 \mu\text{m}$, vereinzelt bis zu $230 \mu\text{m}$, Mittelwert: $L = 44 \mu\text{m}$) [Ara14]. Dem gegenüber steht allerdings ein AgNW-Durchmesser von $d = 90 \text{ nm}$. Das Aspektverhältnis liegt mit $L/d = 489$ dementsprechend zwischen dem der kürzeren AgNWs ($L/d = 355$) und den längeren AgNWs ($L/d = 760$). Die Schichten von [Ara14] haben in etwa die optoelektrische Güte der kürzeren AgNWs dieser Arbeit, allerdings ist aufgrund des größeren AgNW-Durchmessers bei $T = 97 \%$ der Haze-Wert $H = 2.2 \%$ und somit außerhalb des Anforderungsprofils.

Von besonderem Interesse sind die Werte in [Woo14], da AgNWs mit den gleichen Dimensionen (Nanopyxis, $L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$) verwendet wurden. Allerdings wurde anstelle des Tauchziehverfahrens eine Sprühbeschichtung zur Erzeugung der transparenten Elektroden angewandt. Der Wertevergleich zwischen den verwendeten Nanopyxis-AgNWs dieser Arbeit und [Woo14] zeigt, dass die optoelektrische Güte der in dieser Arbeit hergestellten AgNWs deutlich überlegen ist.

Song et al. verwendeten AgNWs des Herstellers Cambrios. Der Durchmesser dieser AgNWs beträgt ebenfalls 25 nm und die Länge ist mit ein paar Dutzend μm nicht

eindeutig angegeben [Son13a]. Zur Erzeugung der transparenten Elektroden wurde Spin-Coating angewandt. Da Cambrios-AgNWs für diese Arbeit nicht zur Verfügung standen, bleibt die Frage offen, ob mit dem Tauchziehverfahren eine bessere optoelektrische Güte als beim Spin-Coating resultieren würde, wie es im Vergleich mit [Woo14] und der darin beschriebenen Sprühbeschichtung mit Nanopyxis-AgNWs der Fall ist.

Zusätzlich sind in Abbildung 7.18 die Ergebnisse zweier jüngerer Arbeiten über SWCNT-basierte transparente Elektroden wiedergegeben. Da SWCNT-Schichten aufgrund des deutlich geringeren SWCNT-Durchmessers sichtbares Licht nicht im gleichen Ausmaß streuen wie AgNWs, gilt für SWCNT-Schichten nicht das schraffierte Anforderungsprofil, sondern das allgemeine Anforderungsprofil von $T > 90\%$ und $R_s < 100\ \Omega/\text{sq}$, dargestellt durch den gestrichelten Rahmen. Die meisten SWCNT-Schichten erfüllen allerdings auch dieses Anforderungsprofil nicht. In Abbildung 7.18 sind die Literaturdaten derjenigen SWCNT-Schichten aufgenommen, die diese industriellen Maßgaben erfüllen [Hec11b, Mir12]. Der Grund für die außergewöhnlich hohe optoelektrische Güte dieser SWCNT-Schichten im Vergleich zu anderen ist der Verzicht auf Tenside und Ultraschallbehandlung. Anstelle dessen wurden die SWCNTs in Chlorsulfonsäure dispergiert. Durch diese Dispergiermethode werden die SWCNTs nicht gekürzt und es bilden sich auf der Schicht keine für die Leitfähigkeit hinderliche Tensidablagerungen. Außerdem wird argumentiert, dass die Chlorsulfonsäure einen die Leitfähigkeit der SWCNTs steigernden Dotiereffekt hervorruft [Hec11b].

Eine Alternative zu den in dieser Arbeit erzeugten AgNW-Schichten sind diese SWCNT-Schichten aus prozesstechnischer Sicht allerdings dennoch nicht. Zum einen ist die Verwendung von Chlorsulfonsäure aus Gründen der Arbeitssicherheit weitaus schwieriger zu bewerkstelligen und zum anderen können Gläser, auf die bereits andere Schichten wie eine Lackierung des Randes aufgetragen sind, nicht direkt mit der Chlorsulfonsäure in Kontakt gebracht werden und es muss ein Transferprozess entwickelt werden, um die SWCNTs auf das Substrat aufzubringen, ähnlich wie es bei der Erzeugung Graphen-basierter transparenter Elektroden der Fall ist.

Die soeben aufgezeigten Vergleiche zu jüngeren Literaturwerten zeigen, dass die Kombination aus den in dieser Arbeit verwendeten AgNWs und dem Tauchziehverfahren ITO-freie transparente Elektroden hervorbringt, deren optoelektrische Güte teilweise weitaus besser ist. Im folgenden Kapitel wird das Tauchziehverfahren hinsichtlich der Einflussgrößen des Prozesses genauer betrachtet. Anhand der Ergebnisse dieses Kapitels werden dafür die AgNWs mit den Dimensionen $L = 19\ \mu\text{m}$ und $d = 25\ \text{nm}$ verwendet und auf die Zugabe der SWCNTs verzichtet. Dies hat den Vorteil, dass keine Taktspaltung zwischen der Beschichtung mit der ethanolischen AgNW- und der wässrigen SWCNT-Dispersion berücksichtigt werden muss.

Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass die elektrische Co-Perkolation zwischen AgNWs und SWCNTs nicht der einzige Synergieeffekt ist. Verschiedene Autoren berichten über eine verbesserte Stabilität der AgNW-Schicht hinsichtlich der Biegeverhaltens durch die Zugabe von SWCNTs [Lee14, Tok12]. Dies kann allerdings auch durch das nachträgliche Einbetten der AgNW-Schicht in eine Polymer-Matrix erreicht werden [Nam14].

8 Optimierung der Prozesse und Skalierung auf Smartphone-Deckgläser

8.1 Beschreibung und Vorbehandlung der verwendeten Smartphone-Gläser

Bevor in den folgenden Abschnitten das Tauchziehverfahren auf kommerzielle Smartphone-Gläser angewandt wird, werden die Eigenschaften dieser Substrate kurz dargestellt. Bei den verwendeten Gläsern handelt es sich um die Deckgläser des Modells iPhone 5 bzw. iPhone 5S (Apple Inc.). Bezogen wurden die Halbzeuge von der Firma Boromi Optonics Corp. Die Displaygröße beträgt 90x50 mm. Die Rückseite¹ der Substrate weist einen Kontaktwinkel (Wasser) von $\alpha = 112.7^\circ$ auf. Bei einer derartigen Hydrophobie perlt das Ethanol beim Beschichtungsprozess ab, was der Prozessierbarkeit zugute kommt, da die Rückseite nicht gesondert vor unerwünschter Beschichtung geschützt werden muss.

Die zu beschichtende Vorderseite ist ebenfalls hydrophob ($\alpha = 92.6^\circ$). Zwar ist nach dem Tauchziehen eine AgNW-Schicht vorhanden, allerdings ist diese nicht leitfähig und eine Inhomogenität der AgNW-Schicht ist mit bloßem Auge zu erkennen. Angaben zum Herstellungsprozess und der Oberflächenbehandlung der Substrate liegen nicht vor. Es wird angenommen, dass die Schichten für das Abscheiden von Indiumzinnoxid durch Sputtern optimiert sind. In der Regel können Glassubstrate ohne eine vorherige Oberflächenmodifikation in Nassfilmbeschichtungen prozessiert werden, wie es bei den Glasobjektträgern im vorherigen Kapitel der Fall ist. Für die Anwendung auf Smartphone-Gläser bedeutet dies, dass im Falle einer tatsächlichen industriellen Beschichtung mit AgNWs die Substrate eine dafür optimierte Oberfläche haben. Da derartige Prozesse und somit derartige Smartphone-Gläser derzeit nicht verfügbar sind, müssen die Substrate im Rahmen dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Benetzbarkeit vorbehandelt werden. Hierzu wurde die Flammbeschichtung (PyrosilTM) angewandt, um eine amorphe SiO_x-Schicht zu erzeugen (vgl. Abschnitt 4.2). Grund für die Wahl dieser Methode ist die schnelle Umsetzbarkeit für Experimente im Labormaßstab bei Raumdruck. Zudem beträgt die Transparenz des Substrats auch nach der Behandlung noch 100 % relativ zum unbehandelten Substrat. Abbildung 8.1 a zeigt die Durchführung einer Pyrosil-Behandlung auf einem iPhone 5-Glas. Die Flamme wird dabei zügig über das Substrat geführt. Die SFM-Aufnahmen in Abbildung 8.1 b zeigen eine deutliche Erhöhung der Rauheitswerte R_a und R_q . Zusätzlich sind die platzierten Wassertropfen aus der Kontaktwinkelmessung abgebildet. Bei der Pyrosil-behandelten Probe zerläuft der Tropfen während der Messung und ein Kontaktwinkel kann nicht gemessen werden. Die Pyrosil-behandelte Oberfläche kann somit als superhydrophil bezeichnet werden. Im Anschluss sind die Smartphone-Gläser mit Ethanol im Tauchziehverfahren benetzbar und die AgNW-Schicht ist deutlich homogener als im Falle des unbehandelten Substrats (Abbildung

¹Mit Rückseite ist die Seite gemeint, die nicht beschichtet werden soll. Im allgemeinen Verständnis wäre dies die Vorderseite, da sie dem Endanwender zugewandt ist.

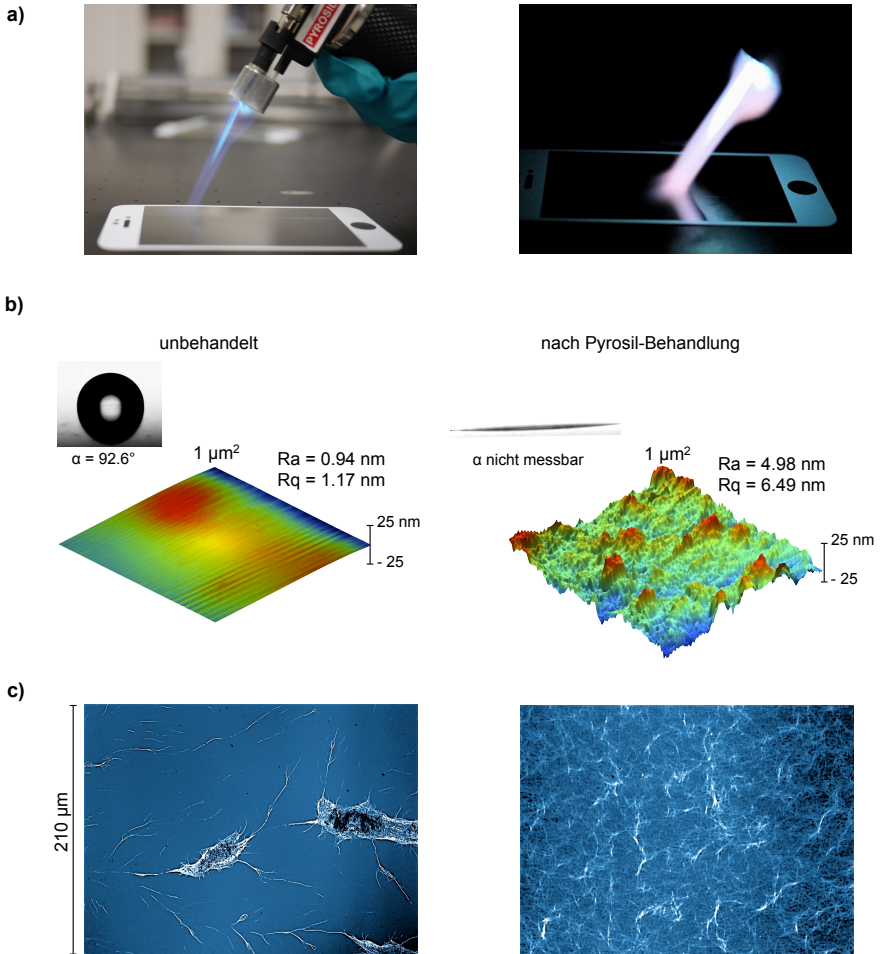


Abbildung 8.1: Flammbeschichtung der Smartphone-Deckgläser. a) Durchführung der Pyrosil-Behandlung. b) Kontaktwinkel α sowie das SFM-Höhenprofil und die daraus ermittelten Oberflächenrauheitswerte R_a und R_q der Smartphone-Deckgläser vor und nach der Pyrosil-Behandlung. c) LSM-Aufnahme der jeweiligen AgNW-Schichten auf einem unbehandelten und Pyrosil-behandelten Smartphone-Deckglas.

8.1 c). Bei dieser Probe betrug die Ziehgeschwindigkeit 300 mm/min. Es wurde eine 0.3 w%-ige ethanolische AgNW(Nanopyxis)-Dispersion verwendet. Die optoelektrische Spezifikationen sind $T = 96.8 \%$ und $R_s = 45 \Omega/\text{sq}$. Die AgNW-Schicht auf dem unbehandelten Substrat weist keine elektrische Leitfähigkeit auf. Alle in die-

ser Arbeit verwendeten Smartphone-Gläser wurden auf die in diesem Abschnitt beschriebene Weise vorbehandelt.

8.2 Die Einflussgrößen des Tauchziehverfahrens

Das Tauchziehverfahren erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als einfaches und gut kontrollierbares Verfahren zur Erzeugung transparenter Elektroden aus dispergierten stäbchenförmigen Kolloiden. Abbildung 8.2 a zeigt den Greifer der verwendeten Anlage beim Herausziehen eines Glasobjektträgers aus der AgNW-Dispersion. Die Ein- und Austauschgeschwindigkeiten lassen sich mit einem Elektromotor in 1 mm/min-Stufen von 1 bis 1000 mm/min einstellen. Das Substrat wurde bei allen Experimenten sofort nach dem Eintauchen mit definierter Ziehgeschwindigkeit u_w wieder ausgetaucht. Als Substrate wurden Gläser oder PET-Folien verwendet. Für ausführliche Messreihen auf Glassubstraten wurden Standard-Objektträger für die Mikroskopie (Thomson-Fischer, 70x25 mm) verwendet. Um die ermittelte Optimierung der Einstellgrößen auf die Verwendbarkeit für industrielle Substrate zu prüfen und im Falle des Bedarfs einer größeren Fläche der Beschichtung für weitere Charakterisierungen wurden Cover-Gläser kommerzieller Smartphones verwendet. Die Glasobjektträger wurden ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Um eine Sedimentation der Kolloide und eine damit verbundene Inhomogenität der Konzentration zu verhindern, wurden die AgNW-Dispersionen zwischen den Beschichtungsprozessen mit einem Magnetrührer homogenisiert.

Ein wichtiges Kriterium ist die möglichst genaue Einstellung der Belegungsichte A_c der resultierenden Trockenschicht. Die entsprechende Messgröße ist die optische Transparenz T , die von der Konzentration C_K der Kolloide in der Dispersion, der

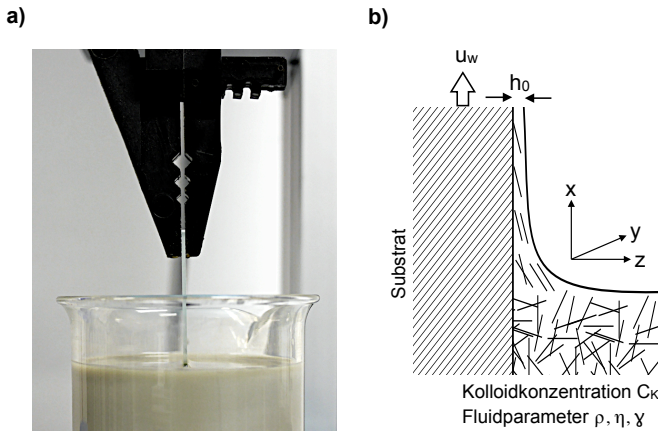


Abbildung 8.2: a) Ein Glassubstrat wird aus einer AgNW-Dispersion herausgezogen. b) Schematische Darstellung der Einflussgrößen beim Tauchziehverfahren.

Ziehgeschwindigkeit u_w , der Anzahl die Tauchzyklen m sowie von den Fluidkenngrößen Viskosität η , Dichte ρ und Oberflächenspannung γ beeinflusst wird. Die Fluidparameter sind stoffspezifische Größen des hier verwendeten Fluids Ethanol. Alle drei Fluidparameter sind abhängig von der Temperatur ϑ .

$$\%T = f[m, C_K, u_w, \eta(\vartheta), \rho(\vartheta), \gamma(\vartheta)] \quad (8.1)$$

Abbildung 8.2 c zeigt schematisch die zu beachtenden Einflussgrößen bei der Tauchziehbeschichtung. Das in Abschnitt 4.1 vorgestellte Landau-Levich-Gesetz wird auf die Einstellung der Nassfilmhöhe h_0 durch die Ziehgeschwindigkeit u_w angewandt.

8.2.1 Einfluss der Ziehgeschwindigkeit

Die Ziehgeschwindigkeit hat einen maßgeblichen Einfluss auf das Profil des Meniskus an der Phasengrenze. Bevor im Folgenden die Ergebnisse der Experimente des Tauchziehens mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten vorgestellt werden, wird an dieser Stelle kurz auf die Dimension des Meniskus, das Landau-Levich-Profil, eingegangen, da dieses für spätere Interpretationen verwendet wird. Das Landau-Levich-Profil kann ausgehend von der Navier-Stokes-Gleichung bestimmt werden. Konventionell ist die Strömungsrichtung die x-Richtung, im Falle des Tauchziehverfahrens also die Ziehrichtung. Das Landau-Levich-Profil $h(x)$ kann wie folgt ausgedrückt werden.

$$h(x) = h_0 \left[1 + \exp \left(-\frac{x}{h_0} \left(\frac{3\eta u_w}{\gamma} \right)^{1/3} \right) \right] \quad (8.2)$$

Die Herleitung aus der Navier-Stokes-Gleichung findet sich in Anhang 10.5 und [Pro89]. Es ist ersichtlich, dass $h(x)$ außer von den Kenngrößen η , ρ und γ nur von der Ziehgeschwindigkeit u_w abhängig ist. Da für die Nassfilmhöhe h_0 entsprechend dem Landau-Levich-Gesetz gleiches gilt, können die Fluidparameter hier zur Konstante k_1 zusammengefasst werden.

$$h_0 = 0.944 \cdot \frac{(\eta u_w)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} = k_1 \cdot u_w^{2/3} \quad (8.3)$$

Nach der Substitution von Gleichung 8.3 in Gleichung 8.2 wurden die Landau-Levich-Profile für Ziehgeschwindigkeiten zwischen $u_w = 20$ und 1000 mm/min ermittelt. Abbildung 8.3 zeigt das Ergebnis dieser Modellierung. Die theoretisch ermittelte Nassfilmhöhe h_0 nimmt Werte zwischen $1 \mu\text{m}$ (20 mm/min) und $15 \mu\text{m}$ (1000 mm/min) an, ist also teilweise deutlich geringer als die Länge der AgNWs ($L = 19 \mu\text{m}$).

Im vorangegangenen Kapitel, welches sich mit den optoelektrischen Eigenschaften der Schichten befasste, wurde für alle Beschichtungen eine Ziehgeschwindigkeit von 300 mm/min verwendet. Diese Ziehgeschwindigkeit wurde gewählt, da sich mit ihr in den Vorversuchen homogene Schichten herstellen ließen [Ack14]. Im Folgenden wird nun der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit u_w auf die Kenngrößen der resultierenden transparenten Elektroden, die Transparenz T und den Schichtwiderstand R_s , näher eingegangen.

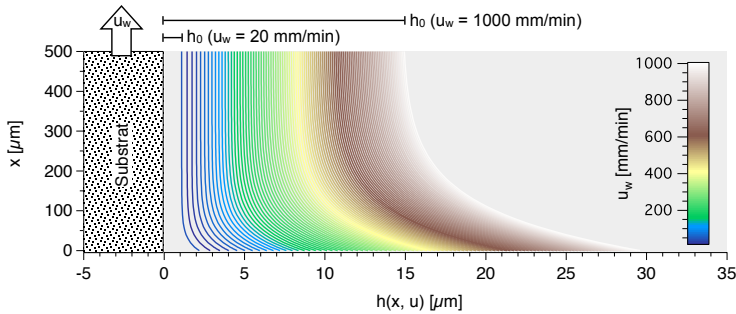


Abbildung 8.3: Landau-Levich-Profil in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit u_w beim Tauchziehverfahren.

Es wurden Glasobjektträger und Smartphone-Deckgläser mit variablem u_w beschichtet. Die resultierenden Schichten wurden hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und optischer Transparenz untersucht. Der Schichtwiderstand wurde jeweils entlang der Ziehrichtung gemessen. Die gemessene Fläche der Schichten auf den Glasobjektträgern betrug 25x25 mm und auf den Smartphone-Deckgläsern 90x50 mm. Letztere Werte wurden auf den Schichtwiderstand R_s in Ω/sq umgerechnet.

Abbildung 8.4 a zeigt R_s in Abhängigkeit von u_w bei gegebener Kolloidkonzentration (2.5 w%). Der abflachende Verlauf ab $u_w \approx 200$ mm/min ist auf die zunehmende Belegungsdichte und die damit verbundene Sättigung der für elektrische Leitfähigkeit benötigten Kreuzpunkte zwischen den Silbernanodrähten zurückzuführen, was ausführlicher Gegenstand des vorherigen Kapitels war. Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch die Variation von u_w der Schichtwiderstand gut einstellen lässt. Um die Ergebnisse zu interpretieren, müssen die Prozesskenngrößen Ziehgeschwindigkeit u_w und Nassfilmhöhe h_0 mit den Schichtkenngrößen Belegungsdichte A_c und Transparenz T korreliert werden. Für die vorliegenden Kapillardzahlen gilt das Landau-Levich-Gesetz. Unter Verwendung der Fluidparameter von Ethanol ergibt sich aus dem Landau-Levich-Gesetz (Gleichung 8.3 und Abbildung 8.4 b) ein wurzelförmiger Verlauf für h_0 . Unter der Annahme homogener Konzentrationsverteilung der Kolloide und gleichmäßiger Trocknung ist die resultierende Belegungsdichte A_c der Trockenschicht proportional zur Nassfilmhöhe h_0 .

$$A_c = k_2 \cdot h_0 = k_2 \cdot k_1 \cdot u_w^{2/3} \quad (8.4)$$

Die Transparenz T korreliert wie in Abschnitt 4.5 dargestellt mit A_c in $\%T = 100 - a_1 A_c$. Somit ergibt sich aus dem Landau-Levich-Gesetz folgende $T(u_w)$ -Abhängigkeit.

$$\%T = 100 - a_1 \cdot k_2 \cdot k_1 \cdot u_w^{2/3} = 100 - k_3 \cdot u_w^{2/3} \quad (8.5)$$

In Konstante k_3 sind die Fluidparameter aus dem Landau-Levich-Gesetz, die Kolloidkonzentration und die Berücksichtigung der Lichtstreuung (Korrekturfaktor $a_1 = 87$, Gleichung 7.1) zusammengefasst. Abbildungen 8.4 c und 8.4 d zeigen T

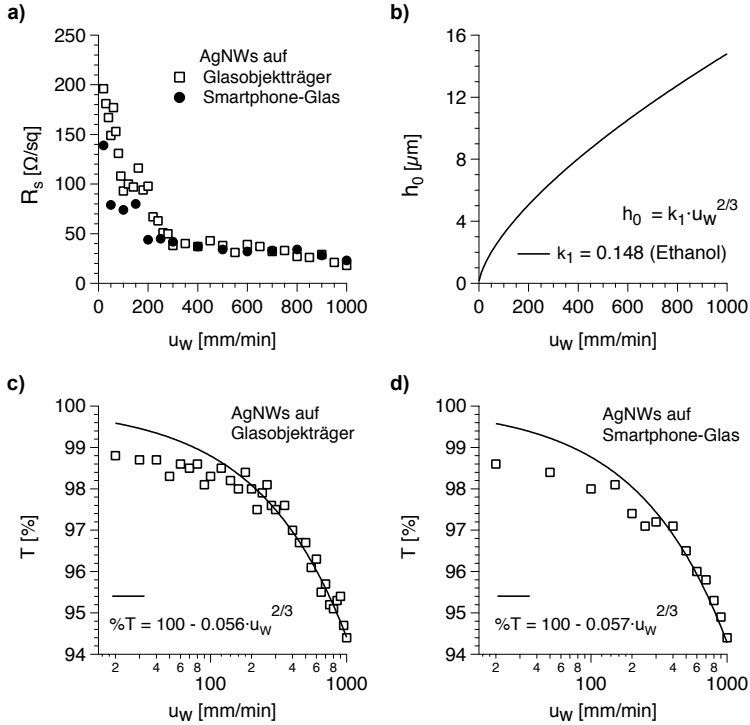


Abbildung 8.4: a) Der Schichtwiderstand R_s in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit u_w . b) Berechnete Nassfilmdicke h_0 aus dem Landau-Levich-Gesetz für variable Ziehgeschwindigkeit u_w und konstante Fluidparameter. c) und d) Die Transparenz T in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit u_w . Die durchgezogene Linie repräsentiert die Kurvenanpassung mit Gleichung 8.5.

in Abhängigkeit von u_w für die AgNW-Schichten auf Glasobjektträgern und auf Smartphone-Deckgläsern. Für Ziehgeschwindigkeiten größer als 150 mm/min lässt sich die Transparenz der Schichten entsprechend der Landau-Levich-Beziehung einstellen. Für kleinere Ziehgeschwindigkeiten weichen die gemessenen Transparenzen von den anhand Gleichung 8.5 erwarteten Werten ab. In Abbildung 8.5 a ist verdeutlicht, dass die Abweichung mit abnehmender Ziehgeschwindigkeit zunimmt. Das Verhältnis aus der tatsächlichen Belegungsdichte $A_{c,exp}$ und der theoretischen, $A_{c,th}$, wurde aus den gemessenen experimentellen Werten für T und Gleichung 8.5 ermittelt.

$$\frac{A_{c,exp}}{A_{c,th}} = \frac{100 - \%T}{0.056} \cdot u_w [mm/min]^{-2/3} \quad (8.6)$$

Gemäß der Ergebnisse in Abbildung 8.5 a werden bei der langsamsten angewandten Ziehgeschwindigkeit $u_w = 20$ mm/min etwa dreimal soviel AgNWs abgeschieden als

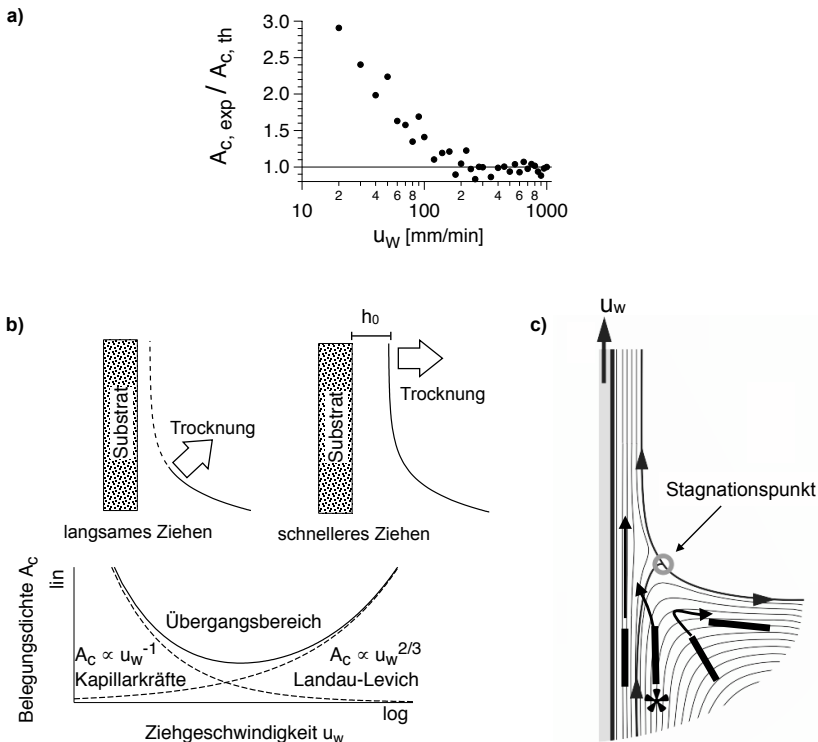


Abbildung 8.5: a) Das Verhältnis zwischen der experimentell ermittelten Belegungsichte $A_{c,exp}$ und der aus dem Landau-Levich-Gesetz erwarteten Belegungsichte $A_{c,th}$ für unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten u_w . b) Schematische Darstellung der Trocknung des Nassfilms bei geringer und höherer Ziehgeschwindigkeit. c) Simuliertes Strömungsfeld beim Tauchziehverfahren. Gezeichnet in Anlehnung an [Mey12].

es anhand von Gleichung 8.5 entsprechend der Landau-Levich-Beziehung zu erwarten wäre.

Eine Erklärung für die Ergebnisse ist die Trocknung des Nassfilms. Dabei tritt die Trocknung umso schneller ein, je geringer die Nassfilmdicke h_0 ist. Ebenfalls davon beeinflusst ist die Entfernung der Trocknungslinie zur Oberfläche des Tauchbads. Bei ausreichend geringer Nassfilmdicke aufgrund ausreichend langsamer Ziehgeschwindigkeit tritt die Trocknung bereits nahe am Meniskus auf und das AgNW-Netzwerk bildet sich bereits aus, bevor der Meniskus eine Höhe erreicht hat, an der seine Breite h_0 entspricht. Durch diese früh einsetzende Trocknung werden mehr AgNWs abgeschieden als es anhand des Landau-Levich-Gesetzes zu erwarten wäre. Abbildung 8.5 b verdeutlicht diesen Zusammenhang schematisch. Stützen lässt sich diese Argumentation mit den Experimenten von Berteloot et al., die Silica-Partikel auf Glas

aus einer wässrigen Dispersion abgeschieden haben und ebenfalls eine Abweichung vom Landau-Levich-Gesetz feststellten [Ber13]. Bei einer weiteren Verringerung der Ziehgeschwindigkeit wurde ein erneuter Anstieg der Belegungsdichte beobachtet. Die Abhängigkeit der Belegungsdichte von der Ziehgeschwindigkeit kann in drei Bereiche aufgeteilt werden: Der Landau-Levich-Bereich mit einer Beziehung $A_c \propto u_w^{2/3}$ bei höheren Ziehgeschwindigkeiten, ein Bereich, der von den Kapillarkräften dominiert wird mit der Beziehung $A_c \propto u_w^{-1}$ bei geringeren Ziehgeschwindigkeiten und ein Zwischenbereich [Gro11]. Ein erneuter Anstieg der Belegungsdichte bzw. eine erneute Verringerung der Transparenz für geringe Ziehgeschwindigkeiten wie in Abbildung 8.5 b schematisch dargestellt, wird für die in dieser Arbeit verwendeten geringsten Ziehgeschwindigkeiten (20 mm/min) allerdings nicht beobachtet (Abbildungen 8.4 c und 8.4 d). Für die verwendeten Ziehgeschwindigkeiten gilt also entweder das Landau-Levich-Gesetz ($u_w > 150$ mm/min) oder der Übergangsbereich.

Allerdings wurde auch für Ziehgeschwindigkeiten unter 150 mm/min ein Nassfilm beobachtet, der auch nach einigen Millimetern über dem Flüssigkeitsspiegel noch vorhanden ist. Es bildet sich also ein Nassfilm mit der Schichtdicke h_0 , und dennoch folgt der $T(u_w)$ -Verlauf nicht der Landau-Levich-Beziehung für $u_w < 150$ mm/min. Die bisherigen Ausführungen gehen von der Annahme aus, dass die Konzentration der AgNWs im Meniskus homogen ist. Geht man davon aus, dass das Landau-Levich-Gesetz auch für $u_w < 150$ mm/min gilt, müssen die Ergebnisse auf eine inhomogene Konzentrationsverteilung der AgNWs im Meniskus zurückgeführt werden. Eine Erklärung, wie es zu einem Konzentrationsgefälle kommen kann, liefert die Betrachtung des Strömungsprofils (Abbildung 8.5 c). Das Landau-Levich-Profil teilt sich in einen statischen und einen dynamischen Bereich auf, die durch den Stagnationspunkt voneinander getrennt sind [Mey12, Sch97]. Die Fluidmenge, die sich zwischen dem Stagnationspunkt und dem Substrat befindet, bildet den dynamischen Meniskus und wird als resultierender Nassfilm mit dem Substrat abgetragen. Die Fluidmenge des statischen Meniskus verbleibt aufgrund der überwiegenden Gravitationskraft im Tauchbad. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bedeutet dies für das dargestellte Strömungsmodell, dass mehr AgNWs in den dynamischen Anteil des Meniskus gelangen als erwartet. Dies würde bedeuten, dass sich im Bereich des Stagnationspunkts ein Konzentrationsgefälle der AgNWs ausbildet. Beachtet man die Diffusionstheorie für stäbchenförmige Partikel, einer Erweiterung der Stokes-Einstein-Beziehung, ergibt sich eine Vorzugsrichtung der AgNWs entlang der Diffusionsrichtung. Die AgNWs sind also parallel zur Strömung und zum Substrat ausgerichtet. Dies kann ebenfalls als Grund für die Ausrichtung der AgNWs und der resultierenden anisotropen elektrischen Perkolation angesehen werden (vgl. Abschnitt 7.2.4). Anhand verschiedener Diffusionstheorien ergibt sich für die hier verwendeten AgNWs eine Rotationskonstante D_R im Bereich von 10^{-3} Hz. Die Ermittlung von D_R ist in Anhang 10.6 genauer beschrieben. Verwendet wurden dabei die Diffusionstheorie für stäbchenförmige Partikel nach Broersma [Bro81], nach de la Torre et al. [Tor84] sowie die Hydrodynamic Stick Theory [Tsa06], die allesamt ähnliche Werte für D_R liefern. Aufgrund der im Verhältnis zur Strömungsgeschwindigkeit geringen Rotationskonstante und der Vorzugsrichtung der AgNWs wird angenommen, dass diese

nahe des Stagnationspunkts vermehrt vom statischen in den dynamischen Bereich des Meniskus diffundieren und aufgrund der Trägheit nicht wie das Fluid im statischen Meniskus wieder zurück strömen. In Abbildung 8.5 c ist ein AgNW mit einer derartigen Lage mit einem Asterisk* gekennzeichnet. Mit abnehmender Nassfilmhöhe h_0 , also bei geringeren Ziehgeschwindigkeiten, nimmt der Anteil dieser AgNWs an der gesamten Anzahl der AgNWs, die auf das Substrat abgetragen werden zu, was

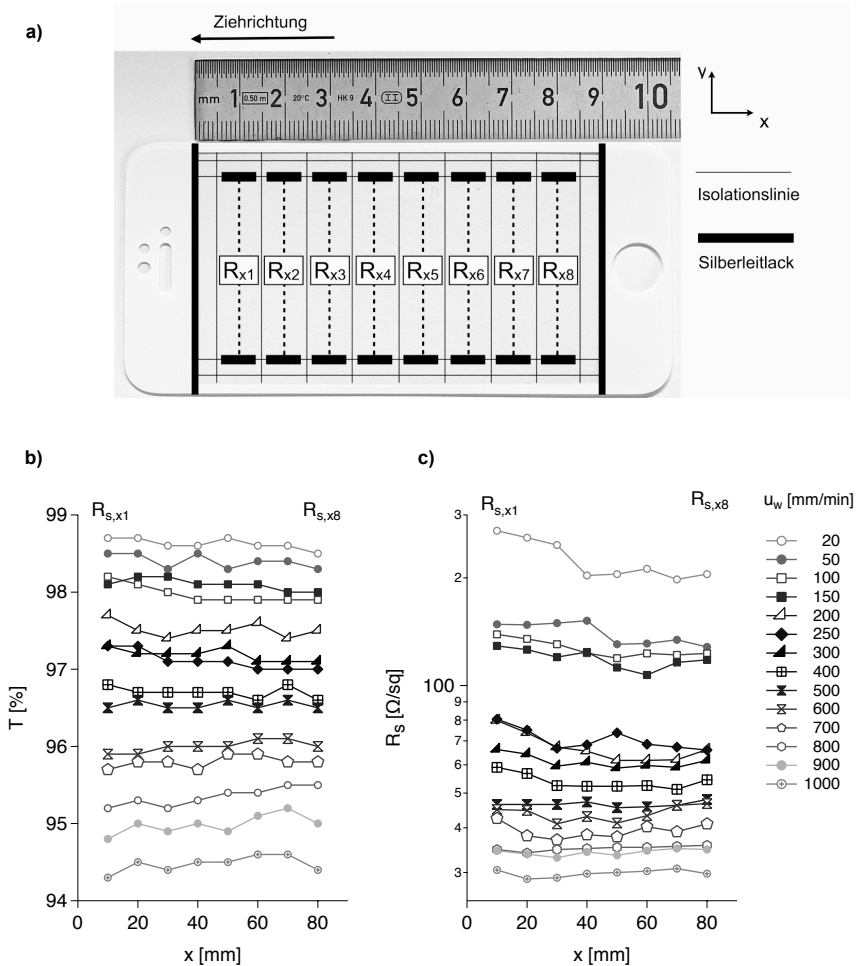


Abbildung 8.6: Analyse des beschichteten Smartphone-Deckglases hinsichtlich homogener Transparenz- und Schichtwiderstandswerte. a) Einteilung der transparenten Elektrode in acht Bereiche entlang der Ziehrichtung. b) Transparenz T und c) Schichtwiderstand R_s bei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten $u_w = 20 - 1000$ mm/min.

zu einer Abweichung des $T(u_w)$ -Verlaufs von der Landau-Levich-Beziehung führt, obwohl dieses aus fluiddynamischer Sicht gültig ist.

Um festzustellen, ob die gemessenen Werte entlang des beschichteten Substrats homogen sind, wurden die AgNW-Schichten auf einem Smartphone-Deckglas mit einem Skalpell in acht Bereiche unterteilt (Abbildung 8.6 a). Anschließend wurden die AgNW-Schichten mit Silberleitlack kontaktiert. Zusätzlich wurde hinter diesem Messbereich jeweils eine weitere Isolationslinie mit dem Skalpell gezogen, um Kurzschlüsse auszuschließen. Zwischen benachbarten Bereichen war dann kein Stromfluss mehr zu verzeichnen. Der gemessene Schichtwiderstand entlang einer Länge von 40 mm und einer Breite von 10 mm wurde in Ω/sq umgerechnet. Zusätzlich wurde für jeden Bereich die Transmission gemessen. Die Abbildungen 8.6 b und 8.6 c zeigen die Ergebnisse dieser Analyse. Es zeigt sich, dass sich mit allen Ziehgeschwindigkeiten zwischen 20 und 1000 mm/min homogene Transparenzwerte erzielen lassen. Die Schwankungen der Transparenz zwischen den acht Bereichen beträgt zwischen $\Delta T = 0.1\%$ (20 mm/min) und $\Delta T = 0.3\%$ (1000 mm/min). Diese Schwankungen sind für das bloße Auge nicht erkennbar. Die Schichtwiderstände innerhalb der einzelnen Bereiche weichen um 2-14 % vom jeweiligen Mittelwert ab.

8.2.2 Einfluss der Partikelkonzentration

Um die Belegungsdichte anhand der Konzentration der Silbernanodrähte in der Dispersion zu bestimmen, wurde eine Beschichtungs- und Messreihe durchgeführt, bei der Glassubstrate jeweils mit einem Tauchzyklus beschichtet werden. Die Konzentration der Silbernanodrähte betrug anfangs 0.25 w% in Ethanol. Die AgNW-Dispersion wurde vor dem Beschichten der nächsten Probe sukzessiv mit Ethanol verdünnt. Die Schritte wurden fortgesetzt, bis die AgNW-Konzentration 0.06 w% betrug. Abbildung 8.7 a zeigt die erreichten Transparenzwerte in Abhängigkeit vom Massenanteil der AgNWs in der Dispersion. Erwartungsgemäß ergibt sich ein linea-

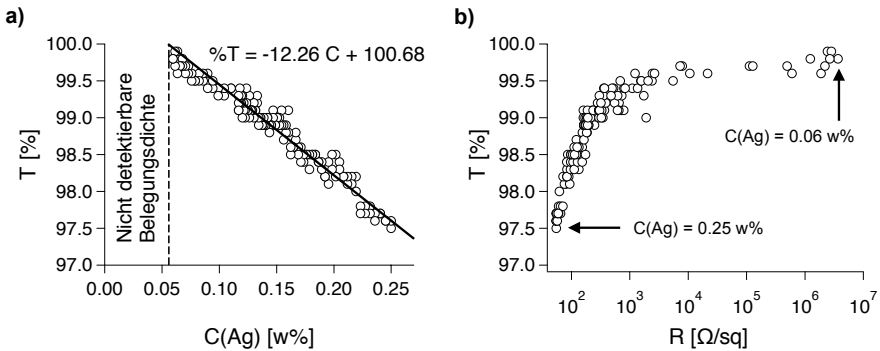


Abbildung 8.7: a) Einfluss der Partikelkonzentration C auf die Transparenz T . b) Durch sukzessive Verdünnung der AgNW-Dispersion kann eine ausführliche Messreihe für den $T(R_s)$ -Verlauf erhalten werden.

rer Verlauf mit negativer Steigung. Der y-Achsenabschnitt liegt allerdings nicht bei $w\%(AgNWs) = 0$. Eine Transparenz von 100 % setzt bereits bei einem einmaligen Tauchzyklus bei einem AgNW-Massenanteil von 0.055 w% ein. Erst höhere Kolloidkonzentrationen bewirken eine detektierbare Transparenzänderung im Vergleich zum unbeschichteten Substrat. Abbildung 8.7 b zeigt die $T(R_s)$ -Kurve der erzeugten Schichten. Für die in dieser Messreihe verwendeten Silbernanodrähte (Nanopyxis) konnten Daten im ultra-transparenten Bereich mit optischer Transmission von bis zu 99.7 % erreicht werden, bei denen elektrische Leitfähigkeit noch detektierbar ist. Aufgrund der großen Anzahl an Datenpunkten dieser Messreihe wurde die dargestellte $T(R_s)$ -Kurve in Abschnitt 7.2.2 hinsichtlich der optoelektrischen Güte der Schichten ausführlich behandelt.

8.3 Beschichtung flexibler PET-Folien

Wie anfangs dargestellt, ist es ein großes Betreiben der Elektronikindustrie, biegbare Anwendungen herzustellen. Hierfür muss neben dem biegbaren Material für transparente Elektroden auch ein flexibles Substrat verwendet werden. Ein kostengünstiges Material ist Polyethylenterephthalat (PET). Um PET-Folien homogen beschichten zu können, bedarf es einer Oberflächenmodifikation, da die Schichten andernfalls nicht hydrophil genug sind, um eine homogene Benetzung zu erreichen. Zwar existieren einige Arbeiten, die die Nassfilm-Beschichtung von PET-Folien mit AgNWs beschreiben, jedoch wird darin nicht auf die Benetzbarkeit der Folien eingegangen. Hierbei handelt es sich um Spiralrakeln [Lui11b] und Schlitzdüsenbeschichtung [Ye14]. Da in diesen Arbeiten AgNWs mit anderen Dimensionen als in dieser Arbeit verwendet und andere Prozessschritte angewandt wurden, kann kein direkter Vergleich angestellt werden. Es wird im Folgenden die Auswirkung einer Oberflächenaktivierung der PET-Oberfläche auf den Schichtwiderstand der resultierenden AgNW-Schicht evaluiert. Dabei wird jeweils eine unbehandelte und eine modifizierte PET-Folie als Substrat verwendet.

Eine Oberflächenmodifikation durch thermische Gasphasenabscheidung ist aufgrund der geringen Hitzebeständigkeit von PET nicht anwendbar. Die Plasma-gestützte chemische Gasphasenabscheidung (PE-CVD) ist eine gängige Methode, um die Oberfläche von PET-Folien zu modifizieren. Häufiges Ziel ist es hierbei, die Kratzfestigkeit zu verbessern oder, wie im Rahmen dieser Arbeit, die Benetzbarkeit zu steigern. Die PET-Folien werden dabei zwischen zwei Elektroden eines RF-Generators platziert. Wird ein Synthesegas, ein sogenannter Precursor, in die Reaktionskammer eingeleitet, fragmentieren seine Moleküle im Plasma und schließen sich zu einer dünnen Schicht auf dem Substrat zusammen. Da die Beschichtung von Glas im Rahmen dieser Arbeit mit dem Tauchziehverfahren zu sehr guten Ergebnissen führte, ist es naheliegend, eine glasartige Schicht auf der PET-Folie abzuscheiden. Hierfür eignet sich Hexamethyldisiloxan als Precursor, welches sich als eine amorphe SiO_x -Schicht auf dem Substrat abscheidet. Der Nachteil ist allerdings, dass diese Schicht selbst brüchig ist und zudem die Transparenz des Substrats verringert. Eine weitere Möglichkeit zum Verbessern der Oberflächenbenetzbarkeit von PET-Folien mittels PE-CVD ist die Oberflächenaktivierung durch Sauerstoff-Plasma. Im Rahmen die-

ser Arbeit wurde letztere Methode angewandt. Die PET-Folien (Melinex ST506) wurden in eine Reaktionskammer auf der unteren Kathode positioniert. Der Abstand zwischen oberer und unterer Kathode beträgt 8 cm und die Frequenz des RF-Generators ist 13.56 MHz. Bei einem Sauerstoffstrom von 20 sccm und einem Druck von 0.14 mbar wurde das Plasma mit einer Leistung von 50 W gezündet. Die Behandlungsdauer betrug 5 min.

Es ist bekannt, dass die hier dargestellte Oberflächenaktivierung reversibel ist und die Benetzbarkeit der Oberfläche nach einigen Tagen wieder abnimmt [Jun10]. Daher wurden die aktivierten PET-Folien innerhalb von 8 Stunden analysiert und mit den AgNWs im Tauchziehverfahren beschichtet. Zur Oberflächenanalyse wurde der Kontaktwinkel gemessen und SFM-Aufnahmen gemacht (Abbildung 8.8). Durch die Plasma-Aktivierung änderte sich der Kontaktwinkel (Wasser) signifikant von 66.5° auf 26.3° , wenngleich nicht auf den Wert des Kontaktwinkels auf Glas (ca. $10 - 15^\circ$). Die Benetzbarkeit mit hydrophilen Fluiden wie Wasser oder Ethanol wurde also deutlich verbessert. Die gesteigerte Hydrophilie wird auf zwei Ursachen zurückgeführt. Zum einen wurden sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf der Oberfläche des Substrats gebunden, die eine stärkere Wechselwirkung mit polaren Fluiden bewirken. Junkar et al. analysierten den Sauerstoffgehalt mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie quantitativ und stellten eine Änderung des Sauerstoffgehalts von 21 % auf bis zu 44 % der gesamten elementaren Zusammensetzung der PET-Oberfläche fest [Jun10]. Zum anderen ändert sich durch die Plasma-Aktivierung der Oberflächenrauheit. In Abbildung 8.8 sind jeweils die dreidimensionalen Höhenbilder einer SFM-Aufnahme des unbehandelten und des modifizierten Substrats wiedergegeben. Der auf einer Fläche von $1 \mu\text{m}^2$ ermittelte arithmetische Mittenrauwert R_a und der quadratische Mittenrauwert R_q sind nach der Oberflächenmodifikation um einen Faktor von ca. 10 größer als auf der unbehandelten Folie.

Sowohl die unbehandelte als auch die Plasma-behandelte Folie wurde mit dem Tauchziehverfahren beschichtet. Die Folien wurden dabei auf eine Größe von 90×50 mm zugeschnitten und an einem Glassubstrat befestigt, damit die Folie sich nicht biegt und der Austauschwinkel 90° beträgt. Bei den verwendeten AgNWs handelt es sich um die Nanopyxis-AgNWs ($L = 19 \mu\text{m}$, $d = 25 \text{ nm}$). Die Konzentration betrug 0.25 w% und die Ziehgeschwindigkeit 300 mm/min . Aufgrund der geringeren Temperaturbeständigkeit von PET wurde die Schicht für eine kürzere Zeit (30 s) bei 120°C in einem Ofen erhitzt. Abbildung 8.9 a zeigt eine beschichtete Folie und Abbildung 8.9 b beschreibt deren elektrische Charakterisierung. Die Zweileitermessung auf einer Fläche von 50×50 mm mittig des Substrats ergibt einen Schichtwiderstand von $R_s = 387 \Omega/\text{sq}$ ($T = 97.4 \%$) für die AgNW-Schicht auf dem unbehandelten Substrat und $R_s = 78 \Omega/\text{sq}$ ($T = 97.5 \%$) für die AgNW-Schicht auf der Plasma-behandelten Folie. Die Aufnahmen mit dem Laser-Scanning-Mikroskop bei 50-facher Vergrößerung zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Homogenität des Netzwerks zwischen der AgNW-Schicht auf der a) unbehandelten und b) Plasma-behandelten Folie (Abbildung 8.8). Durch die geringere Benetzung auf der unbehandelten Folie bildet sich ein weniger homogener Nassfilm, nach dessen Trocknung es zu deutlich erkennbaren Hotspots im AgNW-Netzwerk kommt. An

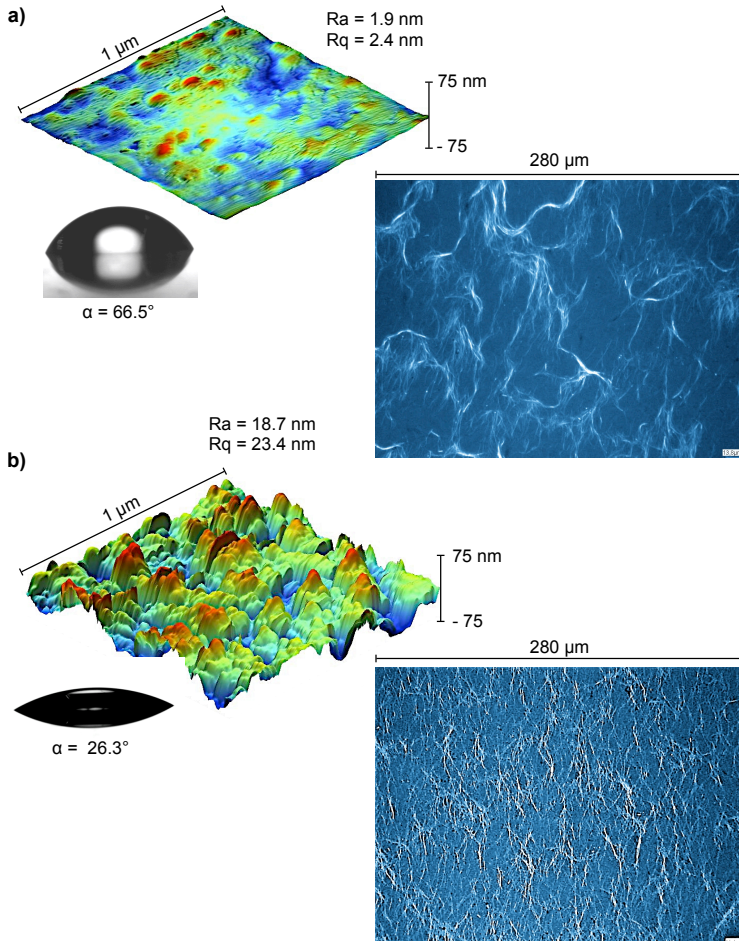


Abbildung 8.8: Plasma-Aktivierung von PET-Folien. Die Abbildungen zeigen das SFM-Höhenprofil und die daraus ermittelten Rauheitswerte R_a und R_q sowie den Kontaktwinkel α a) vor und b) nach der Oberflächenaktivierung durch Sauerstoff-Plasma. Jeweils rechts ist eine LSM-Aufnahme einer AgNW-Schicht auf dem entsprechenden Substrat dargestellt.

anderen Stellen ist die Belegungsdichte nahezu Null. Da dennoch ein perkolierendes Netzwerk vorhanden ist, ist die Schicht leitfähig, wenngleich deutlich geringer als es beim AgNW-Netzwerk auf dem Plasma-behandelten Substrat der Fall ist. Dort ist eine weitaus homogenere Schicht zu verzeichnen. Hierdurch ist die Anzahl der Perkolationspfade höher, was zu einer besseren optoelektrischen Güte führt. Neben der Verringerung des Gesamt-Schichtwiderstands durch die Plasma-Vorbehandlung ist außerdem von Interesse, wie die strukturelle Homogenität mit der Homogenität

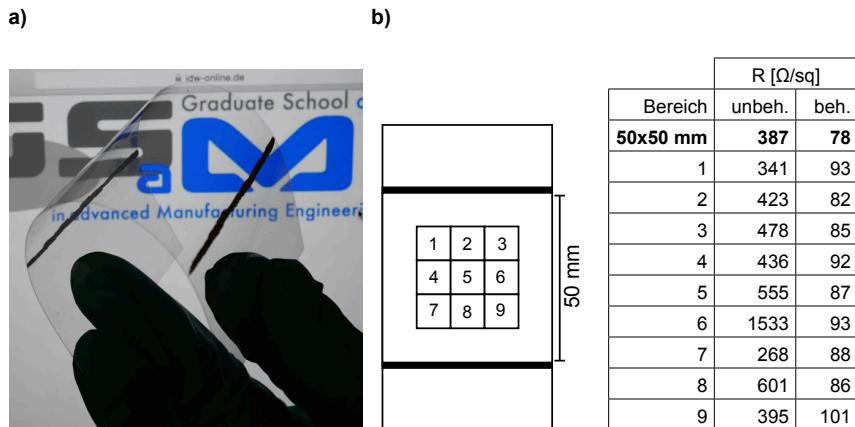


Abbildung 8.9: a) Eine transparente Elektrode aus AgNWs auf einer PET-Folie. b) Untersuchung der Schichthomogenität hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit von AgNW-Schichten auf einer unbehandelten und einer im Sauerstoff-Plasma aktivierten PET-Folie.

des Schichtwiderstands korreliert. Hierzu wurde R_s jeweils an neun unterschiedlichen Stellen mit der Vierpunkt-Methode gemessen. Es wurde darauf geachtet, dass die Messungen weit genug vom Rand der Schicht entfernt durchgeführt wurden (Abbildung 8.9 b). Wie anhand der LSM-Aufnahmen erwartet, ist die prozentuale Standardabweichung vom Mittelwert im Falle der AgNWs auf der Plasma-behandelten Folie deutlich geringer (7 %) als sie es für die AgNW-Schicht auf dem unbehandelten Substrat ist (68 %).

Anhand der Ergebnisse wird aufgezeigt, dass eine Vorbehandlung der Substrate zur Steigerung der Oberflächenbenetzbarkeit eine deutliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit hervorbringt. Der Sichtwiderstand wäre unter Verwendung un behandelter PET-Folien bei akzeptablem Haze-Wert, also bei $T > 97$ % (vgl. Abbildung 7.2) außerhalb des industriell geforderten Bereichs von $R_s < 100 \Omega$ /sq. Erst durch eine Vorbehandlung mit Sauerstoff-Plasma wurde im Rahmen dieser Arbeit ein ausreichend geringer Schichtwiderstand der ultra-transparenten Elektroden erreicht.

8.4 Konzeptionierung einer Produktionszelle anhand der Erkenntnisse

Die Ergebnisse des Kapitels 7 haben gezeigt, dass auf die Zugabe von Kohlenstoffnanoröhren zur Erhöhung der Leitfähigkeit verzichtet werden kann, wenn AgNWs mit dem im Rahmen dieser Arbeit höchsten Aspektverhältnis verwendet werden (Tabelle 7.2). Für die Herstellung der transparenten Elektroden ist dies von großem Vorteil, da nur ein Material auf das Substrat aufgetragen werden muss. Außerdem ist die SWCNT-Dispersion wässrig, was bedeutet, dass sowohl die Zieh- als auch die Trocknungsgeschwindigkeit mit 20 mm/min deutlich geringer ist als es bei der

ethanolischen AgNW-Dispersion der Fall ist. Somit käme es zu einer ausgeprägten Taktspreizung zwischen den beiden Beschichtungsschritten in einer Produktionszelle. Die Ergebnisse dieses Kapitels zeigen, dass das Tauchziehverfahren auf Smartphone-Deckgläser skalierbar ist und die Schichten hinsichtlich Transparenz und Leitfähigkeit homogen sind. Im Folgenden wird die Konzeptionierung einer Produktionszelle für die Herstellung transparenter Elektroden aus AgNWs am Beispiel von Smartphone-Deckgläsern anhand der in dieser Arbeit getroffenen Erkenntnisse vorgestellt.

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Beschichtung kleiner Substrate mit den Dimensionen eines Smartphones. Ziel ist es dabei, die transparente Elektrode für ein Touchpanel direkt auf der Rückseite eines Smartphone-Glases aufzubringen. Anstelle der Beschichtung eines großflächigen Substrats und der anschließenden Zerkleinerung auf die Dimensionen des Produkts (Smartphone, Tablet-Computer oder Laptop) sollen in der konzeptionierten Produktionszelle mehrere bereits auf die entsprechende Größe geschnittene Smartphone-Deckgläser gleichzeitig beschichtet werden (Abbildung 8.10).

Unter dem Wirtschaftlichkeitsaspekt ist eine schnelle Austauschgeschwindigkeit und möglichst nur ein Tauchzyklus erstrebenswert. Im Falle flexibler Substrate und einer Rolle-zu-Rolle-Beschichtung ist das Ausüben eines einzigen Tauchzyklus sogar zwingend. Eine schnellere Ziehgeschwindigkeit führt aufgrund des damit verbundenen dickeren Nassfilms zu einer langsameren Trocknung. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 150 mm/min beträgt die Trocknungsrate ebenfalls in etwa 150 mm/min. Für eine Ziehgeschwindigkeit von 300 mm/min trocknet der Nassfilm langsamer, wenngleich im akzeptablen Bereich, da die beschichteten Substrate auf der Beförderung zu nächsten Prozessschritt (Kontaktierung, Laminierung oder Lithographie) trocknen können. Eine zu langsame Trocknung kann allerdings, abhängig von den Weglängen zur nächsten Produktionszelle zu einer Taktspreizung führen.

Abbildung 8.10 zeigt ein mögliches Konzept für die Herstellung großer Stückzahlen. Für das Beispiel sollen jeweils zehn derzeitige Smartphone Cover-Gläser gleichzeitig beschichtet werden. Im Falle eines Iphone 6 mit der Längen-Breite-Abmessung von 138.1 x 67.0 mm sollte ein Dispersionsvolumen von 3750 ml (250 x 100 x 150 mm) ausreichen, um zehn Werkstücke gleichzeitig beschichten zu können. Ein Abstand von 20 mm zwischen den Substraten ist ausreichend groß, damit die Strömung am Meniskus von angrenzenden Wänden nicht beeinflusst wird. In Abbildung 8.7 b wurde gezeigt, dass eine 0.25 w%-ige AgNW-Dispersion durch einmaliges Tauchziehen mit einer Ziehgeschwindigkeit von $u_w = 300$ mm/min zu einer Transmission von $T = 97.5$ % und einem elektrischen Schichtwiderstand von $R_s = 55$ Ω /sq führt. Diese Werte liegen im für Touchscreens technisch relevanten Bereich. Andere $T(R_s)$ -Werte können durch die Veränderung der AgNW-Konzentration eingestellt werden.

Ein wesentlicher Aspekt der Prozessüberwachung ist die Verringerung der Kolloidkonzentration durch das Entfernen der AgNWs während des Beschichtungsprozesses. Da im Rahmen dieser Arbeit Schichten bezüglich der Größe und der Anzahl im Labormaßstab hergestellt wurden, war die sukzessive Verringerung der AgNWs in der Dispersion durch den Beschichtungsprozess unkritisch. Eine Beschichtungsreihe (300 mm/min, 2.5 w% AgNWs in 100 ml Ethanol, ein Tauchzyklus, 25 °C)

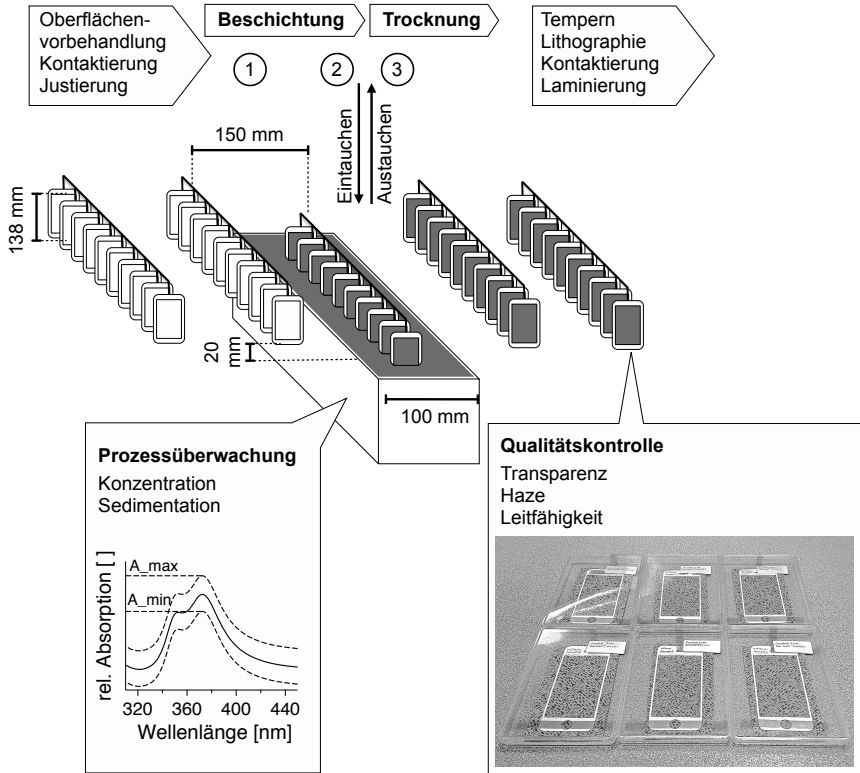


Abbildung 8.10: Konzeptionierung einer Produktionszelle für die Erzeugung transparenter Elektroden auf Basis von Silbernanodrähten am Beispiel von Smartphones. Im Beispiel werden jeweils 10 Smartphone-Deckgläser gleichzeitig beschichtet. Zur Prozessüberwachung eignet sich ein Spektrometer, mit dem sich die AgNW-Konzentration in der Dispersion ermitteln lässt.

führte auch beim einhundertsten Substrat zu keiner Änderung der Belegungsdichte außerhalb der stets vorhandenen Varianz, da die Anzahl der AgNWs in der Dispersion um einige Größenordnungen höher ist als auf den Schichten. Für großflächigere Beschichtungen im Rahmen einer Rolle-zu-Rolle-Beschichtung oder für deutlich höhere Stückzahlen kann die Verringerung der AgNW-Konzentration in der Dispersion allerdings nicht mehr vernachlässigt werden. Ein Absorptionsspektrometer kann zur Prozessüberwachung herangezogen werden. Dabei wird die Konzentration der AgNWs überwacht. Beim Erreichen eines unteren Schwellenwerts für die Absorption müssen der Dispersion neue AgNWs zugegeben werden, bis die Absorption den oberen Schwellenwert erreicht (Abbildung 8.10).

Durch Sedimentation der AgNWs kann es ebenfalls zu einer Konzentrationsänderung bzw. zu einem Konzentrationsgefälle kommen. Um dieser Sedimentation entgegen-

zuwirken, muss die Dispersion vorübergehend gerührt werden. Dieser Schritt dauert nur wenige Sekunden und die Herstellung der Schichten kann fortgesetzt werden, nachdem Turbulenzen in der Dispersion abgeklungen sind. Ein Umrühren der Dispersion ist nicht nach jedem Tauchziehen erforderlich. Die Erfahrungen mit den Nanopyxis-AgNWs in Ethanol im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass ein derartiges Homogenisieren der Dispersion nach etwa 15 Minuten nötig ist.

Im Folgenden soll die Materialreichweite ermittelt werden. Ausgangspunkt ist die Kenntnis der Teilchendichte N (AgNWs pro Flächeneinheit). Diese kann entsprechend Gleichung 8.7 anhand der Transmission und der Dimension der AgNWs (Länge $L = 19 \mu\text{m}$, Durchmesser $d = 25 \text{ nm}$) ermittelt werden. Als Korrekturfaktor wurde $a_1 = 85$ verwendet.

$$N = \frac{100 - \%T}{a_1 L d} = 6.192 \cdot 10^{10} \text{ [AgNWs pro m}^2 \text{ bei } T = 97.5 \%] \quad (8.7)$$

Bei der vereinfachten Annahme einer zylindrischen Form der AgNWs kann die Silbermasse pro Flächeneinheit $m_{\text{Ag/au}}$ anhand der Dichte ρ_{Ag} berechnet werden.

$$m_{\text{Ag/au}} = N \cdot \rho_{\text{Ag}} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L \quad (8.8)$$

Daraus ergibt sich eine Silbermasse von 6.06 mg/m^2 bzw. eine Materialreichweite von $165 \text{ m}^2/\text{g}$. Für das Dispersionsvolumen des Beispiels in Abbildung 8.10 entspricht dies einer Reichweite von ca. 132'000 Iphone 6 Displays. Die hier berechnete theoretische Reichweite gibt einen Aufschluss über die Größenordnung der Fläche, die mit einem Gramm AgNWs beschichtet werden kann. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass Gleichung 8.7 und die darauf folgenden Überlegungen keine Verluste durch die Beschichtung der Ränder oder der Rückseite der Substrate berücksichtigt. Im Falle von Smartphone Cover-Gläsern ist die Rückseite (die eigentliche Vorderseite des Displays) ausreichend hydrophob, dass sich kein Flüssigkeitsfilm ausbilden kann und es somit zu keiner Beschichtung kommt.

Durch den sogenannten Kaffeeing-Effekt sammeln sich die AgNWs an der unteren Kante des Substrats. Da konventionelle Smartphone-Deckgläser einen nicht-transparenten lackierten Rahmen haben, kann dieser Rand als Opferfläche für den Kaffeeing-Effekt verwendet werden. Stören diese AgNWs an den inneren Rändern des Smartphone Cover-Glases weitere Prozessschritte, müssen diese anschließend entfernt werden. In jedem Falle wird dieser Sachverhalt die tatsächliche Reichweite verringern.

Trotz der erläuterten Ungenauigkeiten bei der Reichweitenbestimmung ist ersichtlich, dass die Tauchziehbeschichtung mit einer theoretischen Reichweite von 165 m^2 pro Gramm AgNWs ein äußerst effizientes Verfahren zur Erzeugung transparenter Elektroden darstellt. Der derzeitige Materialpreis der Silbernanodrähte (Nanopyxis Co., Ltd) beträgt 450 USD pro Gramm, woraus sich reine Materialkosten von 2.73 USD pro m^2 ergeben. Da es sich bei den derzeit am Markt frei verfügbaren Silbernanodrähten um Materialien im Labormaßstab handelt, ist zu erwarten, dass

eine Skalierung der Synthese den Materialpreis und folglich die Materialkosten für die Produktion transparenter Schichten deutlich senken wird.

Die in Abbildung 8.10 dargestellte Konzeptionierung beinhaltet die drei Elementarprozesse Positionieren (1, 1000 mm/min), Eintauchen (2, 1000 mm/min) und Austauschen (3, 300 mm/min). Unter Berücksichtigung der dargestellten Dimensionen und Prozessgeschwindigkeiten ergeben sich Prozessdauern von 9 s (Positionieren), 9.5 s (Eintauchen) und 31.6 s (Austauschen). Die eigentliche Beschichtung findet im letzten Elementarprozess statt. Da die Austauschgeschwindigkeit Einfluss auf die Nassfilmhöhe, die Homogenität der resultierenden AgNW-Schicht und auf die Trocknungszeit hat, kann dieser Schritt nur mit einer unter Berücksichtigung dieser Umstände definierten Geschwindigkeit durchgeführt werden. In diesem Beispiel wird eine Austauschgeschwindigkeit von 300 mm/min angewandt. Diese Austauschgeschwindigkeit liefert homogene AgNW-Schichten (Abbildung 8.6) und erzeugt Nassfilme mit einer Dicke, die unproblematisch hinsichtlich der Trocknungsgeschwindigkeit ist. Die Eintauchgeschwindigkeit hat keinen direkten Einfluss auf die Bildung des Nassfilms beim Auftauchen, sollte aber nicht zu hoch gewählt werden, damit das Eintauchen der unteren Kante des Substrats keine störenden Wellen auf der Dispersionsoberfläche erzeugt. Bei einer Eintauchgeschwindigkeit von 1000 mm/min ist dies gewährleistet. Die Positionierung der Substrate im ersten Schritt ist ebenfalls unabhängig vom Beschichtungsprozess. Sie muss in Abhängigkeit der Umgebungsparameter des Gesamtprozesses gewählt werden. Umgebungsparameter können beispielsweise vorherige Prozessschritte wie der Aufhängemechanismus für die Substrate oder Reinigungsprozesse sein, falls diese auf der gleichen Produktionslinie geschehen. Für das hier dargestellte Konzept ergibt sich eine theoretische Produktionsrate von 17'245 beschichteten Iphone 6 Cover-Gläsern pro 24 h.

Es ist ersichtlich, dass die Schritte Positionieren und Eintauchen so kurz wie möglich sein sollten, um möglichst hohe Stückzahlen zu erzielen. Im Falle der Eintauchphase kann dies dadurch geschehen, dass die Substrate bis kurz vor der Flüssigkeitsoberfläche mit einer hohen Geschwindigkeit heruntergefahren werden, die untere Kante des Substrats mit langsamer Geschwindigkeit eintaucht und der restliche Teil des Substrats weiter mit hoher Geschwindigkeit bis zum vollständigen Eintauchen bewegt wird. Prozessgeschwindigkeiten von 1 s (Positionieren), 3 s (Eintauchen) und unveränderten 31.6 s (Austauschen) liefern eine theoretische Stückzahl von 24'269 beschichteten Iphone 6 Cover-Gläsern pro 24 h. Dies entspricht einer beschichteten Fläche von 224 m².

9 Zusammenfassung und zukünftige Herausforderungen

Kürzere Produktlebenszyklen von Displays und hohe Herstellungskosten bewirken in der Elektronikindustrie das Bestreben, vom konventionellen Material Indiumzinnoxid abzuweichen. Innerhalb der in der Literatur diskutierten alternativen Materialien bieten zweidimensionale Netzwerke aus Silbernanodrähten das größte Potenzial zur Substitution von Indiumzinnoxid.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass sich durch die Verwendung von Silbernanodrähten transparente Elektroden mit ausreichend hoher Leitfähigkeit bei gleichzeitig akzeptabler Trübung realisieren lassen. Da die Trübung mit zunehmender Belegungsichte der Silbernanodrähte zunimmt, muss die Belegungsichte gering sein. Akzeptabel ist die Trübung daher nur für Schichten aus Silbernanodrähten mit einer Transparenz über 97 %. Die Arbeit ist daher vom Begriff *ultra-transparent* geprägt. Zu Beginn dieses Projekts im Jahr 2011 hatten derartig transparente Silbernanodraht-Netzwerke keine ausreichende Leitfähigkeit, also keinen Schichtwiderstand von weniger als 100 Ω/sq .

Ein Lösungsansatz, ultra-transparente Schichten mit ausreichender Leitfähigkeit zu realisieren, ist das Konzept der *Co-Perkolation*. Hierbei werden Kohlenstoffnanoröhren in ein ultra-transparentes zweidimensionales Netzwerk aus Silbernanodrähten eingebaut, wodurch die Leitfähigkeit teilweise erheblich verbessert werden konnte. Es ist also möglich, transparente Elektroden zu erzeugen, die sowohl eine ausreichend hohe Leitfähigkeit also auch eine ausreichend geringe Trübung aufweisen.

Neben diesem produktorientierten technologischen Ziel liefert die vorliegende Arbeit neue experimentelle Untersuchungen hinsichtlich elektrischer und struktureller Perkolation stäbchenförmiger Nanostrukturen nahe der Perkolationsschwelle. Durch die ausführlichen Messreihen für die Korrelation des Schichtwiderstands mit der Transparenz im ultra-transparenten Bereich (97-100 %) wurden neue experimentelle Erkenntnisse gewonnen. Nahe der Perkolationsschwelle reagiert das zweidimensionale System wesentlich empfindlicher auf Veränderungen. Dies betrifft sowohl die Co-Perkolation von Silbernanodrähten mit Kohlenstoffnanoröhren (Abschnitt 7.3) als auch eine von der statistischen Verteilung abweichende Orientierung der Silbernanodrähte im Netzwerk (Abschnitt 7.2.4). Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen jüngere Arbeiten, die zum Großteil auf Simulationen beruhen [Lan14b, Li10, Mut13a, Mut13b]. Die Übereinstimmung zwischen den hier erhobenen experimentellen Daten und den genannten simulativen Arbeiten hat allerdings gewissen Einschränkungen hinsichtlich der dort gemachten Annahmen. Dies betrifft insbesondere die Unvereinbarkeit eines universell geltenden Kontaktwiderstands zwischen den Silbernanodrähten [Mut13a] und die im Vergleich zu [De10] ermittelten nicht-konstanten Perkolationsexponenten (Abschnitt 7.2.2). Manche dieser Arbeiten entstanden parallel zur vorliegenden Arbeit, was die Relevanz des Forschungsthemas unterstreicht.

Wenngleich die Co-Perkolation von Kohlenstoffnanoröhren in Silbernanodraht-Netzwerken eine teilweise beachtliche Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit bewirken kann, hat sich gezeigt, dass seit kurzem verfügbare Silbernanodrähte mit sehr hohem Aspektverhältnis (Nanopyxis, Ltd.) auch ohne die Zugabe von Kohlenstoffnanoröhren das industrielle Anforderungsprofil hinsichtlich Transparenz, Leitfähigkeit und Trübung erfüllen und die Anwesenheit von Kohlenstoffnanoröhren die Leitfähigkeit dieser Netzwerke nicht bedeutend verringert. Dies gilt zumindest für die mit dem Tauchziehverfahren hergestellten Schichten der vorliegenden Arbeit.

Eine mit der vorliegenden Arbeit in Verbindung stehende Entwicklung der Unternehmen Chasm und SouthWest Nanotechnologies zeigt einen Synergieeffekt zwischen den Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren, weshalb die technologische Anwendung der Co-Perkolation nicht gänzlich in Frage gestellt werden sollte. Unter den Produktnamen Ag Σ NTTM (2015) bzw. AgeNTTM (2016) wurde eine Hybridschicht entwickelt [Cha16, Swe15]. Dabei werden Kohlenstoffnanoröhren auf ein Netzwerk aus Silbernanodrähten aufgedruckt. Hier konnte auch noch bei einer Transparenz von 95 % eine deutliche Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden, während in der vorliegenden Arbeit bei dieser Transparenz die SWCNTs keine Rolle mehr spielen. Ob und in welchem Transparenzbereich eine Co-Perkolation von SWCNTs in AgNW-Netzwerken relevant ist, ist also auch abhängig von der Herstellungsmethode. Falls SWCNTs benötigt werden, bietet die Arbeit eine materialeffiziente Möglichkeit zur Dispersion von Kohlenstoffnanoröhren unter Beibehaltung der Qualität durch mehrfaches Beschallen der Rohmaterials (Abschnitt 6.2.3).

Insgesamt haben die hier entwickelten transparenten Elektroden nach bestem Wissen eine weitaus bessere optoelektrische Güte als diejenigen, die zu Beginn dieser Arbeit in der Literatur beschrieben sind (Abbildung 7.18). Lediglich eine Arbeit, die parallel zu dieser entstand, liefert vergleichbare Werte [Son13a]. Diese Schichten wurden allerdings durch Rotationsbeschichtung hergestellt, was mit einem hohen Materialverbrauch verbunden ist.

Neben den soeben zusammengefassten produktorientierten Ergebnissen wurden auch Erkenntnisse hinsichtlich des Beschichtungsprozesses generiert. Die anfangs dargestellten Probleme, eine mögliche Verstopfung der Düse eines Sprühkopfs oder einer Schlitzdüse, werden umgangen, indem eine werkzeugfreie Beschichtungsmethode angewandt wird. Der Tauchziehprozess erweist sich als ausreichend homogen und materialeffizient. Nach einer Oberflächenaktivierung im Sauerstoff-Plasma können neben Gläsern auch PET-Folien beschichtet werden. Die theoretische Materialreichweite beträgt für 1 g Silber 165 m² und die in Abschnitt 8.4 vorgestellte Konzeptionierung einer Produktionszelle bietet eine Möglichkeit zur industriellen Skalierung der hier festgestellten Ergebnisse.

Hinsichtlich des grundlegenden Verständnisses der elektrischen Perkolation in zweidimensionalen Netzwerken aus stäbchenförmigen Leitern sollten zukünftig weitere Einflüsse der Struktur untersucht werden. Dies betrifft insbesondere die Frage, ob lineare Drähte die Idealform darstellen oder ob eine gekrümmte Struktur zu besserer Leitfähigkeit führt. Sämtliche mikroskopische Aufnahmen dieser Arbeit zeigen eine teilweise leicht gekrümmte Form der Silbernanodrähte, weshalb die Untersu-

chung dieses Einflusses Gegenstand zukünftiger Forschungsaktivitäten sein sollte. Derartige Systeme sind bisher kaum erforscht [Lan14b].

Zu den zukünftigen technologischen Herausforderungen zählt die Einbettung in eine Polymerschicht, um einerseits die Adhäsion zu verbessern und andererseits die Schicht vor Oxidation zu schützen. In welchem Teilprozess diese Kapselung erfolgen soll, ist abhängig von der Gesamtabfolge der Einzelschritte während der Produktion des Displays und auch von dessen Art. Handelt es sich beispielsweise um eine OLED-Display, dessen aktive Komponenten weitaus oxidationsempfindlicher sind als die Silbernanodrähte, ist eine Kapselung ohnehin notwendig. Die geringe Adhäsion des Silbernanodraht-Netzwerks auf dem Substrat kann durch die Zugabe von Bindern erhöht werden. Befindet sich der Binder in der Silbernanodraht-Dispersion, muss hierfür kein erneuter Teilprozess entstehen. Andererseits kann die geringe Adhäsion auch zur Strukturierung genutzt werden. Anstelle von chemischer (Ätzen) oder optischer (Laserabtragung) Lithographie kann die Schicht durch einfaches Kratzen strukturiert werden (Scratch-Lithography). Erste Versuche am Fraunhofer IPA zeigen, dass sich eine Strukturierung mit einer Auflösung von bis zu $25\ \mu\text{m}$ realisieren lässt [Ack15b, Sah15]. Eine zukünftige Herausforderung ist dabei die Entwicklung einer geeigneten Spitze, die über eine automatisierte (x,y,z)-Steuerung auf der Schicht Leiterbahnen erzeugt.

Wie auch bei der Entwicklung anderer elektronischer Komponenten zeigt diese Arbeit, dass die Nanotechnologie und die Nanostrukturtechnik in elektronischen Bauteilen weiter an Bedeutung gewinnt. Dies ist nicht auf die Komponenten in Mikrochips beschränkt, sondern betrifft auch Display-Komponenten. Das Potenzial von Quantenpunkten als Leuchtmittel in Displays (QLEDs) oder wie im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung nanostrukturierter stäbchenförmiger Leiter als transparente Elektroden bestätigen dies. Zukünftig werden Nanotechnologie und Produktionstechnik näher zusammenrücken müssen, um der Herausforderung hinsichtlich Produkteigenschaften und Prozessierbarkeit über den Labormaßstab hinaus gewachsen zu sein. Diese Arbeit leistet hierzu einen Beitrag.

10 Anhang

10.1 Oberflächenrauheit

Der arithmetische Mittenrauwert R_a für ein Profil in z -Richtung einer xy -Ebene ist nach DIN 4768-1 das arithmetische Mittel der Abstände des Istprofils vom mittleren Profil $\langle z \rangle$ [Wes10]. Die Oberflächenprofile, aus denen die Rauheitsparameter bestimmt wurden, stammen aus den Höhenbildern von SFM-Messungen. Die erhaltenen quadratischen Bilder (Kantenlänge L) mit einer Auflösung von 2048 Pixeln lassen eine infinitesimale Definition der Rauheit zu:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |z(x, y)| dx dy \quad (10.1)$$

Für dieses Bezugssystem ist $\langle z \rangle$ auf Null gesetzt. Neben R_a wird häufig der quadratische Mittenrauwert R_q verwendet, dessen Empfindlichkeit für vereinzelte Erhöhungen oder Vertiefungen stärker ausgeprägt ist.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} z^2(x, y) dx dy} \quad (10.2)$$

Die Rauheitsparameter R_a und R_q in den Abbildungen 8.1 und 8.8 wurden aus den SFM-Höhenbildern mit der Visualisierungs- und Analyse-Software Gwyddion ermittelt.

10.2 Haze-Messung nach ASTM D1003

Der Glanzschleier (Haze) wurde in Anlehnung an ASTM D1003 ermittelt [Ast97]. Die Messungen wurden am Leibnitz Institut für Neue Materialien (Saarbrücken) durchgeführt. Abbildung 10.1 zeigt schematisch den Aufbau eines Haze-Meters. Kollimiertes Licht passiert nach dem Durchdringen der Messprobe eine Ulbricht-Kugel. Licht, das von der Probe um weniger als 2.5° gestreut wird, passiert die Kugel (gestrichelter Pfeil). Das Streulicht mit einem Streuwinkel über 2.5° wird an der diffus reflektierenden Oberfläche der Ulbricht-Kugel zu einem Fotodetektor reflektiert (durchgezogener Pfeil). Der prozentuale Anteil des Streulichts an der gesamten Transmission definiert gemäß Gleichung 4.7 den Haze-Wert %H. ASTM D1003 empfiehlt einen Probenradius von 50 mm. Da die in dieser Arbeit untersuchten AgNW-Schichten auf den Glassubstraten eine Fläche von 25x25 mm haben, wurde ASTM D1003 modifiziert und eine Lochblende mit einem Durchmesser von 16 mm verwendet. Als Gerät wurde ein Hazemeter BYK-Gardner Haze-Hard Plus verwendet. Die beschichtete Seite war dem Detektor zugewandt.

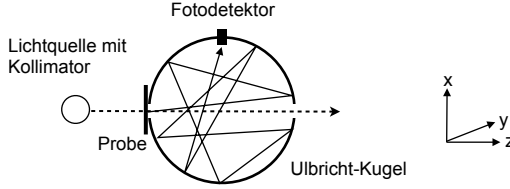


Abbildung 10.1: Schematischer Aufbau eines Haze-Meters. Gezeichnet nach [Mar99].

10.3 Berechnung des Kataura-Diagramms

Die Daten aus dem Kataura-Diagramm in Abbildung 4.10 wurden anhand empirischer Literaturstudien erhoben. Nach Weisman et al. können die Wellenlängen der entsprechenden elektronischen Übergänge in halbleitenden SWCNTs aus dem Deskriptorenpaar (n,m) berechnet werden. Dabei wird zwischen $(n-m) \bmod 3 = 1$ und $= 2$ unterschieden¹[Wei03]:

$$\lambda^{S^{11}}(mod = 1)[nm] = 10^7 \cdot \left(\frac{10^7}{157.5 + 1066.9 \cdot d[nm]} - 771 \cdot \frac{[\cos(3\theta_c)]^{1.374}}{d[nm]^{2.272}} \right)^{-1} \quad (10.3)$$

$$\lambda^{S^{11}}(mod = 2)[nm] = 10^7 \cdot \left(\frac{10^7}{157.5 + 1066.9 \cdot d[nm]} + 347 \cdot \frac{[\cos(3\theta_c)]^{0.886}}{d[nm]^{2.129}} \right)^{-1} \quad (10.4)$$

$$\lambda^{S^{22}}(mod = 1)[nm] = 10^7 \cdot \left(\frac{10^7}{145.6 + 575.7 \cdot d[nm]} + 1326 \cdot \frac{[\cos(3\theta_c)]^{0.828}}{d[nm]^{1.809}} \right)^{-1} \quad (10.5)$$

$$\lambda^{S^{22}}(mod = 2)[nm] = 10^7 \cdot \left(\frac{10^7}{145.6 + 575.7 \cdot d[nm]} - 1421 \cdot \frac{[\cos(3\theta_c)]^{1.11}}{d[nm]^{2.497}} \right)^{-1} \quad (10.6)$$

Der SWCNT-Durchmesser d und der chirale Winkel θ_c können aus (n,m) und der Gitterkonstante ($a = 0.249$ nm) berechnet werden [Sai98]:

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (10.7)$$

$$\cos \theta_c = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (10.8)$$

¹Der Modulo einer Zahl x , in seiner Kurzform $y \bmod x$ gibt den Betrag des Rests für eine Division von y durch x an. Beispiele: $6 \bmod 2 = 0$, $7 \bmod 3 = 1$, $8 \bmod 3 = 2$.

In vergleichbarer Weise ermittelten Maultzsch et al. eine empirische Abhängigkeit der elektronischen Übergänge von (n,m) in metallischen SWCNTs [Mau05]. Hier ist $(n-m)\bmod 3$ immer 0.

$$\lambda^{M11}[nm] = 1240 \cdot \left(\frac{3.105}{d[nm]} - \frac{0.718}{d[nm]^2} - \frac{0.242}{d[nm]^2} \cdot \cos(3\theta_c) \right)^{-1} \quad (10.9)$$

Die Gleichungen 10.3 bis 10.9 wurden zum Erstellen des Kataura-Diagramms in Abbildung 4.10 verwendet. Tabelle 10.1 zeigt exemplarisch einige Werte. Zusätzlich ist die Wellenzahl des RBM angegeben, der entsprechend Gleichung 4.8 bestimmt wurde. Den in [Wei03] und [Mau05] empirisch ermittelten Zusammenhängen liegen experimentelle Daten zugrunde, die durch spektroskopische Untersuchungen von SWCNT-Dispersionen erhoben wurden. Als Tensid wurde SDS verwendet. Da in der vorliegenden Arbeit SDBS verwendet wurde und sich die Absorptionsbanden durch andere Tenside verschieben können, ist davon auszugehen, dass die empirischen Daten des Kataura-Diagramms und die Signale der Spektren in Abbildung

Tabelle 10.1: SWCNT-Datenbank mit den wichtigsten metrischen Daten (Durchmesser d , chiraler Winkel θ_c) sowie den erwarteten Wellenlängen λ für die jeweiligen elektronischen Übergänge und die erwartete Wellenzahl $\tilde{\omega}$ des RBM. Als Primärschlüssel dieser Datenbank eignet sich das Deskriptorenpaar (n,m) .

(n,m)	$(n-m)$ mod3	d [nm]	θ_c [°]	$\lambda(S^{11})$ [nm]	$\lambda(S^{22})$ [nm]	$\lambda(M^{11})$ [nm]	$\tilde{\omega}_{RBM}$ [cm ⁻¹]
s-SWCNTs							
(5,1)	1	0.442	8.95	856	330		564
(5,3)	2	0.556	21.79	720	522		458
(5,4)	1	0.620	26.33	835	483		415
(6,1)	2	0.521	7.59	653	632		486
(6,2)	1	0.572	13.90	894	418		446
(6,4)	2	0.692	23.41	873	578		376
(6,5)	1	0.757	27.00	976	566		347
(7,0)	1	0.556	0.00	962	395		458
(7,2)	2	0.650	12.22	802	626		398
...
(20,19)		2.682	29.15	3020	1685		116
m-SWCNTs							
(5,2)	0	0.495	16.10			335	509
(5,5)	0	0.686	30.00			386	379
(6,0)	0	0.476	0.00			547	528
(6,3)	0	0.629	19.11			464	410
(6,6)	0	0.824	30.00			434	322
(7,1)	0	0.598	6.59			450	428
(7,4)	0	0.764	21.05			510	344
(7,7)	0	0.961	30.00			484	280
(8,2)	0	0.726	10.89			449	360
...
(20,20)	0	2.746	30.00			1184	113

6.5 um wenige nm verschoben sind. Das Ziel, zumindest Signalbereiche für die elektronischen Übergänge zuzuordnen ist dadurch allerdings nicht beeinträchtigt.

10.4 Simulative Untersuchung der anisotropen Perkolation

Die in Abschnitt 7.2.4 vorgestellten Simulationen wurden mit der Software Mathematica[®] durchgeführt. Die Methodik der Simulation beruht auf einer modifizierten Modellierung aus [Sam09]. Die Prozedur wird im Folgenden beschrieben.

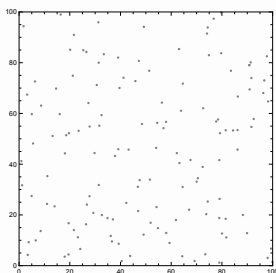
Die analysierte Fläche entspricht $100 \mu\text{m}$. Deshalb werden mit dem Befehlen *RandomReal* n Punkte mit den Koordinaten (x,y) ; $0 \leq x,y \leq 100$ erzeugt. Die Generierung der Koordinaten verläuft zufällig (RNG, random number generation). Dadurch ergibt sich zunächst eine Ansammlung von n Punkten, im folgenden Beispiel ist $n = 140$:

```
In[378]:= SeedRandom[1]
(*random number generation, [1] to [100]*)

n = 140;
(*number of points, respectively sticks*)

centers = RandomReal[{0, 100}, {n, 2}];
(*two dimensional seed of the randomly positioned
points representing an area of 100x100 length units*)

ListPlot[centers, PlotRange -> {{0, 100}, {0, 100}},
AspectRatio -> Automatic, Frame -> True]
```



Anschließend werden die Stäbchen generiert, indem die zuvor generierten Punkte als die Mitte der Stäbchen definiert werden und die Enden der Stäbchen sind durch die Länge L und den Orientierungswinkel θ ausgedrückt. Dementsprechend müssen zuvor L (in allen Simulationen entspricht $L = 19 \mu\text{m}$) und der Wertebereich von θ festgelegt werden. Um eine Vorzugsorientierung der Stäbchen zu generieren, wurde θ mit dem Befehl *NormalDistribution* $[\mu, \sigma]$ normalverteilt. Die Kenngrößen der Normalverteilung $\mathcal{N}_\theta(\mu, \sigma)$ sind der Erwartungswert μ und die Standardabweichung σ . In Abschnitt 7.2.4 wurde die Winkelverteilung für $-90^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ mit $\mu = 0^\circ$ dargestellt. Da in Mathematica[®] der Bereich $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ betrachtet wird, muss $\mu = 90^\circ$ verwendet werden, damit die Vorzugsrichtung vertikal verläuft. Mit ande-

ren Worten wäre bei der Verwendung von $\mu = 0^\circ$ in Mathematica[®] die Vorzugsrichtung um 90° gedreht. Die Standardabweichung wird durch die Halbwertsbreite (FWHM, full width at half maximum) ausgedrückt: $\text{FWHM} = 2\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma$ bzw. $\sigma = (1/2.3548) \cdot \text{FWHM}$. Im folgenden Beispiel wird $\text{FWHM} = \pi/2$ (Bogenmaß) verwendet. Im Falle isotroper Perkolation wurde der Befehl $\theta = \text{RandomReal}[\{-\pi/2, \pi/2\}, n]$ angewandt.

```
In[382]:=  $\theta = \text{RandomVariate}[\text{NormalDistribution}[\pi/2, (1/2.3548) * \pi/2], n];$ 
(*NormalDistribution[ $\mu, \sigma$ ] with mean  $\mu =$ 
 $\pi/2$  and standard deviation  $\sigma = 2 * \text{sqrt}(2 * \ln 2) * \text{FWHM} = 1/2.3548 * \text{FWHM}$ *)
L = 19
(*length of the sticks, representing 19 length units*)

stickend1 = centers + Transpose[L {Cos[ $\theta$ ], Sin[ $\theta$ ]} / 2];
stickend2 = centers - Transpose[L {Cos[ $\theta$ ], Sin[ $\theta$ ]} / 2];

lines = Map[Line, Transpose[{stickend1, stickend2}]];
Graphics[{Thick, lines}, PlotRange -> {{0, 100}, {0, 100}}, Frame -> False]
```

Out[383]= 19



Out[387]=

```
In[388]:= lineGraphics = Graphics[lines, PlotRange -> {{0, 100}, {0, 100}}, Frame -> False];
ColorNegate@Colorize[MorphologicalComponents[ColorNegate@lineGraphics]]
```

Out[388]=



Um das Vorliegen kontinuierlicher Perkulationspfade besser erkennbar zu machen, wurde eine morphologische Bildanalyse durchgeführt. Dabei werden Cluster zusammenhängender Stäbchen in unterschiedlichen Farben dargestellt. Im Beispiel ist so-

mit Perkolation in vertikaler Richtung (in Abschnitt 7.2.4 die x-Richtung) aber nicht in horizontaler Richtung (in Abschnitt 7.2.4 die y-Richtung) zu verzeichnen. Um die Perkulationswahrscheinlichkeit (vgl. Abbildung 7.10) festzustellen, wird zunächst die Winkelverteilung festgelegt (isotrop, FWHM = 90° oder FWHM = 45°). Für ein festes n wird die Simulation einhundert mal wiederholt (SeedRandom[1] bis Seedrandom[100]). Anschließend wird n erhöht und die Simulation erneut einhundert mal durchgeführt.

10.5 Ableitung des Landau-Levich-Profiles aus der Navier-Stokes-Gleichung

Die folgende Herleitung entstammt [Pro89]. In der Fluidodynamik ist die Strömungsrichtung konventionell als die x-Richtung definiert. Für das Tauchziehverfahren bedeutet dies die Ziehrichtung mit der Ziehgeschwindigkeit u_w (Abbildung 10.2). Unter Beibehaltung der bisher verwendeten Koordinaten, bei denen die Schicht die xy-Ebene bildet, ist das Landau-Levich-Profil die xz-Ebene und die Höhe des Nassfilms die z-Richtung.

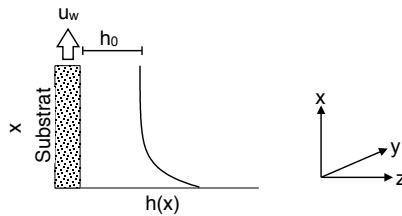


Abbildung 10.2: Das Profil des Landau-Levich-Meniskus in xz-Ebene.

Entsprechend dieser Koordinaten lautet die reduzierte Navier-Stokes-Gleichung unter Vernachlässigung der Gravitation wie folgt.

$$\eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + \gamma \frac{\partial^3 h(x)}{\partial x^3} = 0 \quad (10.10)$$

In unmittelbarer Nähe des Substrats wird für die Strömungsgeschwindigkeit angenommen, dass sie den Wert der Ziehgeschwindigkeit u_w annimmt. Außerdem wird angenommen, dass es beim Erreichen des konstanten Nassfilms ($z = h_0$) zu keiner Strömung in z-Richtung kommt. Die Randbedingungen für Gleichung 10.10 lauten somit:

$$u_x = u_w \quad ; \quad \text{wenn } z = 0 \quad (10.11)$$

$$-\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} = 0 \quad ; \quad \text{wenn } z = h_0 \quad (10.12)$$

Daraus ergibt sich folgende gelöste Differenzialgleichung:

$$u_x(z) = u_w - \frac{\gamma}{\eta} \frac{\partial^3 h(x)}{\partial x^3} \left(\frac{y^2}{2} - h(x)z \right) \quad (10.13)$$

Der Volumenstrom pro Breitereinheit des Nassfilms (Breite in y-Richtung) lautet:

$$\int_0^h u_x(z) dz = u_w h_0 \text{ [pro Breitereinheit } Y \text{]} \quad (10.14)$$

Daraus ergibt sich folgende Differentialgleichung:

$$h^3 \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + h \left(\frac{3\eta u_w}{\gamma} \right) = h_0 \left(\frac{3\eta u_w}{\gamma} \right) \quad (10.15)$$

Durch die Substitution der vorliegenden Variablen durch die dimensionslosen reduzierten Variablen

$$\tilde{h} = \frac{h}{h_0} ; \quad \tilde{x} = \frac{x}{h_0} \left(\frac{3\eta u_w}{\gamma} \right)^{1/3} \quad (10.16)$$

ergibt sich

$$\tilde{h}^3 \frac{\partial^3 \tilde{h}}{\partial \tilde{x}^3} + \tilde{h} = 1 \quad (10.17)$$

Bei ausreichend weiter Entfernung von der Flüssigkeitsoberfläche ist $h = h_0$. Mit dieser Randbedingung vereinfacht sich Gleichung 10.17 zu:

$$\frac{\partial^3 \tilde{h}}{\partial \tilde{x}^3} + \tilde{h} = 1 \quad (10.18)$$

Die Lösung dieser Differenzialgleichung hat die Form $\tilde{h} = 1 + A \cdot \exp(\tilde{x})$. Da es sich um eine Differenzialgleichung mit reduzierten dimensionslosen Variablen handelt, kann der Vorfaktor A beliebige Werte annehmen. Deshalb lautet eine gültige Lösung für Gleichung 10.18:

$$\tilde{h} = 1 + \exp(\tilde{x}) \quad (10.19)$$

Durch Resubstitution der ursprünglichen Variablen aus 10.16 erhält man das Profil des Meniskus:

$$h(x) = h_0 \left[1 + \exp \left(-\frac{x}{h_0} \left(\frac{3\eta u_w}{\gamma} \right)^{1/3} \right) \right] \quad (10.20)$$

Durch die Landau-Levich-Beziehung

$$h_0 = 0.944 \cdot \frac{(\eta u_w)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} = k_1 \cdot u_w^{2/3} \quad (10.21)$$

wird das Profil des Meniskus nur von der Ziehgeschwindigkeit u_w und den bei gegebener Temperatur konstanten Fluidparametern Dichte ρ , Viskosität η und Oberflächenspannung γ bestimmt:

$$h(x) = k_1 \cdot u_w^{2/3} \left[1 + \exp \left(-\frac{x}{k_1 \cdot u_w^{2/3}} \left(\frac{3\eta u_w}{\gamma} \right)^{1/3} \right) \right] \quad (10.22)$$

mit

$$k_1 = 0.944 \cdot \frac{\eta^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (10.23)$$

Gleichung 10.22 wurde für die Berechnung der Landau-Levich-Profile in Abbildung 8.3 verwendet. Die Fluidparameter entsprechen den Werten bei Standardbedingungen.

10.6 Theorie stäbchenförmiger Rotatoren

Neben der Diffusion, die die translatorische Bewegung beschreibt, weisen diffundierende Teilchen auch Rotationsfreiheitsgrade auf. Wie bei der Stokes-Einstein-Beziehung für die Diffusionskonstante kann auch die Rotationskonstante D_r aus den Dimensionen der Partikel ermittelt werden. D_r ist von der Temperatur T und der Viskosität η abhängig. Für sphärische Rotatoren mit dem Radius r gilt:

$$D_r = \frac{k_B T}{8\pi\eta r^3} \quad (10.24)$$

Für anisotrope Rotatoren muss Gleichung 10.24 mit dem Aspektverhältnis L/d angepasst werden. Das erste Model stammt von Broersma [Bro81]. Die Rotationskonstante D_r wird wie folgt ermittelt:

$$D_{r,Broersma} = \frac{3k_B T}{\pi\eta L^3} (\delta - \zeta) \quad \text{mit } \delta = \ln(2L/d) \quad (10.25)$$

$$\zeta = 1.14 + 0.2\delta^{-1} + 16\delta^{-2} - 63\delta^{-3} + 62\delta^{-4} \quad (10.26)$$

Eine weitere Theorie zur Rotation stäbchenförmiger Partikel stammt von de la Torre et al. [Tor84]. Auch hier wird die Rotation nicht-sphärischer Partikel mit Hilfe weiterer Korrekturterme angeglichen. Die folgenden Beziehungen zeigen die Abhängigkeit der Rotationskonstante D_r vom Aspektverhältnis L/d .

$$D_{r,delaTorre} = \frac{3k_B T}{\pi\eta L^3} [\ln(L/d) + \xi] \quad (10.27)$$

$$\xi = -0.662 + 0.917(L/d)^{-1} - 0.05(L/d)^{-2} \quad (10.28)$$

Eine dritte Anpassung stellt die sogenannte Hydrodynamic Stick Theory (Index HS) dar [Tsa06].

$$D_{r,HS} = \frac{3L/d \cdot [(2(L/d)^2 - 1) S - L/d] \cdot D_s}{2[(L/d)^4 - 1]} \quad (10.29)$$

$$S = [(L/d)^2 - 1]^{-1/2} \cdot \ln \left[L/d + ((L/d)^2 - 1)^{1/2} \right] \quad (10.30)$$

$$D_s = \frac{k_B T}{6V\eta} \quad (10.31)$$

$$V = r^2 L \pi \quad (10.32)$$

In der HS-Theorie werden stäbchenförmige Moleküle als zigarrenförmige Sphäroide betrachtet. Aufgrund des großen Aspektverhältnisses und der linearen Form der AgNWs wird ein Zylindervolumen verwendet.

Für die hier untersuchten Aspektverhältnisse unterscheiden sich die Ergebnisse aus den Theorien nur unwesentlich. Die ermittelten Rotationskonstanten für $L = 19 \mu\text{m}$ und $d = 25 \text{ nm}$ liegen in der Größenordnung von 10^{-3} Hz . Die Rotation ist also deutlich langsamer als die Zieh- und Strömungsgeschwindigkeit beim Tauchziehverfahren. Somit kann die Rotation der AgNWs im Meniskus für die Betrachtungen im Rahmen dieser Arbeit außer Acht gelassen werden.

10.7 Eingesetzte Geräte und Software

Dip-Coater. KSV Layer Builder der Firma Biolin Scientific. Die Ziehgeschwindigkeit ist in 1 mm/min-Stufen zwischen 1 und 1000 mm/min regulierbar.

Flammbeschichtung. Pyrosil[®] FB25 Handbeflammungsset der Firma Sura Instruments.

Haze-Messungen. Hazemeter BYK-Gardner Haze-Gard Plus. Für die Messungen wurde das Leibnitz-Institut für Neue Materialien gGmbH (Saarbrücken) beauftragt.

Laser-Scanning-Mikroskop. VK-9700 der Firma Keyence. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Objektive mit einer 50- und 150-fachen Vergrößerung verwendet.

Ofen. Gestigkeit PR 5-3T

PE-CVD. Die Beschichtungen wurden am Fraunhofer IGB durchgeführt. Die Frequenz des RF-Generators beträgt 13.56 MHz und der Abstand zwischen oberer und unterer Kathode ist 8 cm.

Raman-Messungen. NTEGRA Spectra der Firma NT-MDT. Als Lichtquelle wurde ein Laser der Wellenlänge 488 nm verwendet.

Rasterkraftmikroskop. Dimension 3100 der Firma Veeco. Als Messsonden wurden Antimon-dotierte Siliziumspitzen mit einem Spitzenradius von 8 nm verwendet (TESPA-V2, Bruker Instruments). Alle Messungen wurden im TappingMode durchgeführt.

Spektrometer. Einstrahlspektrometer T80+ UV/Vis Spectrometer der Firma PG Instruments Ltd.

Spritzenfilter. Minisart NML Syringe Filters der Firma Sartorius mit einer Porengröße von 1.2 und 5 μm .

Ultraschall-Behandlung. SONOPLUS HD-3200 der Firma Bandelin. Der Durchmesser der zylindrischen Sonotrode beträgt 12 mm.

Vierpunktmessung. Die Messung geschah durch einen Messkopf (SDKR-25 der Firma NAGY Instruments). Als Multimeter wurde ein KEITHLEY 2601A SYSTEM SourceMeter verwendet.

Zentrifuge. Universal 320R der Firma Hettich.

Zwei- und Vierleitermessung. Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Multimeter zur Verfügung: Ein Fluke 45 Dual Display Multimeter und ein KEITHLEY 2601A SYSTEM SourceMeter. Eine Kontaktierung mit Kelvin-Klemmen und mit Messspitzen lieferten im Rahmen der Messgenauigkeit gleiche Werte.

Software. Die allgemeine Datenverarbeitung wie Darstellung und Analyse der Messwerte geschah durch das Datenanalyse-Programm IGOR Pro (Wavemetrics). Die Simulationen der Perkolation stäbchenförmiger Leiter wurde mit dem Programm Mathematica[®] (Wolfram Research) durchgeführt. Die Auswertung und Gestaltung der Mikroskopieaufnahmen geschah durch die Visualisierungs- und Analysesoftware Gwyddion oder der Software des Lasermikroskops der Firma Keyence.

10.8 Verwendete Substanzen

Silbernanodrähte. Die verwendeten Silbernanodrähte wurden bei Nanopyxis (Südkorea) und bei BlueNano (USA) bezogen.

Kohlenstoffnanoröhren. Die CoMoCat CG200- und die CoMoCat SG65-SWCNTs stammen von der Firma SouthWest Nanotechnologies (USA) und wurden über Sigma-Aldrich bezogen. Die IsoNanotubes-M wurden als Dispersion kundenspezifisch bei NanoIntegris (USA) bezogen. Außerdem stellte das Fraunhofer IWS (Dresden) die FhG-IWS-SWCNTs zur Verfügung.

Weitere Chemikalien. Ethanol (>99.8 %, 32205 Sigma-Aldrich), OptiPrep[™] Dichtegradient (60 %-ige aq. Iodixanol Lösung, D1556 Sigma), SDBS (Sodium dodecylbenzenesulfonate, technical grade, 289957 Aldrich), SC (Sodium cholate hydrate, >99 %, C1254 Sigma), SDS (Sodium dodecyl sulfate, >99 %, 74255 Sigma).

Literaturverzeichnis

- [Ack14] T. Ackermann, S. Sahakalkan, Y. Zhang, A. Mettenböcker, S. Mathur, I. Kolaric & E. Westkämper: Improved performance of transparent silver nanowire electrodes by adding carbon nanotubes; *The 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 81-85, **2014**.
- [Ack15a] T. Ackermann, S. Sahakalkan, I. Kolaric, E. Westkämper & S. Roth: Co-Percolation of carbon nanotubes and silver nanowires at low area densities: Tuning the optoelectrical performance of transparent electrodes; *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **9**, 141-144, **2015**.
- [Ack15b] T. Ackermann, S. Sahakalkan & E. Westkämper: Transparent electrodes based on silver nanowires and carbon nanotubes for touch panels; *IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 530-533, **2015**.
- [Ack15c] T. Ackermann, S. Sahakalkan, I. Kolaric, E. Westkämper & S. Roth: Technical requirements, manufacturing processes and cost efficiency for transparent electrodes based on silver nanowires and carbon nanotubes, *Proc. SPIE* **9556**, 955602.1-955602.10, **2015**.
- [Aeg04] M. A. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro & N. Al-Dahoudi: Versatile wet deposition techniques for functional coatings; *Optical Mater.* **26**, 155-162, **2004**.
- [Ahn15] K. Ahn, D. Kim, O. Kim & J. Nam: Analysis of transparent conductive silver nanowire films from dip coating flow; *J. Coating. Tech. Res.* **12**, 855-862, **2015**.
- [And07] M. J. de Andrade, M. D. Lima, V. Skákalová, C. P. Bergmann & S. Roth: Electrical properties of transparent carbon nanotube networks prepared through different techniques; *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **1**, 178-180, **2007**.
- [Ara14] T. Araki, J. Jiu, M. Nogi, H. Koga, S. Nagao, T. Sugahara & K. Suganuma: Low haze transparent electrodes and highly conducting air dried films with ultra-long silver nanowires synthesized by one-step polyol method; *Nano Research* **7**, 236-245, **2014**.
- [Arn05] M. S. Arnold, S. I. Stupp & M. C. Hersam: Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients; *Nano Lett.* **5**, 713-718, **2005**.
- [Arn06] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp & M. C. Hersam: Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation; *Nat. Nanotech.* **1**, 60-65, **2006**.
- [Arn08] M. S. Arnold, J. Suntivich, S. I. Stupp & M. C. Hersam: Hydrodynamic characterization of surfactant encapsulated carbon nanotubes using an analytical ultracentrifuge; *ACS Nano* **2**, 2201-2300, **2008**.
- [Ast97] The American Society for Testing and Materials: Standard test method for haze and luminous transmittance of transparent Plastics; *ASTM-D 1003-97*, West Conshohocken, USA, **1997**.
- [Atk14] P. Atkins & J. de Paula: Physical Chemistry; 10. Aufl., Oxford University Press, ISBN 978-0199697403, **2014**.

- [Bae10] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong & S. Iijima: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes; *Nat. Nanotech.* 5, 574-578, **2010**.
- [Bal83] I. Balberg: Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks; *Phys. Rev. B* 28, 3799-3812, **1983**.
- [Bal87] I. Balberg: Tunnelling and nonuniversal conductivity in composite-materials; *Phys. Rev. Lett.* 59, 1305, **1987**.
- [Bar98] G. Bar, R. Brandsch & M. H. Whangbo: Description of the frequency dependence of the amplitude and phase angle of a silicon cantilever tapping on a silicon substrate by the harmonic approximation; *Surf. Sci.* 411, 802-809, **1998**.
- [Bar08] T. M. Barnes, J. L. Blackburn, J. van de Lagemaat, T. J. Coutts & M. J. Heben: Reversibility, dopant desorption, and tunneling in the temperature-dependent conductivity of type-separated, conductive carbon nanotube networks; *ACS Nano* 2, 1968-1976, **2008**.
- [Bau09] W. Bauhofer & J. Z. Kovacs: A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites; *Compos. Sci. Technol.* 69, 1486-1498, **2009**.
- [Beh07a] A. Behnam & A. Ural: Computational study of geometry-dependent resistivity scaling in single-walled carbon nanotube films; *Phys Rev. B* 75, 125432, **2007**.
- [Beh07b] A. Behnam, J. Guo & A. Ural: Effects of nanotube alignment and measurement direction on percolation resistivity in single-walled carbon nanotube films; *J. Appl. Phys.* 102, 044313, **2007**.
- [Ben94] A. Bensimon, A. Simon, A. Chiffaudel, V. Croquette, F. Heslot & D. Bensimon: Alignment and sensitive detection of DNA by a moving interface; *Science* 265, 2096-2098, **1994**.
- [Ber12] S. M. Bergin, Y.-H. Chen, A. R. Rathmell, P. Charbonneau, Z.-Y. Li & B. J. Wiley: The effect of nanowire length and diameter on the properties of transparent, conducting nanowire films; *Nanoscale* 4, 1996-2004, **2012**.
- [Ber13] G. Berteloot, A. Daerra, F. Lequeux & L. Limata: Dip coating with colloids and evaporation; *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 68, 69-73, **2013**.
- [Bla08] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim & K. S. Novoselov: Graphene-based liquid crystal device; *Nano Lett.* 8, 1704-1708, **2008**.
- [Bri91] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd & C. S. Ashley: Fundamentals of sol-gel dip coating; *Thin Solid Films* 201, 97-108, **1991**.
- [Bro81] S. Broersma: Viscous force and torque constants for a cylinder; *J. Chem. Phys.* 74, 6989-6990, **1981**.
- [Bro13] S. D. Brotherton: Active matrix flat panel displays; In: Introduction to thin film transistors - Physics and technology of TFTs; 1. Aufl., Kap. 4, 69-105, Springer, ISBN 978-3319000015, **2013**.
- [Bro14] D. P. Brown & E. Soininen: Printed CNB touch sensors enable high contrast and new device forms; *Converttech & e-Print* 5, Sep/Okt-Ausg., 76-84, **2014**.

-
- [Cal87] J. Calderer: Effects of the atmosphere on the resistance of ITO thin films; *Vacuum* **37**, 441-442, **1987**.
- [Cam13] Cambrios: 3M and Cambrios collaborate to produce flexible silver nanowire film for touch screens; aufgerufen am 08.10.2015, <https://www.cambrios.com/news/3m-and-cambrios-collaborate-produce-flexible-silver-nanowire-film-touch-screens>, **2013**.
- [Cha16] Chasm: AgeNT - Transparent Conductive Films; aufgerufen am 07.12.2016, <http://www.chasmadvancedmaterials.com/agent-tcf-technology>, **2016**.
- [Che11] S. Chen, W. Cai, R. D. Piner, J. W. Suk, Y. Wu, Y. Ren, J. Kang & R. S. Ruoff: Synthesis and characterization of large-area graphene and graphite films on commercial Cu-Ni alloy foils; *Nano. Lett.* **11**, 3519-3525, **2011**.
- [Che13] K.-R. Chen, H.-F. Yeh, H.-C. Chen, T.-J. Liu, S.-J. Huang, P.-Y. Wu & C. Tiu: Optical-electronic properties of carbon nanotubes based transparent conducting films; *Advances in Chemical Engineering and Science* **3**, 105-111, **2013**.
- [Cho83] K. L. Chopra, S. Majora & D. K. Pandya: Transparent conductors - A status review; *Thin Solid Films* **102**, 1-46, **1983**.
- [Cho15] D. C. Choo & T. W. Kim: Conducting transparent thin films based on silver nanowires and graphene-oxide flakes; *J. Electrochem. Soc.* **162**, 419-421, **2015**.
- [Cro07] J. Crochet, M. Clemens & T. Hertel: Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions; *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8058-8059, **2007**.
- [Cui02] H.-N. Cui, V. Teixeira & A. Monteiro: Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods; *Vacuum* **67**, 589-594, **2002**.
- [Dah06] N. Al-Dahoudi & M. A. Aegerter: Comparative study of transparent conductive In₂O₃:Sn (ITO) coatings made using a sol and a nanoparticle suspension; *Thin Solid Films* **502**, 193-197, **2006**.
- [Dao03] K. Daoudi, B. Canut, M. G. Blanchin, C. S. Sandu, V. S. Teodorescu & J. A. Roger: Densification of In₂O₃:Sn multilayered films elaborated by the dip-coating sol-gel route; *Thin Solid Films* **445**, 20-25, **2003**.
- [Dan09] B. Dan, G. C. Irvin & M. Pasquali: Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films; *ACS Nano* **3**, 835-843, **2009**.
- [De09] S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland & J. N. Coleman: Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: Extremely high DC to optical conductivity ratios; *ACS Nano* **3**, 1767-1774, **2009**.
- [De10] S. De, P. J. King, P. E. Lyons, U. Khan & J. N. Coleman: Size effects and the problem with percolation in nanostructured transparent conductors; *ACS Nano* **4**, 7064-7072, **2010**.
- [De11] S. De & J. N. Coleman: The effects of percolation in nanostructured transparent conductors; *MRS Bull.* **36**, 774-781, **2011**.
- [Do09] H. Do, M. Reinhard, H. Vogeler, A. Puetz, M. F. G. Klein, W. Schabel, A. Colsmann & U. Lemmer: Polymeric anodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5 % efficient organic solar cells; *Thin Solid Films* **517**, 5900-5902, **2009**.

- [Doh09] E. M. Doherty, S. De, P. E. Lyons, A. Shmeliov, P. N. Nirmalraj, V. Scardaci, J. Joimel, W. J. Blau, J. J. Boland & J. N. Coleman: The spatial uniformity and electromechanical stability of transparent, conductive films of single walled nanotubes; *Carbon* **47**, 2466-2473, **2009**.
- [Dre01] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus & P. Avouris: Carbon nanotubes: Synthesis, structure, properties, and applications; Springer, ISBN 978-3540410867, **2001**.
- [Du05] F. Du, J. E. Fischer & K. I. Winey: Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites; *Phys. Rev. B* **72**, 121404, **2005**.
- [Du14] J. Du, S. Pei, L. Ma & H-M. Cheng: Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices; *Adv. Mater* **26**, 1958-1991, **2014**.
- [Düs01] G. S. Düsberg: Reinigung und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren; Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, **2001**.
- [Eat10] P. Eaton & P. West: Atomic Force Microscopy; 1. Aufl., Oxford University Press, ISBN 978-0199570454, **2010**.
- [Ede02] J. Ederth, A. Hultaker, P. Heszler, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, A. van Doorn, C. van Haag, M.J. Jongerius & D. Burgard: Electrical and optical properties of thin films prepared by spin-coating a dispersion of nano-sized tin-doped indium oxide particles; *Smart Mater. Struct.* **11**, 675-678, **2002**.
- [Ell12] K. Ellmer: Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes; *Nat. Photon.* **6**, 809-817, **2012**.
- [Eva99] D. F. Evans & H. Wennerström: The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology meet; 2. Aufl., Wiley-VCH, ISBN 978-0471242475, **1999**.
- [Fan77] J. C. C. Fan & J. B. Goodenough: X-ray photoemission spectroscopy studies of tin-doped indium-oxide films; *J. Appl. Phys.* **48**, 3524-3531, **1977**.
- [Fra03] P. Frach, D. Glöß, K. Goedicke, M. Fahland & W. M. Gnehr: High rate deposition of insulating TiO₂ and conducting ITO films for optical and display applications; *Thin Solid Films* **445**, 251-258, **2003**.
- [Gar12] E. C. Garnett, W. Cai, J. J. Cha, F. Mahmood, S. T. Connor, M. G. Christoforo, Y. Cui, M. D. McGehee & M. L. Brongersma: Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions; *Nat. Mater.* **11**, 241-249, **2012**.
- [Gal93] D. Gallagher, F. Scanlan, R. Houriet, H. J. Mathieu & T. A. Ring: Indium tin oxide thin-films by metal-organic decomposition; *J. Mater. Res.* **8**, 3135-3144, **1993**.
- [Gen07] H.-Z. Geng, K. K. Kim, K. P. So, Y. S. Lee, Y. Chang & Y. H. Lee: Effect of acid treatment on carbon nanotube-based flexible transparent conducting films; *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 7758-7759, **2007**.
- [Goe99] C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegerter & H. Schmidt: Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions, *Thin Solid Films* **351**, 79-84, **1999**.
- [Gor00] R. G. Gordon: Criteria for choosing transparent conductors; *MRS Bull.* **25**, 52-57, **2000**.
- [Grä05] M. Grätzel: Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells; *Inorg. Chem* **44**, 6841-6851, **2005**.

-
- [Gra07] R. Grauper: Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes; *J. Raman Spectrosc.* **38**, 673, **2007**.
- [Gre08] A. A. Green & M. C. Hersam: Colored semitransparent conductive coatings consisting of monodisperse metallic single-walled carbon nanotubes; *Nano Lett.* **8**, 1417-1422, **2008**.
- [Gro07] M. Gross, A. Winnacker & P. J. Wellmann: Electrical, optical and morphological properties of nanoparticle indium-tin-oxide layers; *Thin Solid Films* **515**, 8567-8572, **2007**.
- [Gro09] M. Groß: Druckbare, nanopartikuläre Indiumzinnoxidschichten für optoelektronische Anwendungen; Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2009**.
- [Gro11] D. Grosso: How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation; *J. Mater. Chem.* **21**, 17033-17083, **2011**.
- [Guo13] H. Guo, N. Lin, Y. Chen, Z. Wang, Q. Xie, T. Zheng, N. Gao, S. Li, J. Kang, D. Cai & D.-L. Peng: Copper nanowires as fully transparent conductive electrodes; *Scientific Reports* **3**, 2323, **2013**.
- [Guo15] C. F. Guo & Z. Ren: Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks; *Materials Today* **18**, 143-154, **2015**.
- [Hak04] H. Haken & H. C. Wolf: Atom- und Quantenphysik: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen; 8. Aufl., Springer, ISBN 978-3540026211, **2004**.
- [Hak06] H. Haken & H. C. Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen; 5. Aufl., Springer, ISBN 978-3540303145, **2006**.
- [Ham84] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K.-F. Berggren, B. E. Sernelius & L. Engström: Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃; *Phys. Rev. B* **30**, 3240-3249 **1984**.
- [Hau12] G. Haugstad: Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications; 1. Aufl., John Wiley & Sons, ISBN 978-0470638828, **2012**.
- [Hec11a] D. S. Hecht, L. Hu & G. Irvin: Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures; *Adv. Mater.* **23**, 1482-1513, **2011**.
- [Hec11b] D. S. Hecht, A. M. Heintz, R. Lee, L. Hu, B. Moore, C. Cucksey & S. Risser: High conductivity transparent carbon nanotube films deposited from superacid; *Nanotechnology* **22**, 075201, **2011**.
- [Hei01] W. Heisenberg: Der Teil und das Ganze; Piper, ISBN 978-3492222976, **2001**.
- [Hei13] B. Heimke: RF überlagertes DC-Sputtern von transparenten leitfähigen Oxiden; Dissertation, Technische Universität Chemnitz, ISBN 978-3941003903, **2013**.
- [Hen05] A. Hentrich: Herstellung von polymeren Stents als Drug Delivery Systeme durch Tauchen aus einer Polymerlösung; Dissertation, Technische Universität Berlin, Schriftenreihe Kunststoff-Forschung, ISBN 978-3798319752, **2005**.
- [Hen07] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. A. Rojas Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel & M. M. Kappes: The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes; *J. Phys. Chem. B* **111**, 1932-1937, **2007**.

- [Her09] M. C. Hersam: Nanotubes sorted using DNA; *Nature* **460**, 186-187, **2009**.
- [Her10] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich & J. Crochet: Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: single-wall carbon nanotubes; *ACS Nano* **4**, 7161-7168, **2010**.
- [Hig14] T. M. Higgins, D. McAteer, J. C. M. Coelho, B. M. Sanchez, Z. Gholamvand, G. Moriarty, N. McEvoy, N. C. Berner, G. S. Duesberg, V. Nicolosi & J. N. Coleman: Effect of percolation on the capacitance of supercapacitor electrodes prepared from composites of manganese dioxide nanoplatelets and carbon nanotubes; *ACS Nano* **8**, 9567-9579, **2014**.
- [Ho13] X. Ho & J. Wei: Films of carbon nanomaterials for transparent conductors; *Materials* **6**, 2155-2181, **2013**.
- [Hu10] L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans & Y. Cui: Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes; *ACS Nano* **4**, 2955-2963, **2010**.
- [Hun14] H. Hungenberg: Generische Wettbewerbsstrategien; In: Strategisches Management in Unternehmen; 8. Aufl, Kap. **3**, 198-204, Springer Gabler, ISBN 978-3658066802, **2014**.
- [Hwa11] M.-S. Hwanga, B.-Y. Jeonga, J. Moonb, S.-K Chunc & J. Kim: Inkjet-printing of indium tin oxide (ITO) films for transparent conducting electrodes; *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 1128-1131, **2011**.
- [Ito08] S. Ito, T. N. Murakami, P. Comte, P. Liska, C. Grätzel, M. K. Nazeeruddin & M. Grätzel: Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10 %; *Thin Solid Films* **516**, 4613-4619, **2008**.
- [Jac08] R. Jackson, B. Domercq, R. Jain, B. Kippelen & S. Graham: Stability of doped transparent carbon nanotube electrodes; *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2548-2554, **2008**.
- [Jag15] M. Jagota & N. Tansu: Conductivity of Nanowire arrays under random and ordered orientation configurations; *Scientific Reports* **5**, 10219, **2015**.
- [Jan15] H.-K. Jang, J. E. Jin, J. H. Choi, P.-S. Kang, D.-H. Kim & G. T. Kim: Electrical percolation thresholds of semiconducting single-walled carbon nanotube networks in field-effect transistors; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6874-6880, **2015**.
- [Jin14] M. Jing, C. Han, M. Li and X. Shen: High performance of carbon nanotubes/silver nanowires-PET hybrid flexible transparent conductive films via facile pressing-transfer technique; *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 588, **2014**.
- [Jun10] I. Junkar, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetic & S. Strnad: Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers; *Vacuum* **84**, 83-55, **2010**.
- [Jun14] H. S. Jung, D. J. Lee, Y. J. An & G. R. Yi: Silver nanowire conductive film and method of fabricating the same; U.S. Patent US 20140020737 A1, **2014**
- [Kae05] M. Kaempgen, G. S. Duesberg & S. Roth: Transparent carbon nanotube coatings; *Appl. Surf. Sci.* **252**, 425-429, **2005**.
- [Kae06] Eigenschaften & Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoffnanoröhren; Dissertation, Universität Stuttgart, **2006**.
- [Kat99] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka & Y. Achiba: Optical properties of single-wall carbon nanotubes; *Synthetic Metals* **103**, 2555-2558, **1999**.

-
- [Kel13] T. D. Kelly & G. R. Matos: Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2013 version); *U.S. Geological Survey Data Series 140*, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/>, abgerufen am 28.06.2015, **2013**.
- [Key09] Keyence Corporation: 3D-Farblasermikroskop VK-9700K/9710K, VK-8700/8710K Betriebsanleitung; **2009**.
- [Kha14] H. H. Khaligh & I. A. Goldthorpe: Hot-rolling nanowire transparent electrodes for surface roughness minimization; *Nanoscale Res. Lett.* **9**, 310, **2014**.
- [Kim03] Y.-S. Kim, Y.-C. Park, S. G. Ansari, B.-S. Lee & H.-S. Shin: Effect of substrate temperature on the bonded states of indium tin oxide thin films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition; *Thin Solid Films* **426**, 124-131, **2003**.
- [Kim06] S.-M. Kim, K.-H. Seo, J.-H. Lee, J.-J. Kim, H. Y. Lee & J.-S. Lee: Preparation and sintering of nanocrystalline ITO powders with different SnO₂ content; *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 73-80, **2006**.
- [Kim08] Y. S. Kim, J. H. Lee, T. T. Pham & J. T. Lim: Plasma-enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ thin films at atmospheric pressure by using HMDS/Ar/O₂; *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 892-896, **2008**.
- [Kim09] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi & B. H. Hong: Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes; *Nature* **457**, 706-710, **2009**.
- [Kim11] J. Kim, M. Ishihara, Y. Koga, K. Tsugawa, M. Hasegawa & S. Iijima: Low-temperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition; *Appl. Phys. Lett.* **98**, 091502, **2011**.
- [Kit13] C. Kittel: Elektronische Struktur von 1D-Systemen; In: Einführung in die Festkörperphysik; Kap. **18**, 574-580, unveränderte Auflage, De Gruyter Oldenbourg, ISBN 978-3486597554, **2013**.
- [Kol14] I. Kolaric: Usage of Graphene in display technology - where graphene can really over perform, and where not; 8th Green Nanoforum, aufgerufen am 04.07.2015, <http://publica.fraunhofer.de/dokumente/N-294204.html>, **2014**.
- [Kor08] K. E. Korte, S. E. Skrabalak & Y. Xia: Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂-mediated polyol process; *J. Mat. Chem.* **18**, 437-441, **2008**.
- [Kre05] R. Krechetnikov & G. M. Homsy: Experimental study of substrate roughness and surfactant effects on the Landau-Levich law; *Phys. Fluids* **17**, 102108, **2005**.
- [Krü07] A. Krüger: Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung; Vieweg+Teubner, ISBN 978-3519005100, **2007**.
- [Kud13] D. Kudryashov, A. Gudovskikh & K. Zelentsov: Low temperature growth of ITO transparent conductive oxide layers in oxygen-free environment by RF magnetron sputtering; *JPCS* **461**, 01202, **2013**.
- [Lan42] L. Landau & B. Levich: Dragging of a liquid by a moving plate; *Acta Physicochim. (USSR)* **17**, 42-54, **1942**.
- [Lan13] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet & J.-P. Simonato: Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review; *Nanotechnology* **24**, 452001, **2013**.

- [Lan14a] D. P. Langley, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jimenez, Y. Brechet, N. D. Nguyen & D. Bellet: Metallic nanowire networks: effect of thermal annealing on electrical resistance; *Nanoscale* **6**, 13535-13543, **2014**.
- [Lan14b] D. P. Langley: Silver Nanowire Networks: Effects of percolation and thermal annealing on physical properties; Dissertation, Université de Liège, **2014**.
- [Lau11] P. Laugier & G. Haiat: Introduction to the physics of ultrasound; In: *Bone Quantitative Ultrasound*; 1. Aufl., Kap. 2, 29-45, Springer, ISBN 978-9400700178, **2011**
- [Lee08] J.-Y. Lee, S. T. Connor, Y. Cui & P. Peumans: Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes; *Nano Lett.*, **8**, 689-692, **2008**.
- [Lee10] Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S.-E. Zhu, S. H. Sim, Y. I. Song, B. H. Hong & J.-H. Ahn: Wafer-scale synthesis and transfer of graphene films; *Nano Lett.*, **10**, 400-693, **2010**.
- [Lee12] S. Lee, K. Lee, C.-H. Liu & Z. Zhong: Homogeneous bilayer graphene film based flexible transparent conductor; *Nanoscale*, **4**, 639-644, **2012**.
- [Lee14] J. Lee , J. Y. Woo , J. T. Kim , B. Y. Lee & C.-S. Han: Synergistically enhanced stability of highly flexible silver nanowire/carbon nanotube hybrid transparent electrodes by plasmonic welding; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 10974-10980, **2014**.
- [Li08] H. Li, J. M. Biser, J. T. Perkins, S. dutta, R. P. Vinci & H. M. Chan: Thermal stability of Cu nanowires in a sapphire substrate; *J. Appl. Phys.* **103**, 024315, **2008**.
- [Li09a] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo & R. S. Ruoff: Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils; *Science* **324**, 1312-1314, **2009**.
- [Li09b] J. Li & S. L. Zhang: Finite-size scaling in stick percolation; *Phys. Rev. E* **80**, 040104, **2009**.
- [Li10] J. Li & S. L. Zhang: Conductivity exponents in stick percolation; *Phys. Rev. E* **81**, 021120, **2010**.
- [Liu08] T. Liu, S. Luo, Z. Xiao, C. Zhang & B. Wang: Preparative ultracentrifuge method for characterization of carbon nanotube dispersions; *J. Phys. Chem. C* **112**, 19193-19202, **2008**.
- [Liu11a] W. Liu, H. Li, C. Xu & Y. Khatami, K. Banerjee: Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition; *Carbon* **49**, 4122-4130, **2011**.
- [Liu11b] C.-H. Liu & X. Yu: Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film; *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 75, **2011**.
- [Lol06] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan & D. E. Resasco: Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of CoMo catalysts; *J. Phys. Chem. B* **110**, 2108-2115, **2006**.
- [Lu10] Y. C. Lu & K. S. Chou: Tailoring of silver wires and their performance as transparent conductive coatings; *Nanotechnology* **21**, 215707, **2010**.
- [Luc09] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. van der Schoot & P. Poulin: Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication; *J. Phys. Chem. C* **113**, 20599-20605, **2009**.

-
- [Luo11] Z. Luo, T. Yu, J. Shang, Y. Wang, S. Lim, L. Liu, G. G. Gurzadyan, Z. Shen & J. Lin: Large-scale synthesis of bi-layer graphene in strongly coupled stacking order; *Adv. Funct. Mater* **21**, 911-917, **2011**.
- [Lyo11] P. E. Lyons, S. De, J. Elias, M. Schamel, L. Philippe, A. T. Bellew, J. J. Boland & J. N. Coleman: High-Performance Transparent Conductors from Networks of Gold Nanowires; *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 3058-3062, **2011**.
- [Mad10] A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa & C. Zhou: Uniform, highly conductive, and patterned transparent films of a percolating silver nanowire network on rigid and flexible substrates using a dry transfer technique; *Nano Res.* **3**, 564-573, **2010**.
- [Mad11] A. R. Madaria, A. Kumar & C. Zhou: Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens; *Nanotechnology* **22**, 245201, **2011**.
- [Mag97] S. N. Magonov, V. Elings & M. H. Whangbo: Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy; *Surf. Sci.* **375**, 385-391, **1997**.
- [Mal11] M. Maleki, M. Reyssat, F. Restagno, D. Quéré & C. Clanet: Landau-Levich menisci; *J. Colloid Interface Sci.* **354**, 359-363, **2011**.
- [Man10] S. Manivannan, J. H. Ryu, H. E. Lim, M. Nakamoto, J. Jang & K. C. Park: Properties of surface treated transparent conducting single walled carbon nanotube films; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **21**, 72-77, **2010**.
- [Mar99] P. L. Marasco & H. L. Task: Effect on vision of light scatter from HMD visors and aircraft windscreens, *Proc. SPIE* **3689**, 2-10, **2015**.
- [Mau05] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich & C. Thomsen: Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies; *Phys. Rev. B* **72**, 205438, **2005**.
- [Mey12] H. C. Meyer & R. Krechetnikov: Landau-Levich flow visualization: Revealing the flow topology responsible for the film thickening phenomena; *Phys. Fluids* **24**, 052103, **2012**.
- [McQ97] D. A. McQuarrie & J. D. Simon: Physical Chemistry: A molecular approach; University Science Books, ISBN 978-0935702996, **1997**.
- [Mee14] P. Meenakshi, R. Karthick, M. Selvaraj & S. Ramu: Investigations on reduced graphene oxide film embedded with silver nanowire as a transparent conducting electrode; *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **128**, 264-269, **2014**.
- [Men97] W. Menz & J. Mohr: Basistechnologien der Mikrosystemtechnik; In: Mikrosystemtechnik für Ingenieure; 2. Aufl., Kap. **4**, 109-159, Wiley-VCH, ISBN 978-3527294053, **1997**.
- [Men13] D. A. Mengistie, P. C. Wang & C. W. Chu: Effect of molecular weight of additives on the conductivity of PEDOT:PSS and efficiency for ITO-free organic solar cells; *J. Mater. Chem. A* **1**, 9907-9915, **2013**.
- [Mir12] F. Mirri, A. W. K. Ma, T. T. Hsu, N. Behabtu, S. L. Eichmann, C. C. Young, D. E. Tsentalovich & M. Pasquali: High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating; *ACS Nano* **6**, 9737-9744, **2012**.
- [Miz80] M. Mizuhashi: Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide film; *Thin Solid Films* **70**, 91-100, **1980**.
- [Mry01] O. N. Mryasov & A. J. Freeman: Electronic band structure of indium tin oxide and criteria for transparent conducting behavior; *Phys. Rev. B* **64**, 233111, **2001**.

- [Mut13a] R. M. Mutiso, M. C. Sherrott, A. R. Rathmell, B. J. Wiley & K. I. Winey: Integrating simulations and experiments to predict sheet resistance and optical transmittance in nanowire films for transparent conductors; *ACS Nano* 7, 7654-7663, **2013**.
- [Mut13b] R. M. Mutiso: Electrical percolation in metal nanowire networks for bulk polymer nanocomposites and transparent conductors, and resistive switching in metal/polymer nano-gap devices; Dissertation, University of Pennsylvania, **2013**.
- [Mel13] O. Melchert: Percolation thresholds on planar euclidean relative neighborhood graphs; *Phys. Rev. E* 87, 042106, **2013**.
- [Mun13] R. Muñoz & C. Gómez-Aleixandre: Review of CVD synthesis of graphene; *Chem. Vap. Deposition* 19, 297-322, **2013**.
- [Nai08] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres & A. K. Geim: Fine structure constant defines visual transparency of graphene; *Science* 320, 1308, **2008**.
- [Nam14] S. Nam, M. Song, D.-H. Kim, B. Cho, H. M. Lee, J.-D. Kwon, S.-G. Park, K.-S. Nam, Y. Jeong, S.-H. Kwon, Y. C. Park, S.-Ho Jin, J.-W. Kang, S. Jo & C. S. Kim: UltrasMOOTH, extremely deformable and shape recoverable Ag nanowire embedded transparent electrode; *Scientific Reports* 4, 4788, **2014**.
- [Nau09] A. V. Naumov, O. A. Kuznetsov, A. R. Harutyunyan, A. A. Green, M. C. Hersam, D. E. Resasco, P. N. Nikolaev & R. B. Weisman: Quantifying the semiconducting fraction in single-walled carbon nanotube samples through comparative atomic force and photoluminescence microscopies; *Nano Lett.* 9, 3203-3208, **2009**.
- [Nau11] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo & R. B. Weisman: Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra; *ACS Nano* 5, 1639-1648, **2011**.
- [Nir09] P. N. Nirmalraj, P. E. Lyons, S. De, J. N. Coleman & J. J. Boland: Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks; *Nano Lett.* 9, 3890-3895, **2009**.
- [Pag12] G. Pagania, M. J. Green, P. Poulin & M. Pasquali: Competing mechanisms and scaling laws for carbon nanotube scission by ultrasonication; *PNAS* 109, 11599-11604, **2012**.
- [Par15] J. D. Park, S. Kim & H. Kim: Patterned silver nanowires using the gravure printing process for flexible applications; *Thin Solid Films* 586, 70-75, **2015**.
- [Pik74] G. E. Pike & C. H. Seager: Percolation and conductivity: A computer study; *Phys. Rev. B* 10, 1421, **1974**.
- [Pre13] C. Preston, Y. Xu, X. Han, J. N. Munday & L. Hu: Optical haze of transparent and conductive silver nanowire films; *Nano Res.* 6, 461-468, **2013**.
- [Por04a] M. E. Porter: Competitive strategy: Techniques for analyzing industries and competitors; Free Press, ISBN 978-0743260886, **2004**.
- [Por04b] M. E. Porter: Competitive advantage: Creating and sustaining superior performance; Free Press, ISBN 978-0743260879, **2004**.
- [Pro89] R. F. Probst: Coating Flows; In: Physicochemical Hydrodynamics - An Introduction; 1. Aufl., Kap. 10 (3), 280-289, Butterworth-Heinemann Ltd, ISBN 978-0409900897, **1989**.

-
- [Ran12] P. Randhawa, J.-S. Park, S. Sharma, P. Kumar, M.-S. Shin & S. S. Sekhon: Effect of surfactant (Triton X-100) concentration on Dispersion and functionalization of multiwall carbon nanotubes; *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* 7, 279-286, **2012**.
- [Rat10] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y.-L. Hua, Z.-Y. Li & B. J. Wiley: The growth mechanism of copper nanowires and their properties in flexible, transparent conducting films, *Adv. Mater.* 22, 3558-3563, **2010**.
- [Rat11] A. R. Rathmell & B. J. Wiley: The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting films on plastic substrates; *Adv. Mater.* 23, 4798-4803, **2011**.
- [Rat12] A. R. Rathmell & B. J. Wiley: Synthesis of oxidation-resistant cupronickel Nanowires for transparent conducting nanowire networks; *Nano Lett.* 12, 3193-3199, **2012**.
- [Rav13] K. Ravichandrana, N. J. Beguma, K. Swaminathanb & B. Sakthivela: Fabrication of a double layered FTO/AZO film structure having enhanced thermal, electrical and optical properties, as a substitute for ITO films; *Superlattices Microstruct.* 64, 185-195, **2013**.
- [Rei04] S. Reich, C. Thomsen & J. Maultzsch: Carbon nanotubes: Basic concepts and physical properties; Wiley-VCH, ISBN 978-3527410057, **2004**.
- [Rei09] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus & J. Kong: Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition; *Nano Lett.* 9, 30-35, **2009**.
- [Rot10] S. Roth & H. J. Park: Nanocarbonic transparent conductive films; *Chem. Soc. Rev.* 39, 2477-2483, **2010**.
- [Rot15] S. Roth & D. Carroll: One-dimensional metals: Conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes and graphene; 3. Aufl., Wiley-VCH, ISBN 978-3527335572, **2015**.
- [Sac13] C. Sachse, L. Müller-Meskamp, L. Bormann, Y. H. Kim, F. Lehnert, A. Philipp, B. Beyer & K. Leo: Transparent, dip-coated silver nanowire electrodes for small molecule organic solar cells; *Organic Electronics* 14, 143-148, **2013**.
- [Sah15] S. Sahakalkan, T. Ackermann, D. Nemeč, I. Kolaric & T. Bauernhansl: Mechanische Strukturierung für optisch transparente und leitfähige Schichten; *Werkstattstechnik online* 105, 395-398, **2015**.
- [Sai98] R. Saito, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus: Physical properties of carbon nanotubes; Imperial College Press, ISBN 978-1860942235, **1998**.
- [Sam09] W.W. Sampson: Modelling stochastic fibrous materials with Mathematica®; Springer, ISBN 978-1848009905, **2009**.
- [San12] A. Sánchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, F. Rivadulla & M. A. Correa-Duarte: Highly transparent and conductive films of densely aligned ultrathin Au nanowire monolayers; *Nano Lett.* 12, 6066-6070, **2012**.
- [Sar96] D. Sarid, T. G. Ruskell, R. K. Workman & D. Chen: Driven nonlinear atomic force microscopy cantilevers: from noncontact to tapping modes of operation; *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 864, **1996**.
- [Sca11] V. Scardaci, R. Coull, P. E. Lyons, D. Rickard & J. N. Coleman: Spray deposition of highly transparent, low-resistance networks of silver nanowires over large areas; *Small* 7, 2621-2628, **2011**.

- [Sch97] P. R. Schunk, A. J. Hurd & C. J. Brinker: Free meniscus coating processes; In: *Liquid Film Coating*; 1. Aufl., Kap. 13, 673-708, Springer Science+Business Media, ISBN 078-9401062466, **1997**.
- [Sch08] A. Schindler, A. Pross, H. Baur & N. Fruehauf: AMLCD with carbon-nanotube pixel electrodes; *SID Symposium Digest of Technical Papers* 39, 947-950, **2008**.
- [Sei07] T. Seibel: Organokompatible Zinnoxid Nanopartikel: Synthese, Oberflächenmodifikation und Dispersion; Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2007**.
- [Sep11] J. Sepa & F. Wallace: Low-haze transparent conductors, U.S. Patent 2011/0174190 A1, **2011**
- [Shi07] H. S. Shin & J. Y. Song: Size-dependent instability and melting behavior of Sn nanowires; *Appl. Phys. Lett.* 91, 173106, **2007**.
- [Shi09] D.-W. Shin, J. H. Lee, Y.-H. Kim, S. M. Yu, S.-Y. Park & J.-B. Yoo: A role of HNO₃ on transparent conducting film with single-walled carbon nanotubes; *Nanotechnology* 20, 475703, **2009**.
- [Shi10] B. S. Shim, J. Zhu, E. Jan, K. Critchley & N. A. Kotov: Transparent conductors from layer-by-layer assembled SWNT films: Importance of mechanical properties and a new figure of merit; *ACS Nano* 4, 3725-3734, **2010**.
- [Sim08] D. Simien, J. A. Fagan, W. Luo, J. F. Douglas, K. Migler & J. Obrzut: Influence of nanotube length on the optical and conductivity properties of thin single-wall carbon nanotube networks; *ACS Nano* 2, 1879-1884, **2008**.
- [Sim13] L.-P. Simoneau, J. Villeneuve, C. M. Aguirre, R. Martel, P. Desjardins & A. Rochefort: Influence of statistical distributions on the electrical properties of disordered and aligned carbon nanotube networks; *J. Appl. Phys.* 114, 114312, **2013**.
- [Sor12] S. Sorel, P. E. Lyons, S. De & J. N. Coleman: The dependence of the optoelectrical properties of silver nanowire networks on nanowire length and diameter; *Nanotechnology* 23, 185201, **2012**.
- [Son13a] M. Song, D. S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C. S. Kim, D.-H. Kim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, J. Park, Y.-C. Kang, J. Heo, S.-H. Jin, J. H. Park & J.-W. Kang: Highly Efficient and bendable organic solar cells with solution-processed silver nanowire electrodes; *Adv. Funct. Mater.* 23, 4177-4184, **2013**.
- [Son13b] R. R. Søndergaard, M. Hösel & F. C. Krebs: Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 51, 16-34, **2013**.
- [Spa97] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Moeller, R. G. Winkler, P. Reineker & O. Marti: Tapping scanning force microscopy in air - theory and experiment; *Langmuir* 13, 4699-4703, **1997**.
- [Skr08] S. E. Skrabalak, B. J. Wiley, M. Kim, E. V. Formo & Y. Xia: On the polyol synthesis of Silver nanostructures: Glycolaldehyde as a reducing agent; *Nano Lett.* 8, 2077-2081, **2008**.
- [Sta13] A. J. Stapleton, R. A. Afre, A. V. Ellis, J. G. Shapter, G. G. Andersson, J. S. Quinton & D. A. Lewis: Highly conductive interwoven carbon nanotube and silver nanowire transparent electrodes; *Sci. Technol. Adv. Mater.* 14, 035004, **2013**.

-
- [**Sto04**] T. F. Stoica, M. Gartner, M. Losurdo, V. Teodorescu, M. Blanchin, T. Stoica & M. Zaharescu: Spectroellipsometric study of sol-gel nanocrystalline ITO multilayer films; *Thin Solid Films* **455-456**, 509-512, **2004**.
- [**Sun02a**] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers & Y. Xia: Crystalline silver nanowires by soft solution processing; *Nano Lett.* **2**, 165-168, **2002**.
- [**Sun02b**] Y. Sun & Y. Xia: Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding polyol process; *Adv. Mater.* **14**, 833-837, **2002**.
- [**Sun02c**] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks & Y. Xia: Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and poly(vinyl pyrrolidone); *Chem. Mater.* **14**, 4736-4745, **2002**.
- [**Sun11**] Y. Sun, Y. Ren, Y. Liu, J. Wen & J. S. Okasinski, D. J. Miller: Ambient-stable tetragonal phase in silver nanostructures; *Nat. Commun.* **3**, 971, **2011**.
- [**Sun12**] Z. Sun, A.-R. O. Raji, Y. Zhu, C. Xiang, Z. Yan, C. Kittrell, E. L. G. Samuel & J. M. Tour: Large-area bernal-stacked bi-, tri-, and tetralayer graphene; *ACS Nano* **3**, 9790-9796, **2012**.
- [**Sun15**] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor & J. Ouyang: Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **26**, 4438-4462, **2015**.
- [**Swe15**] SouthWest Nanotechnologies - SWeNT: AgΣNT - An innovative, low-cost system for creating patterned TCFs on plastics; aufgerufen am 04.10.2015, http://chasmtek.com/documents/AgΣNTdescription_20150622.pdf, **2015**.
- [**Tai13**] J. G. Tait, B. J. Worfolk, S. A. Maloney, T. C. Hauger, A. L. Elias, J. M. Buriak & K. D. Harris: Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **110**, 98-106, **2013**.
- [**Ten09**] R. C. Tenent, T. M. Barnes, J. D. Bergeson, A. J. Ferguson, B. To, L. M. Gedvilas, M. J. Heben & J. L. Blackburn: Ultrasoother, large-area, high-uniformity, conductive transparent single-walled-carbon-nanotube films for photovoltaics produced by ultrasonic spraying; *Adv. Mater.* **21**, 3210-3216, **2009**.
- [**Tho05**] C. Thomsen, H. Telg, J. Maultzsch & S. Reich: Chirality assignments in carbon nanotubes based on resonant Raman scattering; *Phys. Stat. Sol. B* **242**, 1802, **2005**.
- [**Toh08**] T. Tohsophon, J. Hüpkes, H. Siekmann, B. Rech, M. Schultheis & N. Siriku-Irat: High rate direct current magnetron sputtered and texture-etched zinc oxide films for silicon thin film solar cells; *Thin Solid Films* **516**, 4628-4632, **2008**.
- [**Tok11**] T. Tokuno, M. Nogi, M. Karakawa, J. Jiu, T. T. Nge, Y. Aso & K. Suganuma: Fabrication of silver nanowire transparent electrodes at room temperature; *Nano Res.* **4**, 1215-1222, **2011**.
- [**Tok12**] T. Tokuno, M. Nogi, J. Jiu & K. Suganuma: Hybrid transparent electrodes of silver nanowires and carbon nanotubes: a low-temperature solution process; *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 281, **2012**.
- [**Tor84**] J. G. de la Torre, M. C. Lopez Martinez & M. M. Tirado: Dimensions of short, rodlike macromolecules from translational and rotational diffusion coefficients, study of the gramicidin dimer; *Biopolymers* **23**, 611-615, **1984**.

- [Tsa06] J. M. Tsay, S. Doose & S. Weiss: Rotational and translational diffusion of peptide-coated CdSe/CdS/ZnS nanorods studied by fluorescence correlation spectroscopy; *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1639-1647, **2006**.
- [Wan12] D. Wan, T. Lin, H. Bi, F. Huang, X. Xie, I.-W. Chen & M. Jiang: Autonomously controlled homogenous growth of wafer-sized high-quality graphene via a smart Janus substrate; *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1033-1039, **2012**.
- [Wed12] G. Wedler & H. J. Freund: Lehrbuch der physikalischen Chemie, 6. Aufl., Wiley-VCH, ISBN 978-3527329090, **2012**
- [Wes10] E. Westkämper & H.-J. Warnecke: Einführung in die Fertigungstechnik, 8. Aufl., Vieweg+Teubner, ISBN 978-3834808356, **2010**
- [Wha98] M. H. Whangbo, G. Bar & R. Brandsch: Description of phase imaging in tapping mode atomic force microscopy by harmonic approximation; *Surf. Sci.* **411**, 794-801, **1998**.
- [Whi65] D. A. White & J. A. Tallmadge: Theory of drag out of liquids on flat plates; *Chem. Eng. Sci.* **20**, 33-37, **1965**.
- [Won09] W. S. Wong & A. Salleo: Flexible Electronics - Materials and Applications; 1. Aufl., Springer, ISBN 978-0387743639, **2009**.
- [Won12] H. Wong: Energetic instability of polygonal micro- and nanowires; *J. Appl. Phys.* **111**, 103509, **2012**.
- [Woo07] Y. Woo, G. S. Duesberg & S. Roth: Reduced contact resistance between an individual single-walled carbon nanotube and a metal electrode by a local point annealing; *Nanotechnology* **18**, 095203, **2007**.
- [Woo14] J. S. Woo, J. T. Han, S. Jung, J. I. Jang, H. Y. Kim, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, K.-J. Baeg & G.-W. Lee: Electrically Robust Metal Nanowire Network Formation by In-Situ Interconnection with Single-Walled Carbon Nanotubes; *Scientific Reports* **4**, 4804, **2014**.
- [Wu10a] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Che & P. Peumans: Organic light-emitting diodes on solution processed graphene transparent electrodes; *ACS Nano* **4**, 43-48, **2010**.
- [Wu10b] H. Wu, L. Hu, M. W. Rowell, D. Kong, J. J. Cha, J. R. McDonough, J. Zhu, Y. Yang, M. D. McGehee & Y. Cui: Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode; *Nano Lett.* **10**, 4242-4248, **2010**.
- [Yam04] M. Yamaguchi, A. Ide-Ektessabi, H. Nomura & N. Yasui: Characteristics of indium tin oxide thin films prepared using electron beam evaporation; *Thin Solid Films* **447-448**, 115-118, **2004**.
- [Yam13] T. Yamada, J. Kim, M. Ishihara & M. Hasegawa: Low-temperature graphene synthesis using microwave plasma CVD; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 063001, **2003**.
- [Ye14] S. Ye, A. R. Rathmell, Z. Chen, I. E. Stewart & B. J. Wiley: Metal Nanowire Networks: The Next Generation of Transparent Conductors; *Adv. Mater.* **26**, 6670-6687, **2014**.
- [Yu12] D. Yu, F. Huang & H. Xu: Determination of critical concentrations by synchronous fluorescence spectrometry; *Anal. Methods* **4**, 47-49, **2012**.
- [Zam11] C. Zamora-Ledezma, C. Blanc, N. Puech, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret & P. Poulin: Conductivity anisotropy of assembled and oriented carbon nanotubes; *Phys. Rev. E* **84**, 062701, **2011**.

-
- [Zen11]** X. Zeng, X. Xu, P. M. Shenai, E. Kovalev, C. Baudot, N. Mathews & Y. Zhao: Characteristics of the Electrical Percolation in Carbon Nanotubes/Polymer Nanocomposites; *J. Phys. Chem. C* 115, 21685-21690, **2011**.
- [Zha10]** L. Zhang, Z. Shi, Y. Wang, R. Yang, D. Shi & G. Zhang: Catalyst-Free Growth of Nanographene Films on Various Substrates; *Nano Res.* 4, 315-321, **2011**.
- [Zha12]** D. Zhang, R. Wang, M. Wen, D. Weng, X. Cui, J. Sun, H. Li & Y. Lu: Synthesis of ultralong copper nanowires for high-performance transparent electrodes; *J. Am. Chem. Soc.* 134, 14283-14286, **2012**.
- [Zho08]** Y. H. Zhou, F. L. Zhang, K. Tvingstedt, S. Barrau, F. H. Li, W. J. Tian & O. Inganäs: Investigation on polymer anode design for flexible polymer solar cells; *Appl. Phys. Lett.* 92, 233308, **2008**.

Stichwortverzeichnis

- Absorptionsspektroskopie, 32–33, 38–39, 54–60
- AFM, *siehe* Rasterkraftmikroskopie
- AgNW, *siehe* Silbneranodrähte
- Amplitudenbild, 28
- Anisotrope Perkolation, 82–89, 128–130
- Anisotropie, elektrische, 83
- Anisotropie, strukturelle, 83
- Aspektverhältnis, 74–75
- ASTM D1003, 33, 68, 125
- Atomkraftmikroskopie, *siehe*
Rasterkraftmikroskopie
- Bargaining Power, *siehe*
Verhandlungsstärke
- Belegungsdichte, 72
- Biegebarkeit, 14
- C-CVD, *siehe* Flammbeschichtung
- Cantilever, 27
- Chemische Gasphasenabscheidung, 10, 114–117
- Chiralität, 37
- CMC, *siehe* Kritische
Mizellenkonzentration
- CNT, *siehe* Kohlenstoffnanoröhren
- Co-Perkolation, 5, 18, 19, 46, 89–99
- CoMoCat, 40
- CVD, *siehe* Chemische
Gasphasenabscheidung
- Defektstellen, 40
- DGU, *siehe* Ultrazentrifugation
- Dichtegradienten-Ultrazentrifugation,
siehe Ultrazentrifugation
- Differenzierung, 3
- Dip-Coating, *siehe*
Tauchziehbeschichtung
- Dispersion, 40–42, 51–53, 62–66
- Einstrahlenspektrometer, 33
- Extinktion, 32
- Exziton, 38
- Fünf-Kräfte-Modell, 2
- Flammbeschichtung, 24, 104–106
- Gütefaktor, 75–76
- Glanzschleier, *siehe* Haze
- Graphen, 9–11
- Höhenprofil, 28
- Haze, 14, 33, 68–69, 125
- HiPCo, 40
- Indiumzinnoxid, 7–8
- ITO, *siehe* Indiumzinnoxid
- Kataura-Diagramm, 38, 55, 126–128
- Kathodenzerstäuben, 8
- Kohlenstoffnanoröhren, 11–13, 36–42
- Kolloide, 35, 40–42
- Kontaktmodus, 28
- Kontaktwiderstand, 73–75, 81, 91
- Kontaktwinkel, 105, 116
- Korrosion, 14
- Kostenführerschaft, 3
- Kraft-Temperatur, 42
- Kritische Mizellenkonzentration, 42, 52
- Lambert-Beersches Gesetz, 32
- Landau-Levich-Beziehung, 22–24, 107, 131
- Landau-Levich-Profil, 107–113, 130–132
- Laser-Scanning-Mikroskopie, 30, 49–50, 105, 116
- Laserablation, 40
- Lennard-Jones-Potenzial, 26
- Lichtabsorption, 33
- Lichtbogenentladung, 40
- Lichtstreuung, 68
- LSM, *siehe* Laser-Scanning-Mikroskopie
- Mie-Streuung, 69
- Mizellenbildung, 41
- Nanodrähte, 35–36
- Nassfilmbeschichtung, 14
- Nichtkontaktmodus, 28
- Oberflächenrauheit, 25, 105, 116, 125
- Optische Transmission, 32
- Optoelektrische Güte, 71, 74–78
- Outpacing, 3
- Pauli-Repulsion, 26

- PE-CVD, *siehe* Plasma-gestützte chemische Gasphasenabscheidung
- Perkolation, 5, 71
- Perkolationsexponent, 76–78, 94
- Perkolationsschwelle, 73, 86
- Perkolationsskalierungsgesetz, 76, 77, 94–95
- Perkulationswahrscheinlichkeit, 87
- Phasenbild, 28
- Photon, 32
- Plasma-gestützte chemische Gasphasenabscheidung, 24
- Polymere, 13–14
- Polyol-Methode, 35
- Pseudo-Voigt-Profil, 58
- PyrosilTM, *siehe* Flammbeschichtung
- Quantum Confinement, 39
- Radial Breathing Mode, 39, 54
- Rakeln, 12, 13
- Raman-Spektroskopie, 34, 39–40, 54
- Rasterkraftmikroskopie, 25–29, 49–50, 60–62, 80, 85, 93, 105, 116
- Rastersondenmikroskopie, 25
- Rastertunnelmikroskopie, 25
- Rauheit, *siehe* Oberflächenrauheit
- RBM, *siehe* Radial Breathing Mode
- Ressourceneffizienz, 4
- Rotationsbeschichtung, 12, 13
- Schichtwiderstand, 30–31, 68
- Schlitzdüsenbeschichtung, 12, 13
- SFM, *siehe* Rasterkraftmikroskopie
- Silbernanodrähte, 13, 35–36, 49–50
- Sol-Gel-Prozess, 8
- Sprühen, 12, 13
- Sputtern, *siehe* Kathodenzerstäuben
- STM, *siehe* Rastertunnelmikroskopie
- SWCNT, *siehe* Kohlenstoffnanoröhren
- TappingModeTM, 28–29
- Tauchziehbeschichtung, 12, 22–24, 106–114
- Tensid, 41–42
- Tight-Binding-Modell, 37
- Trübung, *siehe* Haze
- Transmissionsspektroskopie, 32–33, 67
- Ultra-transparent, 5, 17
- Ultraschall, 42, 52
- Ultrazentrifugation, 52, 57
- UV-Vis-NIR-Spektroskopie, 32
- Van-der-Waals-Kräfte, 26
- Van-Hove-Singularität, 38
- Verhandlungsstärke, 2
- Vierletermessung, 30–31, 68
- Vierpunktmethode, 30–31, 117
- Widerstandsmessung, 30–31, 68
- Zentrifugation, 42
- Zustandsdichte, 38
- Zweileitermessung, 30–31, 68

Curriculum Vitae

Thomas Ackermann studierte Chemie mit Schwerpunkten in physikalischer Chemie (Diplom 2009, Universität Würzburg). Das Thema der Diplomarbeit lautete "Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren durch Fluoreszenzkorrelationspektroskopie". Anschließend folgte eine Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter zum Thema plasma-gestützte chemische Gasphasenabscheidung an der Universität zu Köln. Seit September 2011 erfolgt die Durchführung des vorliegenden Dissertationsprojekts "Ressourceneffiziente Erzeugung ultra-transparenter Elektroden durch perkolierende Nanostrukturen" an der Graduate School of Excellence advanced Manufacturing Engineering (GSaME) der Universität Stuttgart in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung. Akademischer Erstbetreuer dieser Arbeit ist Prof. Engelbert Westkämper.

Publikationen

T. Ackermann, R. Neuhaus & S. Roth: The effect of rod orientation on electrical anisotropy in silver nanowire networks for ultra-transparent electrodes, *Scientific Reports* **6**, 34289, **2016**.

T. Ackermann, S. Sahakalkan, I. Kolaric, E. Westkämper & S. Roth: Co-percolation of carbon nanotubes and silver nanowires at low area densities: Tuning the optoelectrical performance of transparent electrodes, *Phys. Stat. Solidi Rapid Res. Lett.* **9**, 141-144, **2015**.

T. Ackermann, S. Sahakalkan, I. Kolaric, E. Westkämper und S. Roth: Technical requirements, manufacturing processes and cost efficiency for transparent electrodes based on silver nanowires and carbon nanotubes, *Proc. SPIE* **9556**, 955602.1-955602.10, **2015**.

T. Ackermann, S. Sahakalkan & E. Westkämper: Transparent electrodes based on silver nanowires and carbon nanotubes for touch panels; *IEEE 15th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 530-533, **2015**.

Sahakalkan, **T. Ackermann**, D. Nemeč, I. Kolaric & T. Bauernhansl: Mechanische Strukturierung für optisch transparente und leitfähige Schichten; *Werkstattstechnik online* **105**, 395-398, **2015**.

R. Addinall, **T. Ackermann** & I. Kolaric: Nanostructured Materials in Soft Robotics: Sensors and Actuators, In: *Soft Robotics - Transferring Theory to Application*, Springer, ISBN: 978-3662445068, 147-156, **2015**.

T. Ackermann, S. Sahakalkan, Y. Zhang, A. Mettenböcker, S. Mathur, I. Kolaric & E. Westkämper: Improved performance of transparent silver nanowire electrodes by adding carbon nanotubes; *The 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS)*, 81-85, **2014**.

I. Kolaric, **T. Ackermann**, S. Sahakalkan, M. Matis, T. Bauernhansl & E. Westkämper: Flexible transparent electrodes based on carbon, In: *Developments of transparent conductive films IV - Prospects of Various Material and Coating Technologies*, Tokyo CMC Books, 86, ISBN 978-4781306414, **2012**.

T. Hertel, S. Himmelein, **T. Ackermann**, D. Stich & J. Crochet: Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: Single-wall carbon nanotubes, *ACS Nano* **4**, 7161-7168, **2010**.

C. Graf, A. Hofmann, **T. Ackermann**, C. Boeglin, R. Viswanatha, X. Peng, A. Fraile Rodríguez, F. Nolting & E. Rühl: Magnetic and structural investigation of ZnSe semiconductor nanoparticles Doped with isolated and core-concentrated Mn²⁺ ions, *Adv. Funct. Mat.* **19**, 2501-2510, **2009**.

Angemeldete Patente

T. Ackermann & S. Sahakalkan: Transparente leitfähige Schichten und Verfahren zur Herstellung derselben, Deutsche Patentanmeldung 10 2014 113 838.4, **2014**.

Weitere Beiträge

Vortrag: Transparent electrodes based on one-dimensional materials: Technical requirements, manufacturing processes and cost efficiency; Physics Colloquium, Wake Forest University, Winston-Salem, **2016**.

Vortrag: Transparent electrodes based on one-dimensional materials: Technical requirements, manufacturing processes and cost efficiency; Technical Seminar, Texas State University, San Marcos, **2016**.

Vortrag: Nano carbon materials in a manufacturing engineering environment; Commercialization Forum, Texas State University, San Marcos, **2016**.

Vortrag: Material- and energy-efficient production of ultra-transparent electrodes based on rodlike conductive nanoparticles; Jahrestagung des Netzwerks NanoCarbon, Würzburg **2016**.

Vortrag: Ultra-transparent electrodes with high conductivity and low haze based on metal nanowires and carbon nanotubes; 7th International Exhibition for the Printed Electronics Industry - LOPEC , München, **2015**.

Poster: Co-percolation of silver nanowires and carbon nanotubes: Towards ultra-transparent electrodes; Jahrestagung des Netzwerks NanoCarbon, Würzburg, **2015**.

Vortrag: The potential of nanostructured materials for applications in Soft Robotics: Sensors and actuators; 1st International Symposium on Soft Robotics in Germany, Stuttgart, **2014**.

Vortrag: Graphene's future and its process technology: Graphene research from a production technology point of view; 6th International Conference on Recent Progress in Graphene Research - RPGR, Taipeh, **2014**.

Vortrag: Transparent elektrodes: The use of silver nanowires and carbon nanotubes as alternative materials in transparent electrodes - properties and production; Japanese-German Junior Experts Exchange Program 2013/14 am AIST Kansai, Osaka, **2013**.

Poster: Transparent conductive films based on nano carbon materials and nano carbon containing hybrid structures; EuroNanoForum, Dublin, **2013**.

Vortrag: Carbon-based transparent electrodes: Advantages, bottlenecks and strategies; IUPAC World Polymer Congress, Blacksburg, **2012**.

Transparente leitfähige Schichten (transparente Elektroden) sind elementare Bauteile in Touch-Modulen, Displays und Solarzellen. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Erzeugung transparenter Elektroden auf Basis alternativer Materialien, um die Defizite - insbesondere die Brüchigkeit und die relativ hohen Herstellungskosten - des konventionellen Materials Indiumzinnoxid zu umgehen. Zweidimensionale Netzwerke aus stäbchenförmigen elektrischen Leitern werden ausgehend von einer Dispersion durch Nassfilmbeschichtung hergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung als transparente Elektroden untersucht. Dabei handelt es sich um Netzwerke aus Silbernanodrähten und um Hybrid-Schichten aus Silbernanodrähten und Kohlenstoffnanoröhren (Co-Perkolation).

Neben der Ableitung und Umsetzung produkt- und prozessorientierter Ziele liefert die Arbeit einen Beitrag zum Verständnis der zweidimensionalen elektrischen Perkolation in Netzwerken aus stäbchenförmigen elektrischen Leitern, insbesondere nahe an der Perkolationsschwelle, bei der die Netzwerke eine sehr hohe Transparenz aufweisen, weshalb derartige Schichten als ultratransparent bezeichnet werden.

Diese Arbeit entstand an der Graduate School of Excellence Advanced Manufacturing Engineering (GSaME) der Universität Stuttgart in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA) in Stuttgart.