

# **Sol-Gel induzierte Leitfähigkeitsmodulation von Netzwerken aus Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und deren Ursachen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

- Dr. rer. nat. -

von

Harun Erismis

aus Bendorf

vorgelegt an der

Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Ilmenau

Gutachter: apl. Prof. Dr. Uwe Ritter  
Prof. Dr. Siegmur Roth  
Prof. Dr. Engelbert Westkämper

Tag der Einreichung: 19.04.2011

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 15.08.2011

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2011000271



# Abstract

This work addresses a new method for preparing a highly conductive layer of a carbon nanotube/sol-gel composite. Therefore thin CNT networks are first applied to a non-electrically conductive substrate and then penetrated with sol-gel during the dip coating process. Beside CNT networks including a dispersant agent this method was also applied for dispersant agent free ones. Thermal processing of the coating thereby allows the change in the electrical properties of the composite due to thermally induced densification of the sol-gel.

Due to the potential of the equivalent processing of sol-gel free CNT networks, it is also possible to study the influence of the sol-gel to the CNT networks. In the course of the unexpectedly high electrical conductivity of thermally special treated CNT/sol-gel composites (compared to the sol-gel free equivalent) morphological and temperature dependent electrical properties were studied. Through the adaptation of theoretical models on the experimental data specific values of the coatings were created and compared with each other. It turned out that an optimized electrical CNT-CNT contact is mainly responsible for the improved electrical properties compared to the sol-gel free reference.

# Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit behandelt eine neue Methode zur Herstellung einer hochleitfähigen Schicht aus einem CNT/Sol-Gel Verbund. Dazu werden zunächst dünne CNT Netzwerke auf ein elektrisch nicht leitfähiges Substrat aufgebracht und anschließend mit dem Sol-Gel im Tauchbeschichtungsverfahren penetriert. Neben dispergentbehafteten CNT Netzwerken wird diese Methode ebenso für dispergentfreie angewendet. Anschließende thermische Prozessierungen der Beschichtungen erlauben dabei die Veränderung der elektrischen Eigenschaften des Komposits aufgrund thermisch induzierter Verdichtungsmechanismen des Sol-Gels.

Aufgrund der Möglichkeit der äquivalenten Prozessierung von Sol-Gel freien CNT Netzwerken ist es darüber hinaus möglich, den Einfluss des Sol-Gels auf die CNT Netzwerke zu studieren. Im Zuge dessen wird die unerwartet erhöhte elektrische Leitfähigkeit thermisch speziell behandelte CNT/Sol-Gel Komposite (im Vergleich zum Sol-Gel freien Äquivalent) betrachtet und anhand morphologischer Untersuchungen und temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften die Auswirkungen des Sol-Gels auf das CNT Netzwerk beurteilt. Durch die Anpassung von theoretischen Modellen an die gefundenen experimentellen Daten konnten hierzu spezifische Kennwerte der Beschichtungen ermittelt und miteinander verglichen werden. Es stellte sich heraus, dass ein optimierter elektrischer CNT-CNT Übergang der Komposite maßgeblich verantwortlich für die verbesserten elektrischen Eigenschaften gegenüber der Sol-Gel freien Referenz ist.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>- 5 -</b>
1.1	Motivation.....	- 8 -
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT</b> .....	<b>- 10 -</b>
2.1	Kohlenstoffnanoröhren.....	- 10 -
2.1.1	Allotrope des Kohlenstoff .....	- 10 -
2.1.2	Struktur der CNTs.....	- 12 -
2.1.3	Physikalische Eigenschaften von CNTs .....	- 15 -
2.1.4	Chemische Eigenschaften von CNTs .....	- 17 -
2.1.5	Darstellungsmethoden .....	- 19 -
2.1.6	Wachstum.....	- 25 -
2.2	Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern.....	- 28 -
2.2.1	Allgemeines.....	- 28 -
2.2.2	Elektrische Leitung in Metallen .....	- 31 -
2.2.3	Elektrische Leitung in Halbleitern .....	- 32 -
2.2.4	Thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit.....	- 35 -
<b>3</b>	<b>PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>- 43 -</b>
<b>4</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG</b> .....	<b>- 52 -</b>
4.1	Materialeigenschaften .....	- 52 -
4.1.1	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	- 52 -
4.1.2	Schliffpräparation.....	- 53 -
4.1.3	Licht-/Laser-/Rasterelektronenmikroskopie .....	- 54 -
4.1.4	Gitterschnittverfahren.....	- 56 -

4.2 Elektrische Eigenschaften .....	57 -
4.2.1 Elektrische Widerstand dünner Schichten .....	58 -
4.2.2 Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand .....	62 -
4.2.3 Strom-/Spannungskennlinien .....	64 -
<b>5 ERGEBNISSE .....</b>	<b>65 -</b>
5.1 Probenpräparation .....	65 -
5.1.1 Sol-Gel Prozess .....	65 -
5.1.2 Schematischer Ablauf der penetrationsbasierten Methode.....	67 -
5.1.2.1 Dispersionsherstellung sowie CNT Schichtapplikation.....	69 -
5.1.2.2 Thermischer Ausbrand .....	70 -
5.1.2.3 Sol-Gel Penetration .....	73 -
5.1.2.4 Trocknung und Sinterung .....	73 -
5.1.2.5 Morphologie.....	75 -
5.1.2.6 Haftungseigenschaften.....	78 -
5.1.3 Zusammenfassung .....	79 -
5.2 Elektrische Eigenschaften bei RT .....	81 -
5.2.1 Oberflächenwiderstand $R_{\square}$ , Schichtdicke $d$ und spezifischer Widerstand $\rho$ dispergentbehafteter CNT Netzwerke.....	82 -
5.2.2 Vergleich von $R_{\square}$ , $d$ und $\rho$ mit Sol-Gel penetrierten, dispergent- behafteten CNT Netzwerken.....	85 -
5.2.3 Oberflächenwiderstand $R_{\square}$ , Schichtdicke $d$ und spezifischer Widerstand $\rho$ dispergentfreier CNT Netzwerke .....	89 -
5.2.4 Vergleich von $R_{\square}$ , $d$ und $\rho$ mit Sol-Gel penetrierten, dispergent- freien CNT Netzwerken .....	92 -
5.2.5 Zusammenfassung .....	95 -
5.3 Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften .....	98 -
5.3.1 Sol-Gel penetrierte, dispergentbehaftete CNT Netzwerke.....	98 -
5.3.1.1 Anpassung von $R(T)$ an das VRH.....	99 -

5.3.1.2	Anpassung der I-V Kennlinien an das VRH.....	- 103 -
5.3.2	Sol-Gel penetrierte, dispergentfreie CNT Netzwerke.....	- 108 -
5.3.2.1	Anpassung von R (T) an das VRH .....	- 109 -
5.3.2.2	Anpassung der I-V Kennlinien an das VRH.....	- 114 -
5.3.3	Zusammenfassung.....	- 117 -
6	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION UND AUSBLICK.....	- 119 -
	LITERATURVERZEICHNIS .....	- 126 -
	DANKSAGUNG .....	- 133 -



# Abkürzungsverzeichnis

## Allgemeine Abkürzungen

A	Ampere
AFM	Atomkraftmikroskop
a	Beschleunigung
$\bar{a}$	Mittlere Beschleunigung der Elektronen
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Einheitsvektoren
$\vec{c}$	Umfangsvektor
CNT	Carbon Nanotube
CVD	Chemical Vapour Deposition
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff
cm	Zentimeter
DWNT	Double-Walled Nanotube
DW-CNT	Double-Walled Carbon Nanotube
D	Dimensionalität
d	Elektrodenabstand
E	Feldstärke
$E_g$	Energiegap
$E_F$	Fermi-Niveau
E-Modul	Elastizitätsmodul
$\Delta E$	Energiedifferenz
e	Elementarladung
eV	Elektronenvolt
F	Kraft
FIT	Fluctuation Induced Tunneling
g	Gramm
GA	Gummi Arabicum
GPa	Gigapascal
HiPCO	High pressure CO
h	Stunde
I	Strom
j	Stromdichte
K	Kelvin
K	K-Punkt im reziproken Raum
$k_B$	Boltzmann-Konstante

LB	Leitungsband
LSM	Laser Scanning Microscope
l	Abstand
$l_h$	Hüpfänge
MWNT	Multi-Walled Nanotube
MW-CNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
MPa	Megapascal
m	Masse
N	Newton
Pa	Pascal
REM	Rasterelektronenmikroskop
$R_s$	Oberflächenwiderstand
RT	Raumtemperatur
R	Widerstand
r	Radius
SWNT	Single-Walled Nanotube
SW-CNT	Single-Walled Carbon Nanotube
SPS	Spark Plasma Sintering
S	Siemens
Sq	square
T	Temperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
t	Zeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
$T_0$	Hopping Parameter
TPa	Terrapascal
U	Spannung
VB	Valenzband
$v_D$	Driftgeschwindigkeit
vol%	Volumenprozent
VZ	Verbotene Zone
VRH	Variable Range Hopping
W	Watt
wt%	weight percent
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_0$	Konstante
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand

$\mu_n, p$	Beweglichkeit der Elektronen bzw. Löcher
$\mu\text{m}$	Mikrometer
$\Omega$	Ohm
1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional

## Chemische Substanzen

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminiumoxid
C	Kohlenstoff
$\text{C}_{60}$	Fulleren mit 60 Kohlenstoffatomen
$\text{CH}_4$	Methan
$\text{C}_2\text{H}_2$	Ethin
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	Pentan
$\text{C}_6\text{H}_6$	Benzol
CO	Kohlenstoffmonoxid
-COOH	Carboxylgruppe
Co	Kobalt
Cr	Chrom
Fe	Eisen
$\text{Fe}_3\text{C}$	Eisencarbid
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Eisenpentacarbonyl
FeO	Eisen(II)-oxid
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Eisen(III)-oxid
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Eisen(II, III)-oxid
Gd	Gadolinium
GA	Gummi Arabicum
HCl	Chlorwasserstoff
$\text{HNO}_3$	Salpetersäure
$\text{H}_2\text{O}_2$	Wasserstoffperoxid
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Schwefelsäure
ITO	Indium Tin Oxide
$\text{LiNbO}_3$	Lithiumniobat
$\text{NH}_3$	Ammoniak
Ni	Nickel

NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
Pt	Platin
Si	Silizium
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SOCl <sub>2</sub>	Thionylchlorid
TEOS	Tetraethylorthosilicat
Y	Yttrium

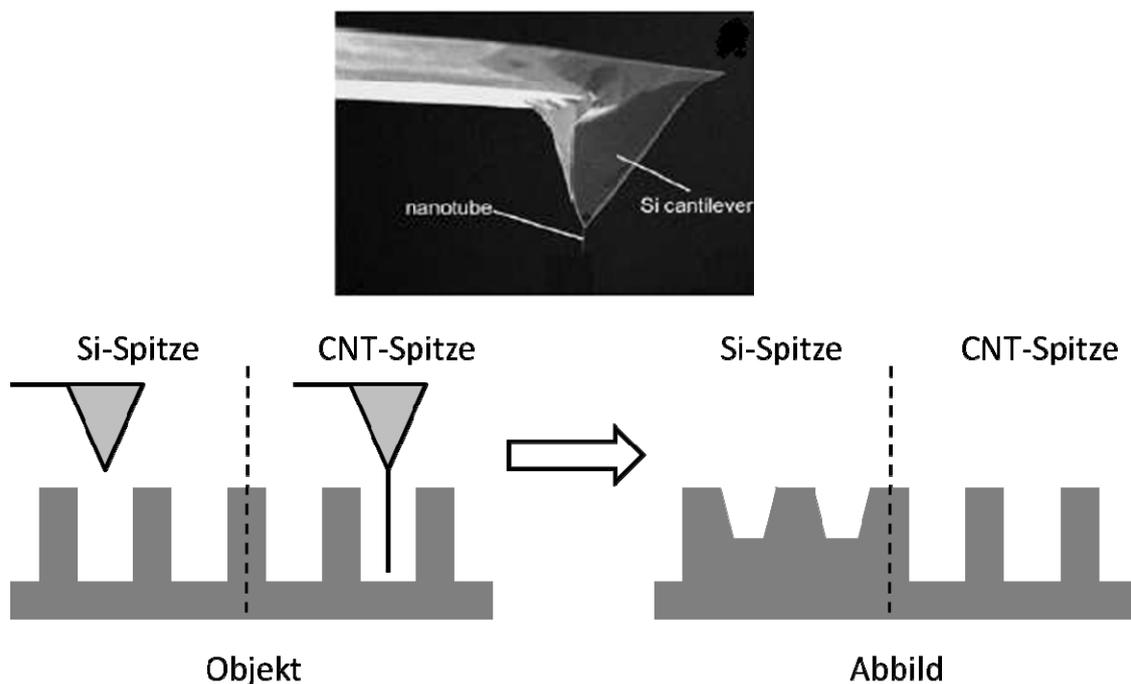
# Kapitel 1

## 1 Einleitung

A. Oberlin, M. Endo und A. T. Koyama [1] konnten bereits 1976 konzentrisch angeordnete, röhrenförmige Strukturen im inneren von Kohlefasern beobachten. Es schien damals nicht möglich solche Strukturen gezielt herzustellen. Erst als S. Iijima 1991 [2] ähnliche Beobachtungen machte, haben diese weltweit ein großes Interesse sowohl in Wissenschaft als auch in Industrie geweckt. Die Kohlenstoffnanoröhren (engl. Carbon Nanotube, CNT) wurden dabei mittels der Lichtbogenentladung dargestellt, ähnlich der Fullerenherstellung, wobei neben den einwandigen (engl. Single-Walled Nanotube, SWNT, SW-CNT) auch mehrwandige CNTs (engl. Multi-Walled Nanotube, MWNT, MW-CNT) existieren. Aufgrund ihrer erstaunlichen Eigenschaften haben sich sehr schnell, in ihrer Anzahl kaum zu überblickende, potentielle Anwendungsmöglichkeiten ergeben. Im Folgenden sollen ausgewählte Einsatzgebiete aufgezeigt und auf die Motivation der vorliegenden Arbeit eingegangen werden.

Dai et al. [3] haben Beispielsweise CNTs verwendet, um daraus eine Abtastspitze für Rasterkraftmikroskope (AFM) herzustellen. Dazu wurde an einer konventionellen AFM-Spitze aus Silizium eine mehrere Mikrometer Lange CNT angebracht (Bild 1-1). Aufgrund der Flexibilität der CNTs sind diese widerstandsfähiger bei Kollisionen mit dem zu untersuchenden Medium. Darüber hinaus erlauben die sehr dünnen CNT auch Oberflä-

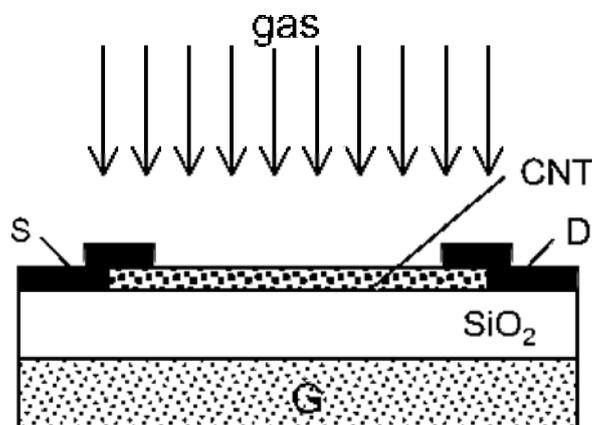
chen mit sehr scharfen Vertiefungen zu untersuchen. Während sowohl ein- als auch mehrwandige CNTs eingesetzt werden können, bieten erstere aufgrund ihrer sehr geringen Durchmesser verbesserte laterale Auflösungen von unter 5 nm [4]. Durch eine chemische Modifizierung der CNT Spitze kann diese gegenüber bestimmten Molekülen selektiv wirken und somit zusätzlich ein chemischer Lageplan der untersuchten Oberfläche erstellt werden.



**Bild 1-1:** Aufnahme eines Kantilevers, bei dem eine CNT an die Si-Spitze eines AFMs angebracht wurde. Im Vergleich zu konventionellen AFM-Spitzen sind CNTs in der Lage auch sehr scharfe Vertiefungen hoch aufgelöst darzustellen (Darstellungen aus [4] [5]).

Diamanten besitzen mit  $2000 \text{ W/(mK)}$  [6] bereits eine außerordentlich hohe Wärmeleitfähigkeit. Im Gegensatz dazu zeigen mehrwandige CNTs Werte von mehr als  $3000 \text{ W/(mK)}$  [7]. Berber et al. [8] konnten die Wärmeleitfähigkeit für einwandige CNTs sogar auf  $6600 \text{ W/(mK)}$  schätzen. Aufgrund dieser bemerkenswerten Eigenschaften der CNTs eignen sie sich besonders gut für das thermische Management beispielsweise in elektronischen Komponenten. H. Huang et al. [9] schlagen dazu eine gerichtete Struktur der CNTs innerhalb einer Matrix vor, während Biercuk et al. [10] die CNTs homogen, jedoch in ihrer Ausrichtung willkürlich, in das Matrixmaterial einarbeiten.

Die Anwendungsmöglichkeit von CNTs als Sensoren ist ebenfalls möglich. Zu unterscheiden sind dabei physikalische und chemische Sensoren. Erstere beruhen hauptsächlich auf Umwelteinflüssen wie einer mechanischen Belastung oder der Temperatur. Mit chemischen Sensoren können hingegen die Art und Konzentration in der Umwelt befindlicher Substanzen untersucht werden. Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) konnten bspw. mittels einwandigen CNTs erfolgreich nachgewiesen werden [11]. In der Ausarbeitung von N. Sinha et al. [12] sind eine weitere Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten von CNT Sensoren gegeben. In Bild 1-2 ist ein allgemeiner, schematischer Aufbau eines CNT Gassensors dargestellt [12].



**Bild 1-2:** Schematische Darstellung eines CNT basierten, chemischen Sensors. Als Gase können neben Stickstoffdioxid und Ammoniak auch Wasserstoff, Sauerstoff, Methan etc. zur Detektion verwendet werden [12].

Sehr dünne CNT Netzwerke eignen sich beispielsweise als transparente, elektrisch leitfähige Beschichtungen [13]. Im Gegensatz zu Indiumzinnoxid (engl. Indium Tin Oxide, ITO) sind diese zusätzlich flexibel und aufgrund des immer höher werdenden Preises von Indium eine ernstzunehmende Alternative. Jedoch müssen die elektrischen Eigenschaften der CNT Netzwerke unter Berücksichtigung einer hohen Transparenz noch weiter optimiert werden, um vergleichbare Werte mit ITO zu erzielen. J. Li et al. [14] haben interessante Versuche durchgeführt, bei dem CNT Netzwerke ITO und CNT/ITO Beschichtungen gegenübergestellt wurden. Während reine CNT Netzwerke bei vergleichbarer Transparenz schlechtere elektrische Eigenschaften aufwiesen als ITO Beschichtungen, waren erstere bzgl. Falltests deutlich resistenter (Bild 1-3). Eine Kombination von CNTs mit ITO wiederum zeigte darüber hinaus auch ein deutlich besseres Verhalten der elektrischen Eigenschaften nach Fallversuchen.

Sample	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	Average transmittance in 400–700 nm (%)	After $R=4.0$ mm bending test ( $\Omega/\square$ )	After $R=2.0$ mm bending test ( $\Omega/\square$ )
PET/CNT (30 nm)	460	87.5	470	500
PET/ITO (30 nm)	350	93.6	2000	8000
PET/CNT/ITO	380	85.8	400	800

**Bild 1-3: Elektrische Eigenschaften von CNT-, ITO- und CNT/ITO-Beschichtungen vor und nach Faltversuchen [14].**

Arbeitet man CNTs in eine Matrix ein, können deren außerordentliche Eigenschaften auf diese übertragen werden. Durch die Homogenisierung weniger Gewichtsprozentanteile an CNTs kann eine elektrische Leitfähigkeit, bspw. in Polymeren, erzielt werden. Ebenso sind mechanische Verstärkungen des Matrixmaterials denkbar. Während ersteres lediglich mit einer Realisierung eines perkolierenden Netzwerks im Matrixmaterial einhergeht, benötigt die mechanische Verstärkung meist eine direkte Ankopplung der CNTs an die jeweilige Matrix, beispielsweise durch eine chemische Bindung, da es ansonsten unter mechanischer Beanspruchung zum Abgleiten der Röhren kommen kann [5].

## 1.1 Motivation

Am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung wird unter anderem an neuartigen, vollflächigen Heizelementen auf Basis von CNTs gearbeitet. Diese können hierzu in verschiedene Matrixmaterialien, bspw. Polymere und Keramiken, eingearbeitet oder als dünne Beschichtung auf unterschiedliche Substrate aufgebracht, elektrisch kontaktiert und durch das Anlegen einer elektrischen Spannung beheizt werden. Die Verwendung eines Matrixmaterials in ihrer Art und Notwendigkeit leitet sich dabei aus den Forderungen ab, welche an das Heizelement gestellt werden. Während für geringere Temperaturen und bspw. geforderte Flexibilität des Heizelements auf Silikone zurückgegriffen werden kann, müssen für Temperaturen  $> 300$  °C i. d. R. anorganische Matrices verwendet werden, die gegebenenfalls die CNTs vor einer Oxidation schützen. Ist, wie in dieser Arbeit, eine dünn-schichtige, vollflächige Hochtemperaturheizung auf Ceranglas aufgebracht, lassen sich neben dem Oxidationsschutz der CNTs durch das

Matrixmaterial weitere Kriterien für dieses ableiten. Neben einer guten Anbindung des Matrixmaterials an das Substrat zur Gewährleistung ausreichender Haftungseigenschaften muss, in Kombination mit den CNTs, ebenso eine genügende elektrische Leitfähigkeit erzielt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein neues Verfahren erarbeitet, welches die genannten Herausforderungen berücksichtigt und gleichzeitig erlaubt, die elektrischen Auswirkungen des Matrixmaterials auf CNT Netzwerke systematisch zu untersuchen. Letzteres stellt schließlich den Kern dieser Arbeit dar.

Das nachfolgende Kapitel 2 beschäftigt sich zunächst mit den Grundlagen der Kohlenstoffnanoröhren sowie der elektrischen Leitfähigkeit von Festkörpern und schließt mit einer Literaturübersicht der temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften von CNT Netzwerken ab.

Kapitel 3 befasst sich detailliert mit der Problemstellung innerhalb dieser Arbeit. Neben derzeitigen Kompositherstellungsmethoden der zur Anwendung kommenden Materialien, werden darüber hinaus deren elektrische Eigenschaften diskutiert und daraus Ziele für diese Arbeit abgeleitet.

Kapitel 4 gibt einen Überblick der zur Anwendung kommenden Charakterisierungsmethoden.

Kapitel 5 stellt die Ergebnisse der Untersuchungen dar. Neben der detaillierten Beschreibung der Kompositherstellung werden prozessabhängige elektrische Eigenschaften diskutiert. Durch morphologische Untersuchungen und temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen werden die spezifischen Kennwerte erarbeitet und der Einfluss des Sol-Gels auf die CNT Netzwerke diskutiert.

Kapitel 6 fasst schließlich die Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick für zukünftige Arbeiten.

# Kapitel 2

## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

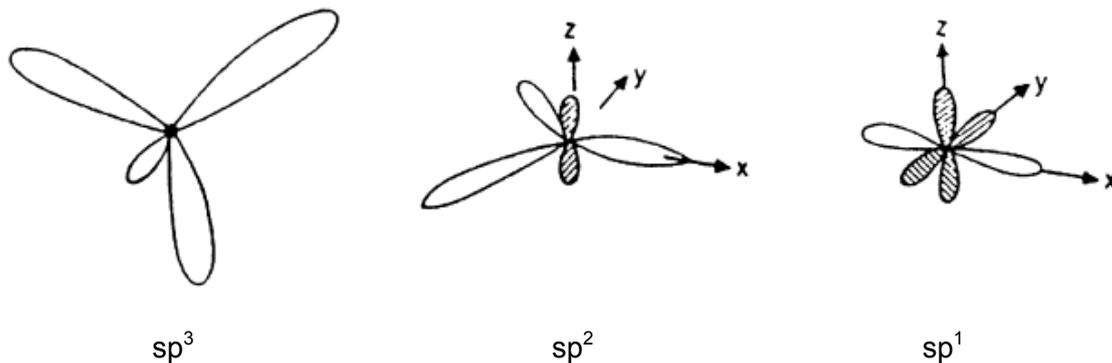
### 2.1 Kohlenstoffnanoröhren

#### 2.1.1 Allotrope des Kohlenstoff

Graphit, Diamant, Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren und neuerdings auch Graphen stellen auf Kohlenstoff basierende Strukturen dar. Die Entdeckung der Fullerene wurde 1996 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt. Genau 14 Jahre später, im Dezember 2010, konnten sich Andre Geim und Konstantin Novoselov den Nobelpreis für Physik durch deren bahnbrechenden Experimente an Graphen sichern. Darüber hinaus ist der Kohlenstoff nicht aus der organischen Chemie wegzudenken, bei dem das Grundgerüst zahlreicher Verbindungen zum Aufbau von Polymeren auf Kohlenstoff basiert.

Die Struktur der Kohlenstoffverbindungen ist jedoch nicht überall gleich. Das Element Kohlenstoff befindet sich in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems mit zwei kernnahen Elektronen, welche sehr stark mit dem Atomkern wechselwirken und vier Valenzelektronen. Die Anzahl der Valenzelektronen spielt eine zentrale Rolle für die Möglichkeit der Ausbildung unterschiedlicher Hybridisierungen. In Bild 2-1 sind die Bindungshybridisierungen des Kohlenstoffs schematisch dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs drei Hybridisierungszustände ermöglichen. Die  $sp^3$ -Hybridisierung führt zur Ausbildung einer tetraedrischen Anordnung von

vier Kohlenstoffatomen um ein zentrales Kohlenstoffatom. Alle vier zur Verfügung stehenden Valenzelektronen des zentralen Atoms bilden  $\sigma$ -Bindungen mit den umliegenden Kohlenstoffatomen aus, was typisch für einen Diamanten ist. Mit einer daraus resultierenden Bandlücke von 5,47 eV [15] kann die geringe elektrische Leitfähigkeit des Diamanten begründet werden.

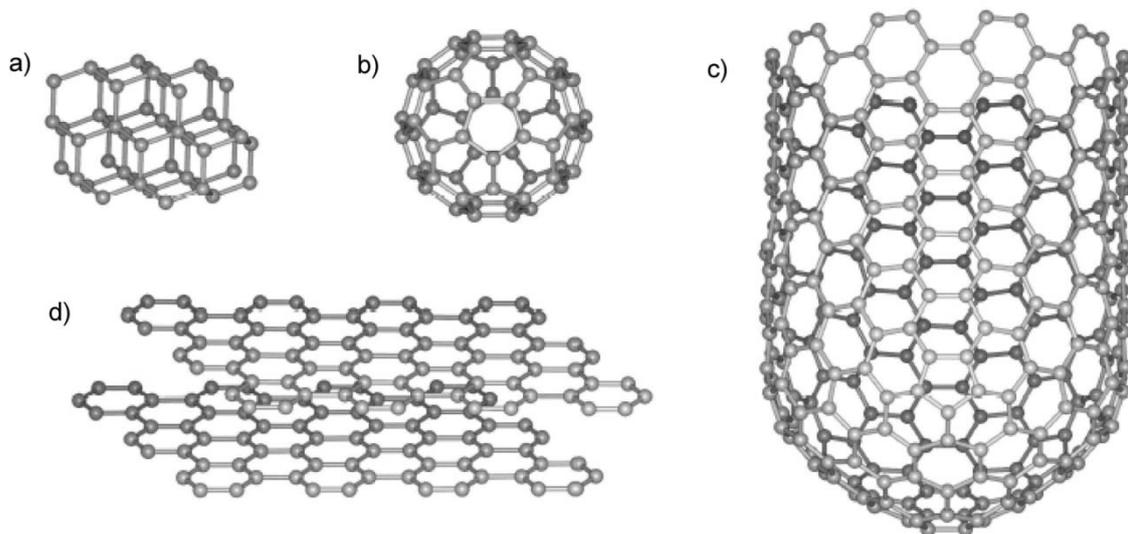


**Bild 2-1: Schematische Darstellung der  $sp^3$ -,  $sp^2$ -, und  $sp^1$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs. Die schraffierten Orbitale entsprechen schwachen  $\pi$ -Bindungen, die ungeschraffierten starken  $\sigma$ -Bindungen [16].**

Graphit, Fullerene, CNTs und Graphen hingegen sind  $sp^2$ -hybridisiert. Klassisch entstehen dabei planare Strukturen bei denen nur drei Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms an der Hybridisierung teilnehmen und jeweils eine  $\sigma$ -Bindungen im Winkel von  $120^\circ$  zu seinen nächsten Nachbarn ausbilden. Stellt man sich ein ausgedehntes, zweidimensionales Gebilde der planaren Struktur vor, so erhält man Graphen, geprägt von einer hexagonalen Wabenstruktur. Das übrige, vierte Valenzelektron bildet hingegen eine schwache  $\pi$ -Bindung aus (schraffierte Orbitale in Bild 2-1) und ist über die gesamte Graphenlage hinweg delokalisiert, verhält sich wie ein zweidimensionales Elektronengas und ist damit für die guten elektrischen Eigenschaften verantwortlich. Stapelt man mehrere Graphenlagen übereinander, so erhält man Graphit. Die Graphenlagen sind dabei in der Abfolge ABA oder ABCA angeordnet und werden nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, was eine leichte Verschiebung der Graphenlagen zueinander ermöglicht. Fullerene und CNTs sind zwar auch  $sp^2$ -hybridisiert, stellen aber keine planare Struktur dar. Eingebaute Defekte in Form von Fünfecken, in die ursprünglich plane, aus Sechsecken aufgebaute Graphenebene, führen zu einer Krümmung, bis im Extremfall eine geschlossene, käfigartige Struktur, ein Fulleren, entsteht. Der wohl bekannteste Vertreter ist das  $C_{60}$ -Molekül, welches erstmals 1985 expe-

rimentell nachgewiesen wurde. Es besteht aus zwölf Fünfecken und zwanzig Sechsecken, wobei die Fünfecke nicht nebeneinander auftreten. Die Zahl 60 gibt dabei die Anzahl der Kohlenstoffatome wieder, welche die Ecken eines ikosaeder-symmetrischen Polyeders besetzen. Auf die Struktur der CNTs wird im nächsten Abschnitt gesondert eingegangen.

Die letzte zu diskutierende Bindungsvariante des Kohlenstoffatoms stellt die  $sp^1$ -Hybridisierung dar und ist in organischen Verbindungen zu finden. Hierbei bilden zwei Valenzelektronen des Kohlenstoffatoms  $\sigma$ -Bindungen zu seinen nächsten Nachbarn aus. Die entstehenden Hybridorbitale besitzen dabei einen Winkel von  $180^\circ$  zueinander, befinden sich also auf einer Linie in entgegengesetzter Richtung, während die zwei weiteren Valenzelektronen senkrecht dazu stehende  $\pi$ -Bindungen ausbilden (schraffierte Orbitale in Bild 2-1). Ethin ( $C_2H_2$ ) stellt eine typisch  $sp^1$ -hybridisierte Verbindung auf Kohlenstoffbasis dar. Eine Übersicht der kristallinen Strukturen der Allotrope des Kohlenstoffs ist in Bild 2-2 wiedergegeben.

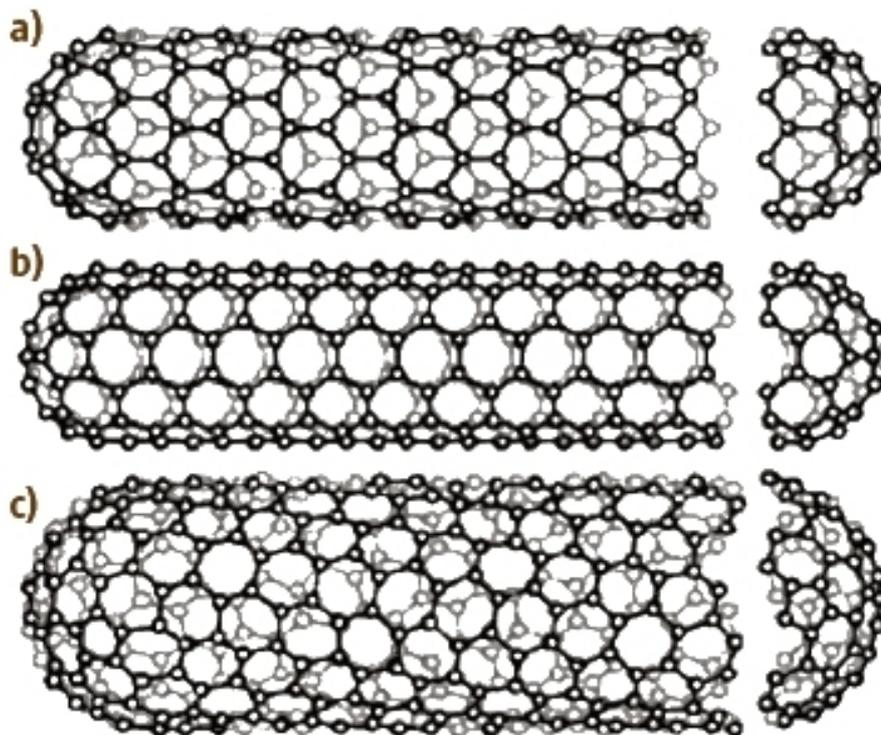


**Bild 2-2: Allotrope des Kohlenstoffs: a) Diamant (dreidimensional); b) C<sub>60</sub>-Fulleren (nulldimensional); c) einwandiges Kohlenstoffnanorohr (eindimensional); d) Graphit (Graphen(e) - zweidimensional) [5].**

### 2.1.2 Struktur der CNTs

Der Nachweis von CNTs gelang erstmalig 1991 durch S. Iijima im Transmissionselektronenmikroskop [2]. Der Aufbau der CNTs wird sich dabei als eine Anlagerung von halb aufgeschnittenen Fullerenen an den Enden einer nahtlos, zu einem Zylinder aufgerollten Graphenlage vorgestellt. In Bild 2-3 sind einwandige CNTs unterschiedlicher Chiralitäten

mit einer getrennten Endkappe dargestellt. Rollt man eine Graphenlage derart auf, dass eine aufgeschnittene CNT eine Kante aus den Seiten der letzten Sechsringe als Abschluss aufweist, spricht man von einem Armchair – Nanorohr (engl.: Sessel). Weist das Ende jedoch eine zickzackförmige Kante auf, dann spricht man von einem Zickzack – Nanorohr. Während diese Nanoröhren als achiral bezeichnet werden, stellen alle anderen Aufrollvarianten einer Graphenlage chirale Nanoröhren dar.



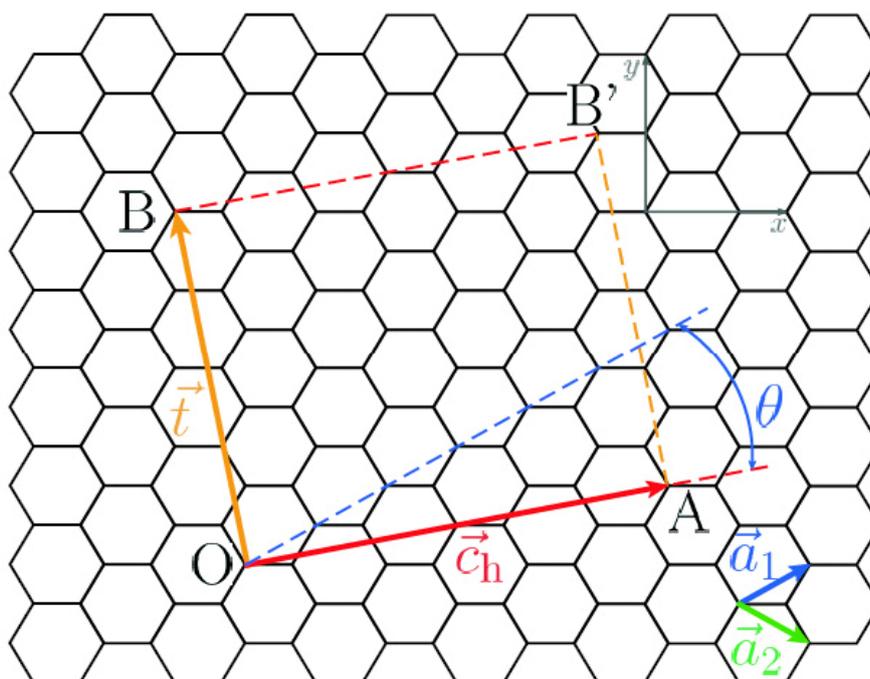
**Bild 2-3: Klassifizierung von Kohlenstoffnanoröhren: a) zigzag - Typ:  $(n,m) = (9,0)$  und  $\theta_t = 0^\circ$ ; b) armchair - Typ:  $(n,m) = (5,5)$  und  $\theta_t = 30^\circ$ ; c) chiral-Typ:  $(n,m) = (10,5)$  und  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  (Anlehnung an [17]).**

Die Kristallstruktur von CNTs lässt sich nach Dresselhaus et al. [18] anhand des Umfangvektors  $\vec{C}$  innerhalb einer Graphenebene darstellen mit

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (n \geq m) \quad [2-1]$$

wobei  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  die in Bild 2-4 dargestellten Einheitsvektoren beschreiben. Um den Umfang einer Nanoröhre zu erhalten muss man entsprechend  $n$  Felder in Richtung  $\vec{a}_1$

und  $m$  Felder in Richtung  $\vec{a}_2$  des Graphengitters wandern. Durch  $n \geq m$  wird sichergestellt, dass keine identischen Strukturen dargestellt werden können und jedes  $n, m$  Paar sorgt darüber hinaus für eine eindeutige Strukturbeschreibung von CNTs.



**Bild 2-4:** Das Atomgitter der zweidimensionalen Graphitebene (Graphen): Rolllt man das Graphen entlang des Vektors  $\vec{c}_h$  auf, erhält man ein Nanorohr. Die hier eingezeichneten Vektoren ergeben eine (4,2) - Röhre mit halbleitenden Eigenschaften (vgl. Gleichung 2.2) [5].

Durch ein konzentrisches Ineinanderfügen einwandiger CNTs erhält man zwei bzw. mehrwandige CNT Strukturen. In Bild 2-5 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen einer DWNT und zwei MWNTs dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die Anzahl der ineinander liegenden CNTs bei MWNTs stark variieren kann.

Während der Durchmesser von SWNTs zwischen 1 nm und 3 nm liegt, kann deren Länge bis zu mehrere Mikrometer betragen. Aufgrund der Bündelbildung von SWNTs ist eine eindeutige Bestimmung der Länge nicht möglich, da die Enden der einzelnen CNTs nicht exakt voneinander abgegrenzt werden können. MWNTs können, in Abhängigkeit der Anzahl konzentrisch ineinander liegender CNTs, Durchmesser von mehr als 50 nm bei einer Länge bis zu mehreren hundert Mikrometern aufweisen.

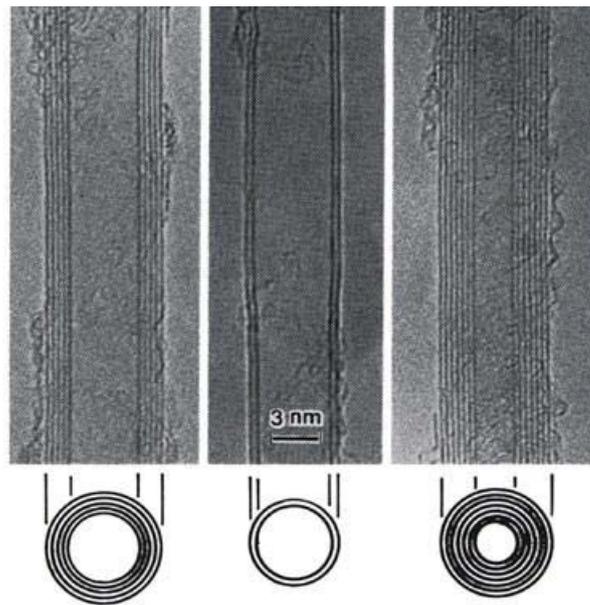


Bild 2-5: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von zwei MWNTs und einer DWNT [2].

### 2.1.3 Physikalische Eigenschaften von CNTs

Kohlenstoffnanoröhren absorbieren alle Wellenlängen des sichtbaren Lichts und erscheinen daher schwarz. Ihre Geometrie macht die Kohlenstoffnanoröhren zu einem besonders interessanten Material. So haben sie im Verhältnis zu ihrer Masse eine sehr große Oberfläche. Ein weiteres geometrisches Merkmal der Kohlenstoffnanoröhren ist ihr großes Aspektverhältnis. Weiterhin sind die Kohlenstoffnanoröhren stark hydrophob. Van-der-Waals-Kräfte, die zwischen den einzelnen Röhren entlang deren gesamter Achse wirken, führen dazu, dass sie sich nur sehr schwer benetzen lassen und sich daher auch sehr schlecht in z. B. Wasser lösen [19].

#### Thermische Eigenschaften

Die Wärmeleitfähigkeit von CNTs liegt zwischen 200 W/mK [20] (MWNTs mit vielen Defekten) und sehr hohen 6000 W/mK (defektfreie SWNTs), was die Wärmeleitfähigkeit von Diamant (3000 W/mK) deutlich übersteigt [21].

Diese sehr guten thermischen Eigenschaften machen CNTs z.B. als elektrische Leiter in sehr heißen Umgebungen interessant. Die extrem hohe thermische Leitfähigkeit könnte in der Mikroelektronik zur Wärmeableitung genutzt werden.

## Mechanische Eigenschaften

Durch die hohe Bindungskraft einer  $sp^2$ -Bindung haben einzelne SWNTs sowohl eine sehr hohe Zugfestigkeit von bis zu 75 GPa [20] als auch ein sehr hohes E-Modul von bis zu 1 TPa [22] bei einer Dichte von nur  $1,4 \text{ g/cm}^3$ . Diese Werte sind unter anderem abhängig von dem Durchmesser der CNTs und ihrer Struktur. Die extrem hohe mechanische Belastbarkeit machen CNTs sehr interessant für viele Anwendungen. Das Übertragen dieser mechanischen Eigenschaften auf eine geeignete makroskopische Form bereitet allerdings große Schwierigkeiten, da hierfür eine entsprechend starke Verbindung zwischen einzelnen CNTs oder zwischen den CNTs und einer Matrix hergestellt werden muss.

Im Vergleich zu SWNTs haben MWNTs einen leicht erhöhten E-Modul. Dieses ergibt sich durch die Van-der-Waals-Kräfte, die zwischen den einzelnen Schalen der MWNTs wirken. Der E-Modul einer MWNT entspricht daher dem höchsten E-Modul einer der Schalen, plus dem Beitrag der Van-der-Waals-Kräfte [20].

Material	E-Modul [GPa]	Zugfestigkeit [GPa]	Dichte $\text{g/cm}^3$
SWNT	1054	75	1,3
MWNT	1200	150	2,6
SWNT bundle	563	150	1,3
Graphit	350	2,5	2,6
Stahl	208	0,4	7,8

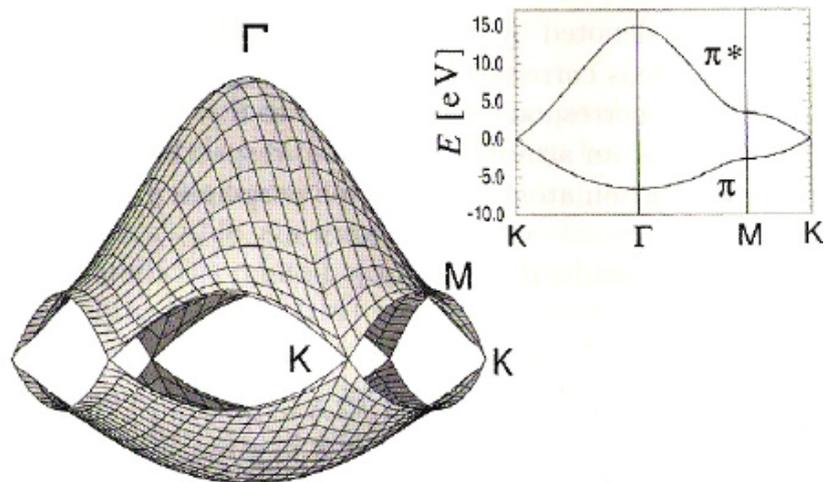
**Tabelle 1: Mechanische Eigenschaften von CNTs, Graphit und Stahl im Vergleich [20].**

## Elektrische Eigenschaften

CNTs weisen herausragende elektrische Eigenschaften auf, die insbesondere bei SWNTs intensiv untersucht werden. Dabei werden die elektrischen Eigenschaften direkt von der Geometrie der CNTs bestimmt, wie z. B. der Orientierung der Graphenschicht hinsichtlich der Röhrenachse und dem Durchmesser der um die Achse aufgerollten Kohlenstoffnanoröhre [23].

Kohlenstoffnanoröhren können entweder metallisch oder halbleitend sein. Dies wird durch die bereits vorgestellten Indizes  $n$  und  $m$  bestimmt. Grundlage dafür ist die 2D-

Graphenschicht, die zu einer 1D-Kohlenstoffnanoröhre zusammengerollt wird. Graphen hat sechs K-Punkte, an denen das Valenzband und das Leitungsband im reziproken Raum zusammentreffen und degenerieren. Diese sechs Punkte definieren die erste Brillouin-Zone (Bild 2-6).



**Bild 2-6:** Bandstruktur im reziproken Raum einer 2D Graphitschicht in 3D und 2D Darstellung. Das Valenzband (unterer Teil) und das Leitungsband (oberer Teil) berühren sich an sechs K-Punkten innerhalb der ersten Brillouin-Zone. Es existiert dementsprechend keine Bandlücke und es handelt sich daher um einen „metallischen Leiter“ [17].

Im Allgemeinen sind die Kohlenstoffnanoröhren metallisch, wenn sie folgende Gleichung erfüllen

$$\frac{n - m}{3} = q \quad [2-2]$$

Dabei stellt  $q$  eine ganze Zahl dar. Alle anderen sind halbleitend. Daraus wird ersichtlich, dass alle armchair Kohlenstoffnanoröhren metallisch sind ( $n = m$ ), genauso wie ein Drittel aller möglichen zickzack Nanoröhren ( $n$  oder  $m = 0$ ).

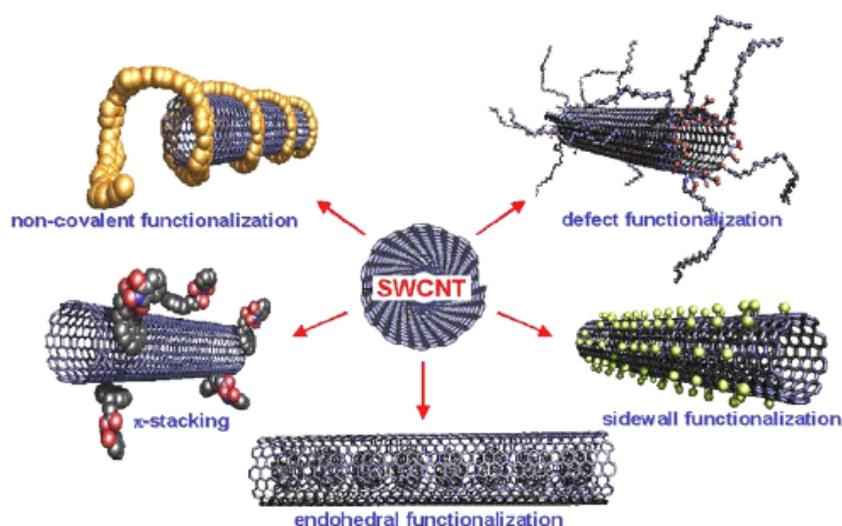
### 2.1.4 Chemische Eigenschaften von CNTs

Das Gitter aus  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff ist chemisch wenig reaktiv. Die Reaktivität erhöht sich allerdings mit abnehmendem Radius der CNTs, da sich durch die Krüm-

mung die Bindungswinkel ändern und das Gitter eine zunehmende Ähnlichkeit mit einer  $sp^3$ -Hybridisierung aufweist [24]. Aus dem gleichen Grund ist die Reaktivität an den Endkappen der CNTs erhöht, wobei hier zusätzlich sechs Fünfecke in die Wabenstruktur des Gitters eingebaut sind, welche chemisch reaktiver sind als Sechseckstrukturen. Außerdem sorgen aus den gleichen Gründen Defekte innerhalb der CNTs für eine erhöhte chemische Reaktivität [25].

Das Funktionalisieren von CNTs, d. h. das Einbringen von Fremdatomen bzw. Molekülgruppen, hat zahlreiche Vorteile. Ein Beispiel ist die Verbesserung der Benetzbarkeit mit Wasser oder anderen Lösungsmitteln, da CNTs im nicht funktionalisierten Zustand stark hydrophob sind. Eine bereits diskutierte Anwendungsmöglichkeit sind funktionalisierte CNTs für AFM-Spitzen, wodurch intermolekulare Kräfte gemessen werden können [4].

Es gibt also eine Vielzahl von Funktionalisierungen (Bild 2-7), die mit unterschiedlichen Verfahren realisiert werden können. Diese sind nachfolgend kurz erörtert.



**Bild 2-7:** Schematische Darstellung verschiedener Funktionalisierungsmöglichkeiten anhand von einwandigen CNTs [26].

## Endkappen- und Defektfunktionalisierung

Durch die Endkappen-Funktionalisierung können verschiedene funktionelle Gruppen mit dem Ende der CNTs verbunden werden. Dafür werden in einem ersten Schritt die CNTs in einem Ultraschallbad mit Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) und Salpetersäure ( $HNO_3$ ) oder Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) behandelt, wobei die CNT Agglomerate aufgespalten werden.

An den so entstehenden offenen Enden bilden sich Carboxylgruppen (-COOH). Durch Thionylchlorid (SOCl<sub>2</sub>) kann ein hochreaktives Chloratom an die Gruppe gebunden werden, welches weitere Modifikationen ermöglicht [27].

## Endohedrale Funktionalisierung

Das Einbringen von Molekülen in den Innenraum von CNTs wird endohedrale Funktionalisierung genannt. Die eingebrachten Moleküle können dabei z. B. Fullerene sein, wodurch sich eine Art „Erbsenschotenstruktur“ ergibt. Ebenso basiert die Anwendung von CNTs als Wasserstoffspeicher unter anderem auf der endohedralen Funktionalisierung mit Wasserstoffatomen [26].

## Funktionalisierung der Schalen

Durch verschiedene Verfahren wie Fluorisierung, Silanisierung und nukleophile Substitution wird die sp<sup>2</sup>-hybridisierte Struktur in eine sp<sup>3</sup>-hybridisierte Struktur überführt. Dadurch können an diesen Kohlenstoffatomen Fremdatome gebunden werden [25].

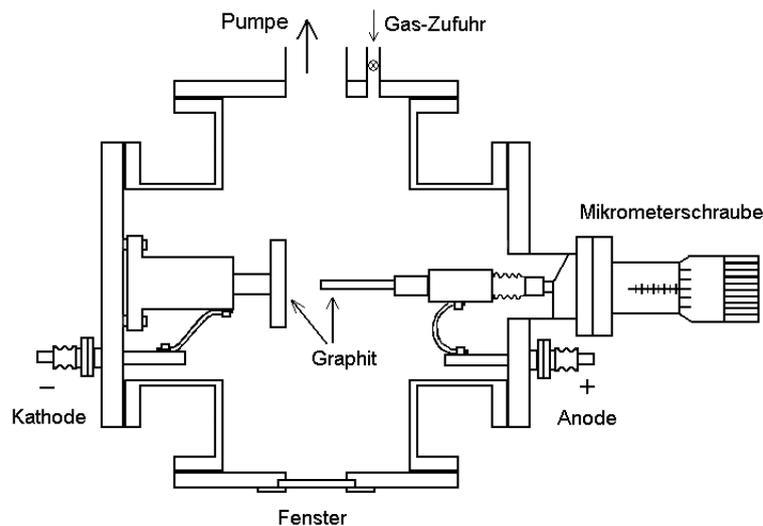
### 2.1.5 Darstellungsmethoden

Die Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren, die derzeit am häufigsten eingesetzt werden, sind die Lichtbogenentladung (engl. Arc-Discharge), Laserverdampfung (engl. Laser Ablation) und Chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical-Vapour-Deposition, CVD). Diese unterscheiden sich stark durch ihren technischen Aufwand sowie Qualität und Quantität der gewonnenen CNTs.

#### Lichtbogenentladung (Arc-Discharge)

Diese Technik benötigt hohe Temperaturen für das Verdampfen von Kohlenstoffatomen in einem Plasma (> 3000 °C). Mit dieser Methode können sowohl MWNTs als auch SWNTs hergestellt werden [28]. Auch andere kohlenstoffhaltige Produkte wie z.B. Ruß und Fullerene entstehen mit dieser Methode [29]. Die Eigenschaften der Kohlenstoff-

nanoröhren hängen von Syntheseparametern wie z. B. dem Druck und dem Gas, welches verwendet wird, ab. In Bild 2-8 ist eine schematische Darstellung der Anlage dargestellt. Sie besteht aus einer Kathode, auf welcher sich die Ablagerung bildet, und der etwa 1 mm entfernten Anode. Während der Ablagerung wird die Anode verbraucht. Eine Spannung von 20 V - 25 V wird zwischen den Elektroden angelegt. Der Stromfluss beträgt 50 A - 120 A. Der optimale Druck um Kohlenstoffnanoröhren herzustellen beträgt ungefähr 67 kPa. Als Trägergas wird häufig Helium verwendet. Für die Herstellung von MWNTs sind keine Katalysatoren notwendig. Die Kohlenstoffnanoröhren lagern sich auf der Innenseite der Ablagerungen auf der Kathode ab und sind von einer harten Hülle, bestehend aus Nanopartikeln, Fullerenen und amorphem Kohlenstoff, ummantelt [30] [31] [32]. Zur Herstellung von einzelnen SWNTs werden Katalysatoren wie Co, Ni, Fe, Y und Gd verwendet. Katalysatormischungen wie Fe/Ni, Co/Ni und Co/Pt werden zum Wachstum von SWNT-Bündeln verwendet, von denen mit dieser Methode Mengen im Grammmaßstab hergestellt werden können [28].



**Bild 2-8: Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung von CNTs durch die Lichtbogenentladung (Modifizierung von [33]).**

Kohlenstoffnanoröhren aber auch eine große Anzahl von Verunreinigungen werden mit dieser Methode hergestellt. Das beste Verhältnis von Kohlenstoffnanoröhren zu Nanopartikeln kann mit 2:1 angegeben werden [15], weshalb die Kohlenstoffnanoröhren nach der Herstellung aufgereinigt werden müssen [34]. Die Qualität der Kohlenstoffnanoröhren ist jedoch sehr gut, da sie nur wenige Defektstellen aufweisen.

## Laserverdampfung (Laser Ablation)

Bei der Methode der Laserverdampfung verdampft ein Laserstrahl Kohlenstoff aus einem Graphitblock heraus, welcher in einem elektrischen Ofen bei ungefähr 1200 °C platziert ist (Bild 2-9). Durch einen Argonfluss (~67 kPa) werden die herausgelösten Kohlenstoffpartikel zu einer wassergekühlten Kupferelektrode, die sich außerhalb des Ofens befindet, transportiert, an der die CNTs wachsen [35] [36]. Wenn ein reiner Graphitblock benutzt wird, entstehen, wie bei der Lichtbogenentladung, MWNTs [36]. Wird jedoch ein zusammengesetzter Block benutzt, beispielsweise aus 1,2 Atom % Co/Ni mit denselben Mengen an Co und Ni im Graphit, so können SWNTs hergestellt werden [35]. Mit diesem Prozess kann bei der Umwandlung von Graphit zu SWNTs eine hohe Ausbeute von > 70 % - 90 % erreicht werden.

Das hergestellte Material besteht aus SWNT-Bündeln mit einem Durchmesser zwischen 10 nm und 20 nm und einer Länge von ~ 100 µm. Der durchschnittliche Durchmesser einer Kohlenstoffnanoröhre und dessen Streuung kann über die Variation der Synthesetemperatur und die Zusammensetzung des Katalysators angepasst werden [17]. Die Durchmesser von SWNTs weisen jedoch im Allgemeinen nur kleine Streuungen auf.

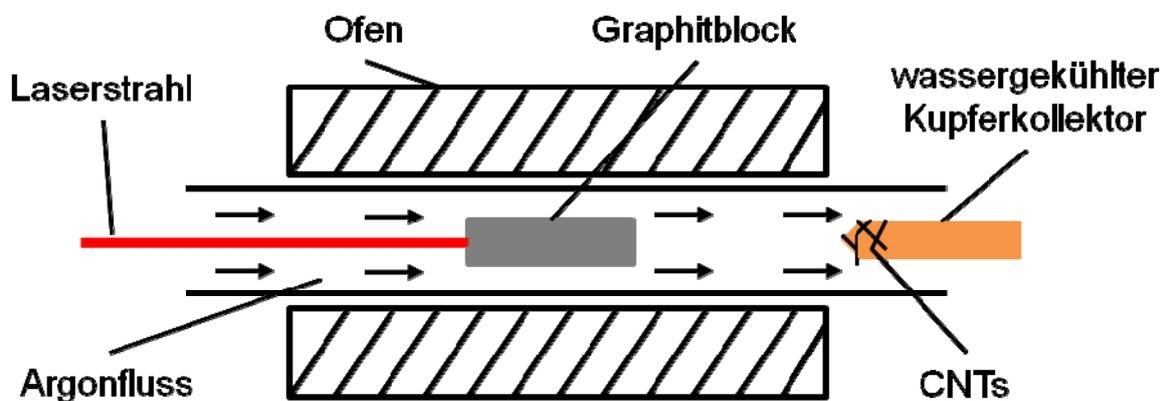
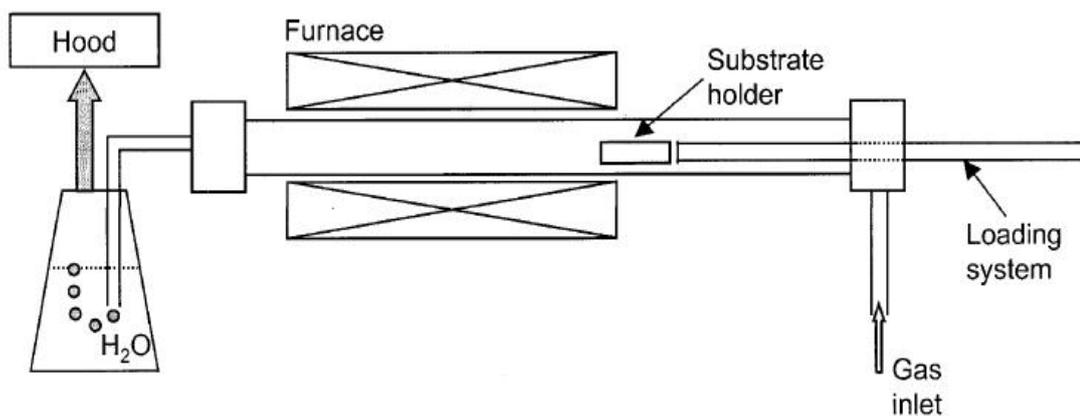


Bild 2-9: Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung von CNTs mittels der Laserverdampfung.

## Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical-Vapour-Deposition: CVD)

Beim CVD Prozess werden verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol ( $C_6H_6$ ), Pentan ( $C_5H_{12}$ ), Ethin ( $C_2H_2$ ), Methan ( $CH_4$ ) oder auch Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) über ein, mit einem Katalysator beschichteten, Substrat (Fe, Co, Ni...) bei Temperaturen zwischen  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  geleitet. Die CNTs bilden sich auf der katalytisch wirksamen Schicht. Dieser Prozess wurde lange Zeit zur Herstellung von Kohlenstofffasern verwendet [37] und es gab keine Hinweise darauf, dieses Verfahren auch zur Herstellung von CNTs zu benutzen, bis schließlich Yacaman et al. [38] diese Methode erstmalig zur CNT Darstellung nutzten (Bild 2-10).



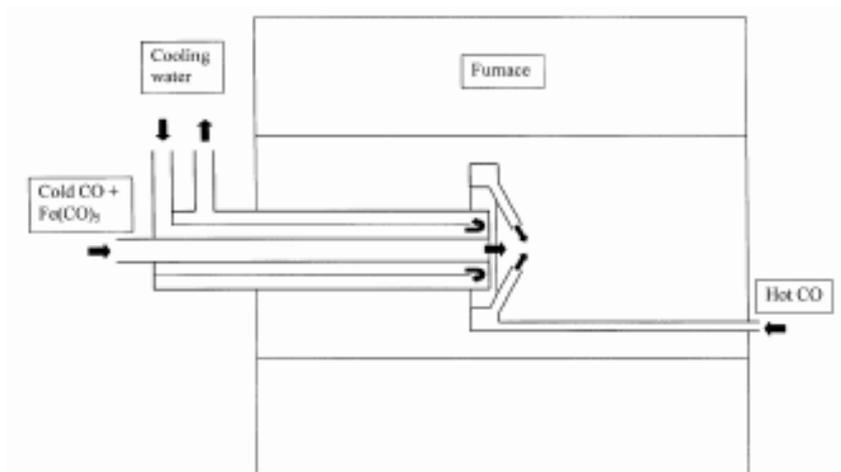
**Bild 2-10: Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung von CNTs mittels der chemischen Gasphasenabscheidung [39].**

Der Unterschied zwischen CNTs und durch Dampfabscheidung hergestellter Kohlenstofffasern ist nicht komplett klar. Kohlenstofffasern sind oft viel dicker (100 nm bis zu mehreren hundert Mikrometern), haben einen geringeren Graphitgrad und manchmal auch eine andere Struktur als die „röhrenförmige“ Struktur der CNTs [40] [41]. Mit kleinerem Durchmesser der Faser haben die dampfabgeschiedenen Kohlenstofffasern eine höhere Annäherung an die Charakteristik der CNTs.

## HiPCO

Der Hochdruck-CO-Disproportionierungs-Prozess (engl. High Pressure CO disproportionation Process, HiPCO) ist eine Technik für die katalytische Produktion von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in einer konstant strömenden Gasphase, bei der Kohlenstoffmonoxid (CO) als Ausgangsmaterial und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  als eisenhaltige Katalysatorvorstufe dienen. SWNTs werden in strömendem CO produziert, das mit einer kleinen Menge von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in einem erhitzten Reaktor vermischt wird. Bild 2-11 zeigt den Aufbau eines CO-Strömungsreaktors. Größen- und Durchmesser der CNTs können grob durch Steuerung des CO-Drucks eingestellt werden. Dieser Prozess verspricht die Produktion größerer Mengen an CNTs.

Kohlenstoffnanoröhren mit bis zu 0,7 nm Durchmesser werden mit dieser Methode produziert. Dies gilt als kleinster möglicher Durchmesser für die physikalische Stabilität der SWNTs. Die mittleren Durchmesser von SWNTs nach dem HiPCO-Verfahren liegen bei etwa 1,1 nm. Die Ausbeute, die erreicht wird, liegt bei 70 %. Die größte Ausbeute und der kleinste Durchmesser werden bei größtmöglicher Temperatur und Druck produziert. SWNT-Material mit 97 % Reinheit kann bei einer Produktionsrate von bis zu 450 mg/h hergestellt werden [42].



**Bild 2-11:** Schematische Darstellung einer Apparatur zur Herstellung von CNTs im HiPCO - Verfahren [42].

## Aufreinigung

Bei der Herstellung von Nanoröhren gibt es je nach Verfahren mehr oder weniger Verunreinigungen. Um einen hohen Reinheitsgrad an gewünschten CNTs zu bekommen, müssen die hergestellten CNTs von Verunreinigungen wie Katalysatorresten, amorphem Kohlenstoff, Graphit und Fullerenen getrennt werden. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten, wobei im Einzelfall auch die CNTs zerstört oder verändert werden können. Deshalb muss die Aufreinigung entsprechend der anschließenden Anwendung angepasst und ein Kompromiss zwischen Aufreinigung und resultierender Qualität der CNTs gefunden werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Methoden zur Aufreinigung der CNTs kurz erläutert.

## Oxidation

Die Oxidation stellt eine gute Möglichkeit dar, Kohlenstoffverunreinigungen zu entfernen. Der Hauptnachteil besteht jedoch darin, dass nicht nur die Verunreinigungen oxidiert werden, sondern auch teilweise die CNTs. Glücklicherweise werden die Verunreinigungen jedoch leichter oxidiert als die CNTs, da diese mehr Defekte besitzen und eine offeneren Struktur aufweisen. Ein weiterer Grund, warum Oxidation angewandt wird ist, dass die Verunreinigungen sich meist an die Metallkatalysatoren anheften, welche auch als Oxidationskatalysator dienen. Letztendlich ist die Qualität der Oxidation an verschiedene Faktoren gebunden, wie z. B. Metallgehalt, Oxidationszeit, äußere Einflüsse, Oxidationsmittel und Temperatur [43]. Übliche Methoden sind die Naßoxidation mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sowie die Oxidation direkt im erhitzten Luftstrom (thermische Oxidation).

Bei letzterem wird durch eine Aufheizung auf hohe Temperaturen die CNT neu angeordnet und Defekte korrigiert. Die hohe Temperatur bewirkt ebenfalls, dass Verunreinigungen in Form von amorphem Kohlenstoff und Fullerenen thermisch zersetzt werden. Bei Anwendung einer Hochtemperatur-Vakuumbehandlung (1600 °C) werden die Metallkatalysatoren aufgeschmolzen und können so ebenfalls abgetrennt werden [43].

## Säurebehandlung

Im Allgemeinen entfernt die Säurebehandlung die Metallkatalysatoren. Dabei muss zunächst die Metalloberfläche durch Oxidation oder Ultraschallbehandlung freigelegt werden. Der Metallkatalysator liegt dann offen für die Säure, die CNTs bleiben überwiegend in ihrer ursprünglichen Form. Bei einer Säurebehandlung in Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) hat dies neben den Auswirkungen auf den Metallkatalysator ebenfalls Auswirkungen auf die Struktur der CNTs. Selbiges gilt bspw. auch für die Behandlung der CNTs in Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ) [44].

## Magnetische Behandlung

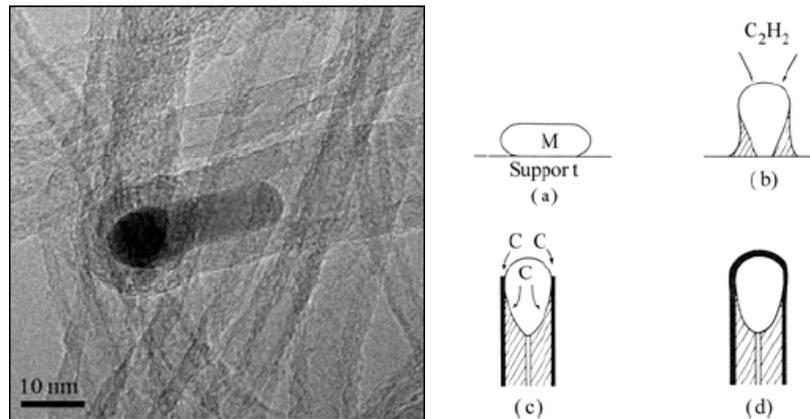
Durch Ultraschall-Dispergierung des Rohmaterials in einer Lösung werden die im Rohmaterial enthaltenen Agglomerate aufgespalten. Dadurch werden metallische Partikel von Kohlenstoffverunreinigungen und CNTs separiert, welche dann einfach durch einen Magneten von der Lösung getrennt werden können.

### 2.1.6 Wachstum

Der Wachstumsmechanismus von CNTs ist je nach Herstellungsmethode verschieden. Mit der Laserverdampfungs- oder Lichtbogenentladungsmethode können MWNTs ohne Verwendung eines Metallkatalysators hergestellt werden. Bei der CVD Methode hingegen wird immer ein Katalysator benötigt. Zur Herstellung von SWNTs sind bei allen drei genannten Methoden Metallkatalysatoren erforderlich.

Der Wachstumsprozess von CNTs ist noch immer nicht vollständig verstanden. Verschiedene Modelle existieren, aber einige davon können den Prozess nicht eindeutig erklären. Die Metallkatalysatoren spielen beim Wachstum der CNTs eine wichtige Rolle. Oft sind Katalysatorpartikel bei TEM-Aufnahmen an den Enden der CNTs oder auch im Mittelteil der Nanoröhren zu erkennen (Bild 2-12 links). Auf der rechten Seite des Bildes 2-12 ist das von Baker et al. [37] 1972 vorgestellte Model zum Wachstum von Kohlenstofffasern dargestellt. Es wird angenommen, dass sich Ethin bei einer Temperatur von  $600\text{ °C}$  auf der Oberfläche einer Nickelanhäufung absetzt. Der Kohlenstoff kondensiert an dieser Anhäufung des Nickels, fällt dann nach außen aus und bildet anschließend die Faser. Dies geschieht durch einen thermischen Gradienten, der durch die Hitzeabgabe der exothermen Ablagerung von Ethin entsteht. Die Aktivierungsenergie für das Faser-

wachstum entspricht der Energie, welche für das Einspeisen des Kohlenstoffs durch das entsprechende Metall (Fe, Co, Cr) benötigt wird [45] [41]. Ob sich der Metallcluster beim CNT Wachstum vom Substrat weg bewegt (Wachstum an der Spitze) oder ob er am Substrat bleibt (Wachstum an der Basis) hängt jeweils von der Metallanbindung zum Substrat ab [46].



**Bild 2-12: TEM Aufnahmen eines MWNTs mit einem Katalysator an der Spitze (links), sowie das Wachstumsmodell von gasphasenabgeschiedenen Kohlenstofffasern (rechts) [46].**

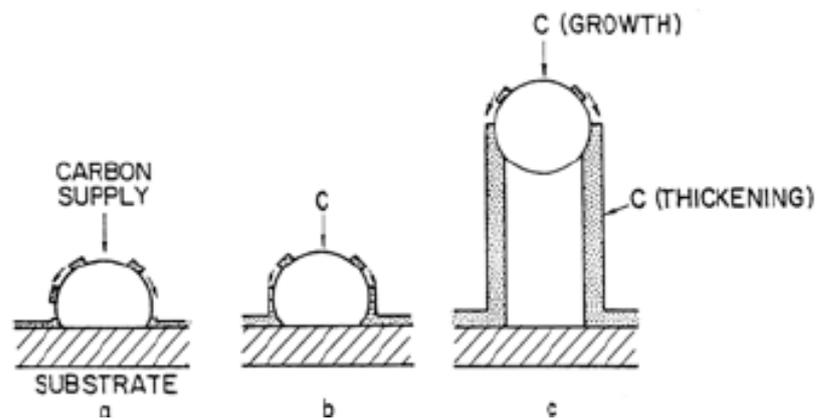
Wie von Baker [46] festgestellt, kann dieses Model jedoch nicht alle Wachstumsmechanismen erklären. Es kann beispielsweise nicht die Anordnung der Fasern erklären, die durch das Methan auf einem Metallkatalysator entstehen, welches einen endothermen Prozess darstellt.

Oberlin et al. [1] haben eine andere Variante dieses Models entwickelt. Die Faser wird dabei durch einen katalytischen Prozess geformt, welche anstelle einer Massendiffusion des Kohlenstoffs durch eine Anhäufung von Katalysatoren die Oberflächendiffusion von atomarem Kohlenstoff um ein Metallpartikel beinhaltet. In diesem Model entspricht der Cluster einem Wachstumskeim für die Bildung der Fasern (Bild 2-13). Amelinckx et al. [47] haben das Wachstumsmodell von Baker et al. [37] an den Wachstumsprozess der CNTs angepasst, um ihn damit erklären zu können. Für die Synthese von CNTs muss ein Metallcluster in einer nanoskaligen Form vorhanden sein. Des Weiteren wird vermutet, dass die Metallcluster zwei Rollen haben:

- Es fungiert als ein Katalysator für die Trennung der kohlenstoffhaltigen Gasart

- Kohlenstoff kondensiert auf der Oberfläche vom Metallcluster, um eine CNT zu formen

Katalytisch aktive Metalle sind im Besonderen Fe, Co und Ni [48]. Die exakte chemische Zusammensetzung der Katalysatorpartikel während der Synthese war weitestgehend unbekannt. Emmenegger et al. [49] erforschten die Entwicklung eines auf Eisen basierenden Katalysators in einer Ethin Atmosphäre mit einem in-situ-Röntgendiffraktometer. Das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ist über das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu FeO reduziert und anschließend über  $\text{Fe}_3\text{C}$  zu purem Eisen umgewandelt worden. Es zeigte sich eine Volumenverkleinerung infolge der Reduktion von 44,5 %. Für SWNTs wird angenommen, dass man kleinere Partikel braucht als für MWNT. Dies ist jedoch ein Widerspruch zu der Arc-Discharge Methode, bei welcher SWNTs radial von einem größeren Metallcluster wachsen [50] [51].



**Bild 2-13: Alternatives Wachstumsmodell von CVD hergestellten Kohlenstofffasern, bei der ein Metallcluster als Auslöser des Wachstums wirkt [1].**

## 2.2 Elektrische Leitfähigkeit in Festkörpern

Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern kann sehr unterschiedlich sein. Im Wesentlichen hängt sie von der Anzahl und der Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Da diese Faktoren, je nach Festkörper, stark variieren können, besitzt die elektrische Leitfähigkeit eine Variationsbreite von über zwei Dutzend Zehnerpotenzen [52]. Klassische Kunststoffe werden daher als Isolatoren bezeichnet, Metalle als Leiter. Dazwischen werden Halbleiter angesiedelt, die in Abhängigkeit äußerer Einflüsse, wie zum Beispiel der Temperatur, entweder leitend oder isolierend sein können.

### 2.2.1 Allgemeines

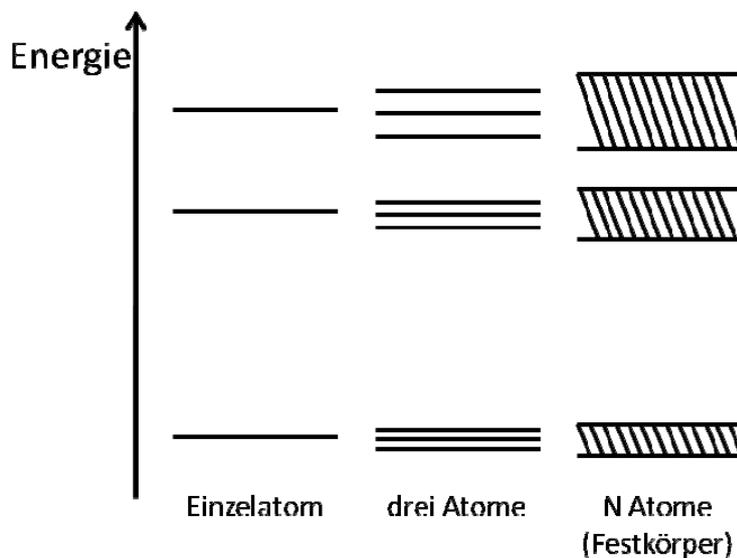
Die Klassifizierung der elektrischen Leitfähigkeit unterschiedlicher Festkörper geschieht üblicherweise über deren Unterteilung in verschiedene Resistivitäten.

Leiter:	$\rho < 10^{-3} \Omega \text{ cm}$
Halbleiter:	$10^{-3} \Omega \text{ cm} < \rho < 10^9 \Omega \text{ cm}$
Isolatoren:	$\rho > 10^9 \Omega \text{ cm}$

Erst eine Betrachtung der elektronischen Struktur der Festkörper lässt diese Eigenschaften deuten. Dazu soll das Energiebänder-Modell näher betrachtet werden. Bild 2-14 zeigt eine vereinfachte Darstellung erlaubter Energiezustände eines Einzelatoms, einer Ansammlung von drei Atomen sowie von einem Festkörper mit N Atomen. Durch die Annäherung mehrerer Atome kommt es zu einer Wechselwirkung der Nachbarlektronen. Die energetisch äquivalenten Atomorbitale spalten dabei in eine sehr dichte Folge von Energiezuständen auf und erfüllen damit weiterhin das Pauli-Prinzip, welches besagt, dass jedes Energieniveau nur mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann [53]. Die schraffierten Bereiche in Bild 2-14 beschreiben die Verschmelzung der einzelnen, aufgespaltenen Energieniveaus zu einem breiten Energieband. Obere Energieniveaus spalten dabei aufgrund ihrer intensiveren Wechselwirkung mit Nachbarlektronen stärker auf als die unteren. Dies ist damit begründet, dass die Elektronen hoch liegender Energieniveaus einen größeren mittleren Abstand vom Atomkern haben als Elektronen niedrig liegender Energieniveaus. Sie sind also vergleichsweise schwach an die Atomrümpfe gebunden.

Die Energiebänder können sich derart verbreiten, dass eine Überlappung dieser stattfinden kann. In Bild 2-15 sind die Bandstrukturen für Metalle, Halbleiter und Isolatoren

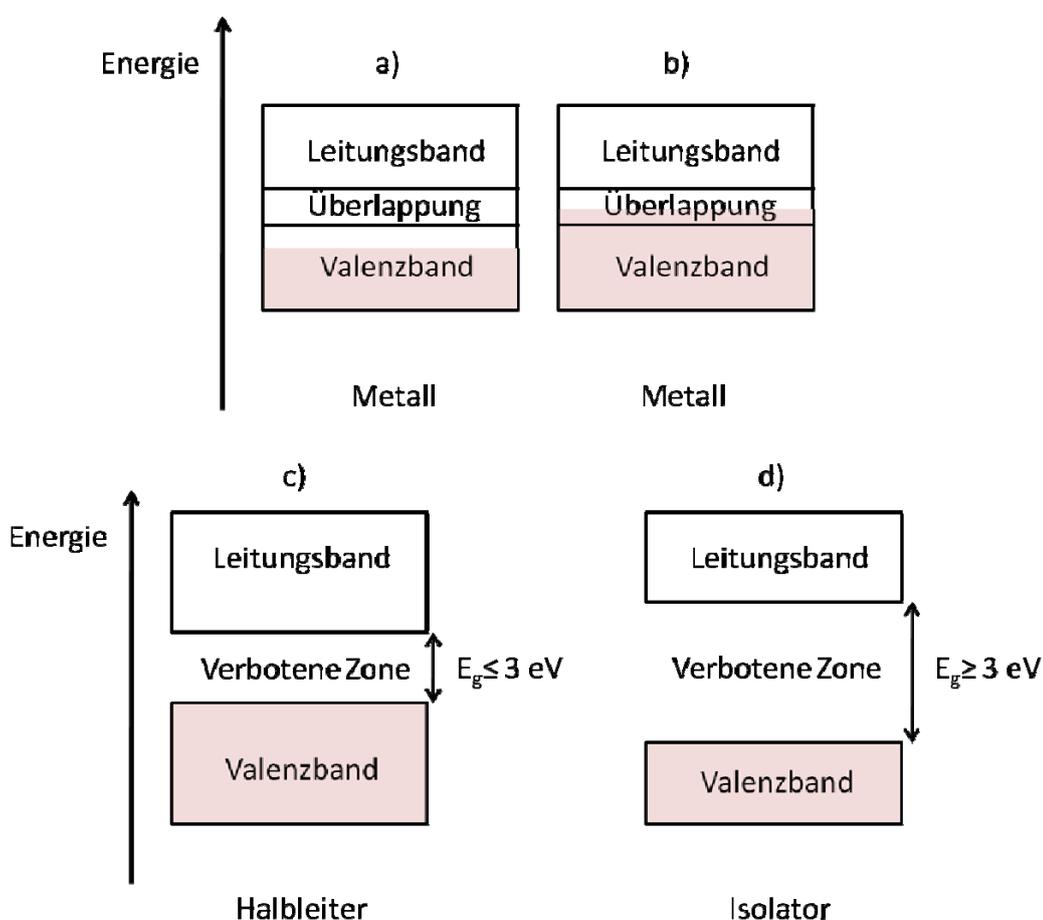
widergegeben. Da nur das oberste besetzte Band, das Valenzband, und das unterste leere Band, das Leitungsband, für den elektrischen Transport relevant sind, wurden auch nur diese abgebildet. Es wird ersichtlich, dass bei Metallen die Aufspaltung der Energieniveaus so groß ist, dass eine Überlappung dieser einhergeht. Dies führt dazu, dass den Valenzelektronen ausreichend viele unbesetzte Energiezustände zu ihrer Bewegung zur Verfügung stehen und ist charakteristisch für einen guten elektrischen Leiter.



**Bild 2-14:** Vereinfachte Darstellung erlaubter Energiezustände von Elektronen in Abhängigkeit der Atomanzahl (in Anlehnung an [52]).

Bild 2-15 a) zeigt eine schematische Darstellung eines Metalls, dessen Valenzband nur halb besetzt ist. Dies ist bei Alkalimetallen anzutreffen. Im Gegensatz dazu spiegelt Bild 2-15 b) ein Metall mit vollbesetztem Valenzband dar. Würde es hier keine Überlappung der Bänder geben, könnte man nicht mehr von einem Metall sprechen, da keine unbesetzten Energiezustände für die Bewegung der Valenzelektronen zur Verfügung stünden. Bei Halbleiter und Isolatoren (Bild 2-15 c) und d)) sind hingegen das Leitungs- und Valenzband durch eine sogenannte Verbotene Zone (VZ) voneinander getrennt. Die Höhe dieses Energiegaps ( $E_g$ ) ist charakteristisch für diese beiden Stoffklassen. Halbleiter besitzen üblicherweise ein Energiegap von  $\leq 3$  eV, Isolatoren von  $\geq 3$  eV. In beiden Fällen ist das Leitungsband leer, das Valenzband hingegen mit Elektronen voll besetzt. Die Ausprägung des Energiegaps führt bei Isolatoren auch beim Anlegen einer elektrischen Spannung zu keiner elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund des geringeren Energiegaps bei Halbleitern, kann hier eine Eigenhalbleitung auftreten. Hierzu ist eine Energie-

zufuhr in Form von Wärme (thermische Energie) oder Licht (Photoenergie) notwendig, um Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband zu befördern. Während dadurch im Valenzband durch das Fehlen von Elektronen positiv geladene Stellen entstehen, kommt es im Leitungsband zu einer Elektronenleitung. Die positiv geladenen, fiktiven Teilchen nennt man Defektelektronen, deren Wanderung im Valenzband entgegengesetzt der Elektronen stattfindet (Löcherleitung).



**Bild 2-15: Schematische Darstellung der Bandstruktur von Metallen, Halbleitern und Isolatoren. Nur das oberste besetzte und das unterste leere Band sind dargestellt.**

Wird dem Halbleiter weitere thermische Energie zugeführt, erhöht sich die Anzahl der Ladungsträger und die Leitfähigkeit nimmt zu. Der positive thermische Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit überkompensiert dabei die wachsenden Gitterschwingungen, welche die elektrische Leitfähigkeit vermindern (wie es bei Metallen durch die Kollision der Elektronen mit den Atomrümpfen stattfindet).

## 2.2.2 Elektrische Leitung in Metallen

Wie bereits zuvor angedeutet, hängt die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern von der Anzahl und der Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Gleichung 2-1 zeigt diesen Zusammenhang für einen metallischen Leiter mit  $\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit,  $n$  = Konzentration der freien Elektronen,  $e$  = Elementarladung und  $\mu$  = Beweglichkeit der Elektronen.

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad [2-1]$$

In einem Metall sind die Elektronen delokalisiert, können sich also frei in alle Raumrichtungen bewegen. Beim Anlegen einer Spannung wirkt eine Kraft  $F$  auf sie. Diese führt zu einer Beschleunigung der Elektronen gemäß

$$F = m \cdot a \quad [2-2]$$

wobei  $F$  durch die elektrische Kraft

$$e \cdot E = m \cdot a \quad [2-3]$$

ersetzt werden kann. Die vormals statistische Wärmebewegung der Elektronen wird durch eine gemeinsame Driftbewegung ersetzt. Gitterschwingungen (Phononen), Korngrenzen, Verunreinigungen sowie Gitterfehler im Metall verhindern, dass die Elektronen infolge der Beschleunigungsspannung immer schneller werden. Die mittlere Beschleunigung  $\bar{a}$  ist mit

$$\bar{a} = \frac{e \cdot E}{m} + \frac{v_d}{\tau} \quad [2-4]$$

gegeben. Der erste Summand beschreibt den Anteil der Beschleunigung der Elektronen durch das elektrische Feld, der zweite Summand hingegen berücksichtigt die Streuung der Elektronen an Defekten im Metallkristall, an Atomrümpfen, Korngrenzen oder Verunreinigungen.

Bei einer konstanten Feldstärke stellt sich nach einer gewissen Zeit auch eine konstante Driftgeschwindigkeit ein. Mit  $t \rightarrow \infty$  und  $\bar{a} = 0$  erhält man

$$v_d = \frac{e \cdot \tau \cdot E}{m} = \mu \cdot E \quad [2-5]$$

wobei die Proportionalitätskonstante

$$\mu = \frac{e}{m} \cdot \tau \quad [2-6]$$

die Beweglichkeit der Elektronen darstellt. Über den Zusammenhang der Driftgeschwindigkeit mit der elektrischen Stromdichte

$$j = e \cdot n \cdot v_d \quad [2-7]$$

erhält man durch Substitution von  $v_d$  durch Gleichung [2-5] das ohmsche Gesetz

$$j = \frac{e^2}{m} \cdot n \cdot \tau \cdot E = \sigma \cdot E = \frac{1}{\rho} \cdot E \quad [2-7]$$

bei dem die Stromdichte  $j$  proportional zur elektrische Feldstärke  $E$  ist und die Proportionalitätskonstante  $\sigma$  bzw.  $\rho$  die elektrische Leitfähigkeit bzw. den elektrischen Widerstand darstellt. Eine geschickte Umstellung und das Kürzen der Längeneinheiten führt schließlich zur bekannten Formel  $U = R \cdot I$ . Gleichung [2-1] erhält man letztlich aus einer geschickten Substitution von

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \cdot n \cdot \tau \quad [2-8]$$

mit der Gleichung [2-6].

### 2.2.3 Elektrische Leitung in Halbleitern

Die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern kann durch eine Anpassung der Gleichung [2-1] nach

$$\sigma = e \cdot (n \cdot \mu_n + p \cdot \mu_p) \quad [2-9]$$

dargestellt werden. Im Wesentlichen wird dabei Gleichung [2-1] um einen Summanden erweitert. Dieser berücksichtigt nicht nur die Konzentration und Beweglichkeit der Elektronen ( $n$  und  $\mu_n$ ), sondern auch die der Defektelektronen bzw. Löcher ( $p$  und  $\mu_p$ ), welche bei Halbleitern auftreten. In Bild 2-16 ist die thermische Aktivierung von Elektronen

schematisch dargestellt, wodurch diese, bei hinreichend kleinem Energiegap oder ausreichend hohen Temperaturen, ins Leitungsband gelangen können. Im Valenzband bleiben quasi positive Teilchen zurück. Elektronen und Löcher können nur paarweise erzeugt werden, sodass für deren Dichte

$$n = p \quad [2-10]$$

gilt. Beim Anlegen einer Spannung wandern die Elektronen zur Anode, während die Löcher durch einen Platzwechsel, dem sogenannten Hopping, mit ursprünglich gebundenen Elektronen gefüllt werden. Entsprechend wandern hierbei die Löcher zur Kathode. Der durch diese Prozesse entstehende Elektronen- und Löcherstrom kann in Summe als Gesamtstrom im Halbleiter zusammengefasst werden [52].

Neben der thermischen Anregung der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern kann auch eine sogenannte Störstellenleitung auftreten. Dabei handelt es sich um eine Dotierung, bei dem dem Halbleiter ein Fremdatom eingebaut wird. Besitzt das Fremdatom bspw. ein Valenzelektron mehr (Donatoren) als die Atome des zu dotierenden Halbleiters, spricht man von einer n-Dotierung und der Halbleiter wird als n-leitend oder n-Typ bezeichnet. Wird hingegen ein Fremdatom mit einer geringeren Anzahl an Valenzelektronen (Akzeptor) in den Halbleiter eingebaut, so spricht man von einer p-Dotierung und der Halbleiter wird als p-leitend oder p-Typ bezeichnet. Durch Dotierungen können die elektrischen Eigenschaften von Halbleitern stark verändert werden. In Bild 2-17 sind die Auswirkungen der Dotierungen anhand von Bändermodellen schematisch dargestellt. Es wird ersichtlich, dass das Fermi-Niveau ( $E_F$ ) aus seiner ursprünglichen Lage verschoben wird. Während es bei einem undotierten Halbleiter etwa in der Mitte zwischen Leitungs- und Valenzband liegt (Bild 2-16), verschiebt es sich durch eine n-Dotierung in Richtung des Leitungsbandes (Bild 2-17 a)). Dort befindet es sich wiederum in der Mitte zwischen dem Leitungsband und dem durch die Dotierung gewonnenen Störstellenniveau. Das Energiegap verringert sich dabei auf  $E_D$  und wird als Ionisierungsenergie bezeichnet. Die neutrale Störstelle ist also durch ein Elektron gekennzeichnet, welches keine Bindung zu nächsten Nachbarn aufweist und daher durch geringe Energiezufuhr von seinem Atom abgetrennt und ins Leitungsband gehoben werden kann.

Bei p-leitenden Halbleitern fehlt an jedem Störatom ein Elektron zur Bindung an ein Nachbaratom. Auch hier kann durch geringe Energiezufuhr ein Elektron eines Nachbaratoms das lokalisierte Loch ausfüllen, sodass es ins Valenzband wandert und dort als freies Loch am Ladungstransport teilnehmen kann.

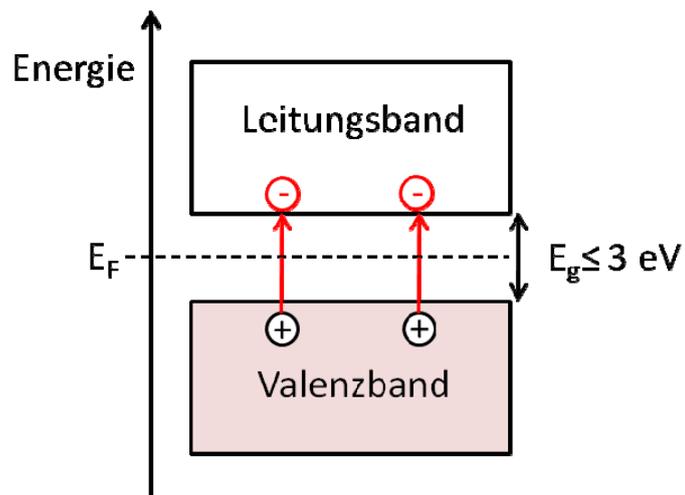


Bild 2-16: Schematische Darstellung der thermischen Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband.

Die Leitfähigkeit beruht also vorwiegend auf der Wanderung der positiven Löcher. Im Gegensatz zu n-leitenden Halbleitern verschiebt sich das Fermi-Niveau bei p-leitenden Materialien in Richtung Valenzband, wobei es auch hier in der Mitte zwischen dem Störstellenniveau und dem Valenzband angesiedelt ist.

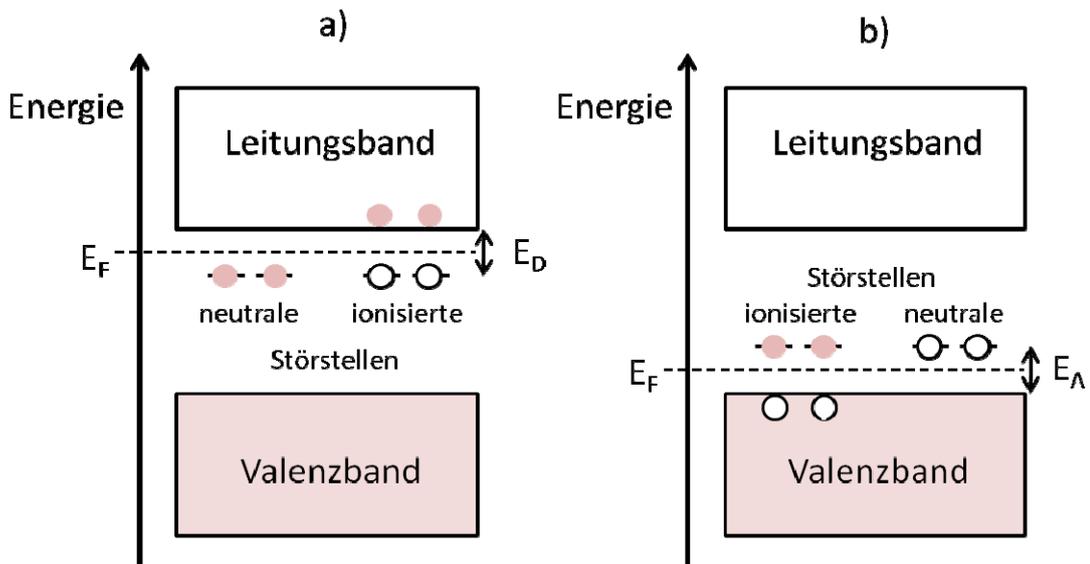


Bild 2-17: Schematische Darstellung der Dotierung von Halbleiter. a) Der Halbleiter wurde mit einem Fremdatom höherer Valenz dotiert. Dieser Halbleiter wird als n-leitend bezeichnet. b) Der Halbleiter wurde mit einem Fremdatom geringerer Valenz dotiert. Dieser Halbleiter wird als p-leitend bezeichnet.

## 2.2.4 Thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit

Die elektrischen Eigenschaften von Festkörpern werden in der Regel bei Raumtemperatur (RT) angegeben. Eine klare Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Metallen und Halbleitern ist dabei meist nicht gegeben. Die geringen Energiegaps, insbesondere dotierter Halbleiter, besitzen derart geringe Ionisierungsenergien, sodass bei RT bereits genügend thermische Anregung zur Verfügung steht, um eine Eigenleitung zu gewährleisten. Aus diesem Grund ist es besonders sinnvoll, die Resistivität eines unbekanntes Materials über große Temperaturbereiche zu studieren [54]. Temperaturen höher als die RT sind dazu recht ungeeignet, wenn es sich beispielsweise um organische Materialien handelt. Diese zersetzen sich bereits bei ca. 600 K, welches gerade einer Temperaturerhöhung um den Faktor zwei bzgl. RT entspricht. Temperaturänderungen in mehreren Größenordnungen, ohne die Zerstörung des zu messenden Materials, sind dagegen mit tiefen Temperaturen möglich. Eine temperaturabhängige Widerstandsmessung von RT bis zur Temperatur von flüssigem Helium (ca. 4,3 K) erlaubt eine Variation des Temperaturbereichs über nahezu drei Größenordnungen.

Wie eingangs erwähnt, erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit von Metallen mit abnehmender Temperatur, da die Schwingung der Atomrümpfe immer weiter eingefroren und somit die Streuung der Elektronen vermindert wird. Bei sehr tiefen Temperaturen stellt sich schließlich eine temperaturunabhängige Resistivität ein, die durch Streuung der Elektronen an Verunreinigungen und Gitterfehlern herrühren. Gleichung [2-11] spiegelt diesen Sachverhalt wieder

$$\rho(T) = \rho_R + \rho_G(T) \quad [2-11]$$

wobei  $\rho_R$  den temperaturunabhängigen Restwiderstand und  $\rho_G(T)$  den temperaturabhängigen Anteil in Folge von Gitterschwingungen darstellt. Während bei Metallen mit  $T \rightarrow 0$   $\sigma \neq 0$  ist, zeigen Halbleiter mit  $T \rightarrow 0$  das auch  $\sigma \rightarrow 0$  geht. Dies ist durch das „Einfrieren“ der zur Überwindung der Energiegaps benötigten Gitterschwingungen begründet und tritt bei dotierten, als auch undotierten Halbleitern auf. Die thermische Aktivierung des Elektronentransports in Halbleitern kann mit

$$\rho(T) \approx \rho_0 \cdot e^{\frac{E_g}{2 \cdot k \cdot T}} \quad [2-12]$$

angegeben werden und beschreibt einen Hüpfprozess der später näher erläutert wird. Die exponentielle Abhängigkeit des Widerstandes ist dabei durch die hohe Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdichtekonzentration begründet.

Neben dieser klassischen Beschreibung der thermischen Abhängigkeit des Widerstandes von Festkörpern, existieren weitere Modelle wie das Fluctuation-Induced Tunneling (FIT) nach P. Sheng [55] oder das Variable Range Hopping (VRH) nach N. F. Mott und E. A. Davis [56] für ungeordnete Systeme. Das VRH beschreibt, ähnlich der thermischen Aktivierung des Elektronentransports, einen Hüpfprozess von Elektronen zwischen lokalisierten Zuständen bei amorphen Halbleitern. Befinden sich hingegen in einer isolierenden Matrix leitfähige Pfade, welche durch kleine, isolierende Barrieren voneinander getrennt sind, dient das FIT Modell zur Beschreibung des Elektronentransfers von einem leitfähigen zum anderen leitfähigen Partikel, unter besonderer Berücksichtigung des isolierenden Gaps. Im Gegensatz zum VRH sind die Elektronen größtenteils delokalisiert und können somit, verglichen mit der atomaren Dimension, große Wegstrecken zurücklegen [55]. Darüber hinaus ist beim FIT mit  $T \rightarrow 0$   $\sigma \neq 0$ , während beim VRH mit  $T \rightarrow 0$  auch die elektrische Leitfähigkeit gegen Null geht.

Aufgrund der Relevanz der Hüpfleitung für die vorliegende Arbeit, wird diese im Folgenden näher erläutert und durch eine Literaturübersicht über die Hüpfleitung in CNT Netzwerken ergänzt.

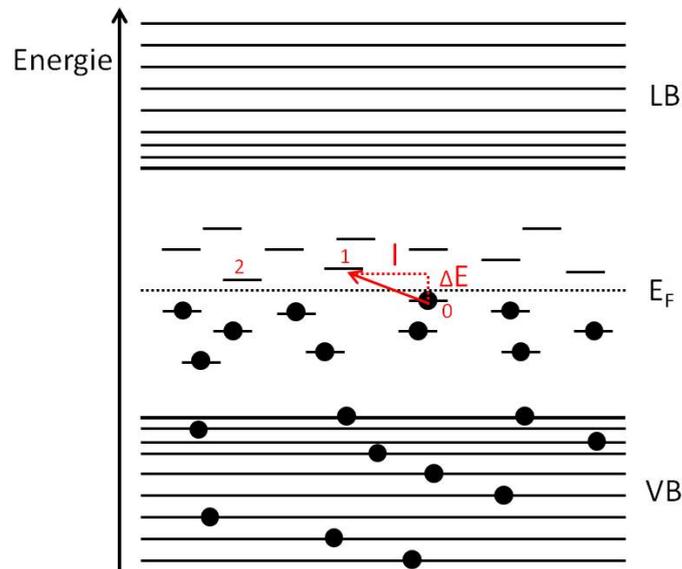
### Hüpfleitung

In Abschnitt 2.2.4 wurde bereits auf Prozesse hingewiesen, bei denen die Hüpfleitung als maßgeblicher Leitungsmechanismus dient. Im Gegensatz zum klassischen Tunneln von Elektronen, welches temperaturunabhängig ist und nur von der Ausprägung der Tunnelbarriere abhängt [57], handelt es sich beim Hüpfen von Elektronen um thermisch aktivierte Tunnelprozesse. Dabei ist ein wesentlicher Unterschied zwischen zwei Grenzfällen vorzunehmen.

Handelt es sich um Hüpfprozesse in einem Halbleiter mit wohl definiertem Energiegap und der damit verbundenen, konstant benötigten Aktivierungsenergie, so ist der in Bild 2-16 schematisch dargestellte Prozess gemeint und kann mit der bereits bekannten Gleichung [2-12] beschrieben werden. Dieser Leitungsmechanismus tritt für gewöhnlich bei hohen Temperaturen, bspw.  $> 100$  K, auf [58].

Befinden sich jedoch lokalisierte Zustände innerhalb des Energiegaps, welche sowohl örtlich als auch energetisch willkürlich um  $E_F$  verteilt sind [54], dann spricht man vom VRH nach Mott [56].  $E_F$  befindet sich dabei in etwa mittig zwischen dem Leitungs- und Valenzband. Zustände unterhalb der Fermi-Energie sind besetzt, während Zustände oberhalb  $E_F$  unbesetzt sind. Dieser Leitungsmechanismus tritt hingegen bei sehr niedri-

gen Temperaturen auf. In Bild 2-18 ist der Hüpfprozess des VRH schematisch dargestellt.



**Bild 2-18:** Schematische Darstellung eines Bändermodells zur Verdeutlichung des Hüpfprozesses im VRH (in Anlehnung an S. Roth et al. [54]).

Bei verhältnismäßig hohen Temperaturen, bspw. 100 K, stehen genügend Phononen zur Verfügung, um ein Elektron auf örtlich umliegende, leere Zustände mit einer Energiedifferenz  $\Delta E$  und räumlichen Distanz  $l_h$  anzuregen (Position 0 nach Position 1 in Bild 2-18). Nimmt die Temperatur jedoch ab, werden die Phononen weiter und weiter „eingefroren“. Die thermische Energie reicht also nicht mehr aus, um das Elektron weiterhin auf umliegende Zustände zu befördern. Deren Energiedifferenz ist nun zu groß im Vergleich mit der zur Verfügung stehenden thermischen Anregung. Das Elektron muss sich bei tiefen Temperaturen entsprechend unbesetzte Zustände suchen, welche energetisch erreichbar sind, wodurch sich die Hüpflänge vergrößert (Position 0 nach Position 2 in Bild 2-18). Aus der temperaturabhängigen Hüpflänge resultiert schließlich der Begriff Variable Range Hopping (VRH) und die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit kann mit

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{D+1}}} \quad [2-14]$$

angegeben werden.  $\sigma_0$  stellt eine Konstante,  $T$  die Temperatur dar.  $T_0$  ist ein Hopping Parameter und beschreibt die Rate der Leitfähigkeitsabnahme mit fallender Temperatur.

Die Dimensionalität der elektrischen Leitfähigkeit ist durch  $D$  gegeben. In Abhängigkeit des zu untersuchenden Systems kann mit Gleichung [2-14] also eine ein-, zwei- oder dreidimensionale elektrische Leitfähigkeit beschrieben werden. Die Feldabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften ist gegeben durch

$$\sigma(E; T) = \sigma(0; T) \cdot e^{\frac{e \cdot V \cdot l_h}{k_B \cdot T \cdot d}} \quad [2-15]$$

Dabei ist  $\sigma(0; T)$  eine Konstante,  $e$  die Elementarladung,  $V$  die Spannung,  $l_h$  die Hüpfhöhe,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur und  $d$  der Elektrodenabstand.

## Hüpfleitung in CNT Netzwerken

M. S. Fuhrer et al. [59] haben bspw. an SWNT Filmen eine dreidimensionale Hüpfleitfähigkeit feststellen können. Dazu wurden  $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0,05 \text{ mm}$  Proben aus SWNTs angefertigt, mittels Silberleitlack kontaktiert und deren thermische Abhängigkeit der Leitfähigkeit bestimmt. Bild 2-19 zeigt die logarithmische Skalierung des Widerstandes über der Temperatur, aus denen der Hopping Parameter  $T_0 = 250 \text{ K}$  abgeleitet wurde. Nach Fuhrer et al. korreliert der gefundene  $T_0$  Wert sehr gut mit dem Widerstandsminimum der SWNT Filme. Da Oberhalb  $T_0$  der Beitrag des Hüpfens temperaturunabhängig sein sollte, wird die gefundene Widerstandserhöhung auf Streuprozesse zurückgeführt.

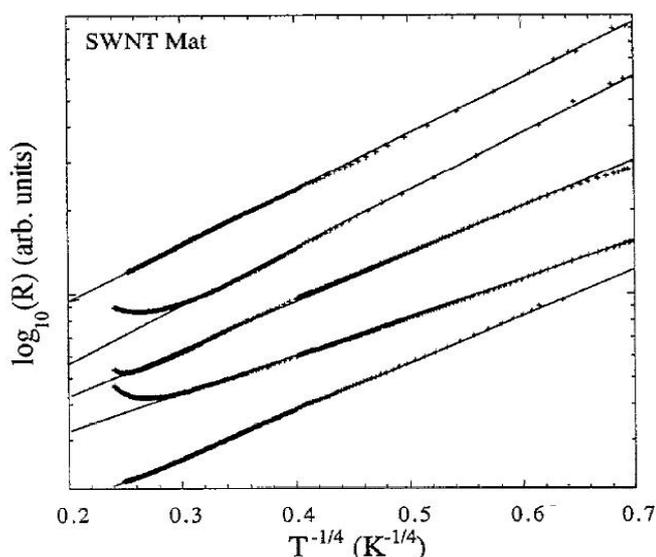


Bild 2-19: Widerstand einiger SWNT Filme als Funktion der Temperatur [59].

V. Skákalová et al. [60] haben SWNT Netzwerke unterschiedlicher Dicke studiert. Während sehr dünne Netzwerke eine Hüpfleitung nach N. F. Mott widerspiegeln (Net 1 bis Net 4 in Bild 2-20), zeigten vergleichsweise dicke Netzwerke selbiger SWNTs metallische Eigenschaften mit  $T \rightarrow 0$  aber auch im Temperaturbereich von 240 K (Bucky Paper in Bild 2-20) und eine gute Anpassung der Daten an P. Sheng's FIT Modell. Dies wird damit begründet, dass mit abnehmender Dicke des CNT Netzwerks die Ausbildung eines rein metallischen Perkolationspfades erschwert ist. Dies ist leicht verständlich, wonach statistisch der halbleitende Anteil der CNTs in einer Charge überwiegt (Kapitel 2). Berücksichtigt man darüber hinaus auch auftretende Defekte innerhalb der CNT Strukturen, so ist es einleuchtend, dass sehr dünne Filme zunächst einen Perkolationspfad ausbilden, welcher von halbleitenden CNTs dominiert wird und metallische CNTs demzufolge in sehr dünnen Filmen lediglich als Verbindungselemente zwischen diesen dienen. Eine ähnliche Argumentation wird für die Strom- / Spannungskennlinien der Netzwerke verwendet, welche in Bild 2-21 für die Temperaturen 4,3 K und 291 K dargestellt sind. Hier weist das dünnste CNT Netzwerk (Net 1) bereits bei RT eine leichte Nichtlinearität auf. Während die dickeren Netzwerke (Net 2 bis Net 4) sogar bei 4,3 K ohmsches Verhalten zeigen, verstärkt sich die Nichtlinearität für das dünnste Netzwerk stark.

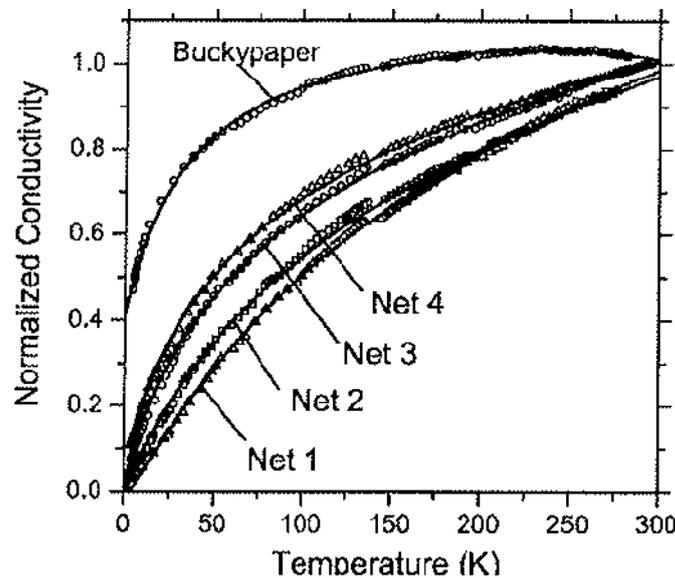
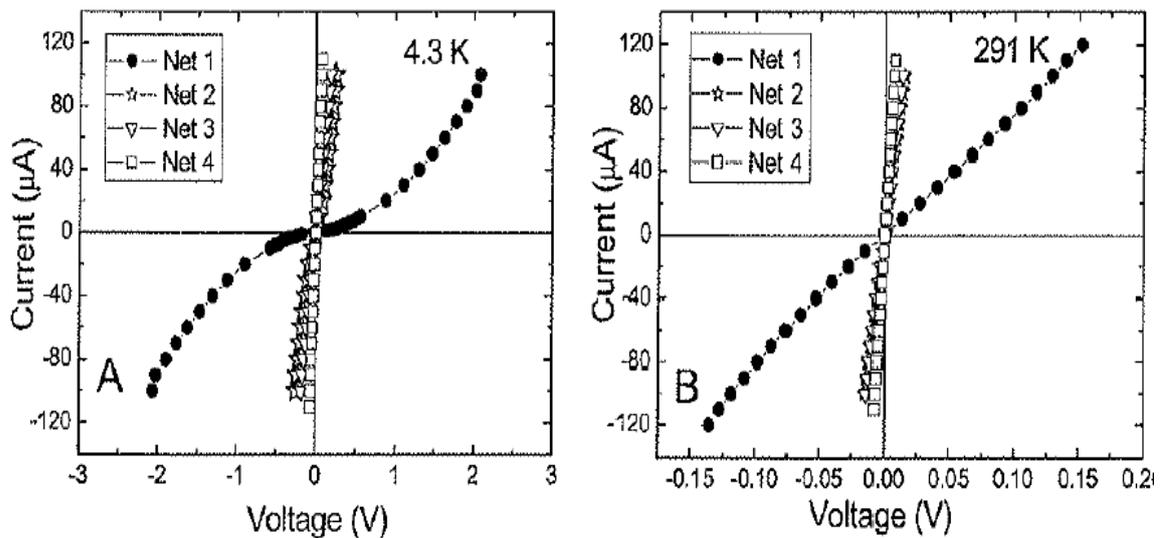


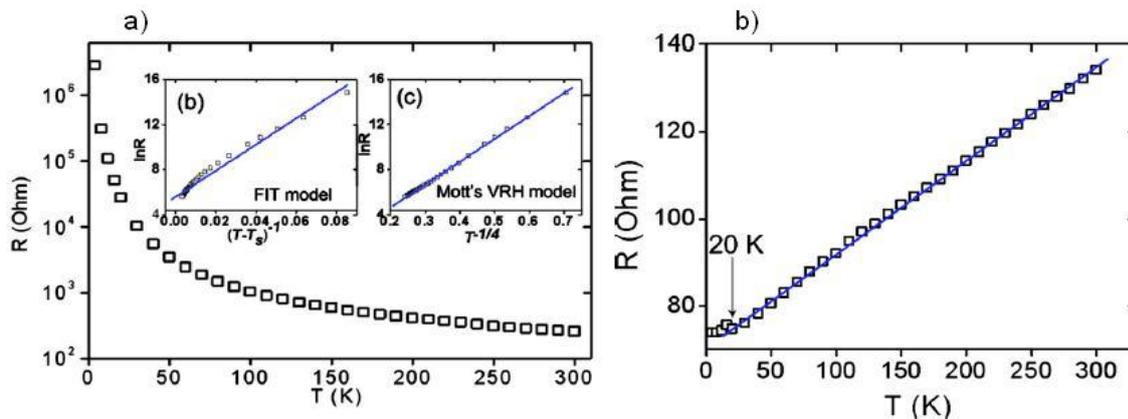
Bild 2-20: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von SWNT Netzwerken unterschiedlicher Dicke [60].



**Bild 2-21: Strom- / Spannungskennlinien der CNT Netzwerke Net 1 (dünnster Film) bis Net 4 bei 4,3 K und 291 K [60].**

Aus der Diskussion von V. Skákalová et al. wird jedoch nicht klar ersichtlich, warum die dickeren Netzwerke Net 2 bis Net 4 bei 4,3 K ohmsches Verhalten aufweisen. Es wird zwar erläutert, dass hier die metallischen Pfade quantitativ zunehmen und damit verantwortlich für die Linearität der I-V Kennlinien sind, jedoch müsste man dann vermuten, dass entsprechend der temperaturabhängige Widerstandsverlauf (Bild 2-20) im Modell nach P. Sheng mündet und nicht beim VRH. Vielmehr scheint eine Argumentation energetisch vergleichsweise sehr nahe beieinander liegender, lokalisierter Zustände treffender, bei denen die thermische Energie bei 4,3 K noch gerade ausreicht, um Elektronen auf ein höheres Niveau anzuregen. Scheinbar befindet man sich eher sehr nahe vor einem Grenzfall, bei dem metallische Pfade dominieren.

Z. J. Han und K. Ostrikov [61] haben in SWNT Netzwerken mit einem über 90 %-igen Anteil von halbleitenden CNTs zunächst eine dreidimensionale Hüpfleitfähigkeit nach N. F. Mott erhalten (Bild 2-22 a). Gemäß der zu erwartenden Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern, ist der Widerstand mit zunehmender Temperatur von 2,8 MΩ bei 4 K auf 256 Ω bei 300 K gefallen. Bemerkenswert ist jedoch die Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit dieses Netzwerkes nach einer chemischen Behandlung mit Salpetersäure (Bild 2-22 b).



**Bild 2-22:** Links: Darstellung des temperaturabhängigen Widerstandes unbehandelter SWNT Netzwerke. Ein halbleitender Charakter des Netzwerkes ist ersichtlich. Die Inlets zeigen Fits nach dem FIT nach P. Sheng und nach dem VRH nach N. F. Mott. Rechts: Temperaturabhängiges Verhalten des Widerstands nach chemischer Behandlung. Ein ausgeprägt metallischer Charakter wird ersichtlich. [61].

Z. J. Han und K. Ostrikov konnten zwei maßgebliche Unterschiede feststellen. Zunächst fiel der Widerstand bei RT von 256  $\Omega$  auf 134  $\Omega$  nach der Säurebehandlung, wobei diese Beobachtung nicht konsistent schien mit gängigen Auswirkungen von Säurebehandlung, welche normalerweise Defekte innerhalb der CNT Strukturen verursachen und dadurch den Widerstand erhöhen. Darüber hinaus fiel auf, dass der temperaturabhängige Widerstand plötzlich ein stark metallisches Verhalten aufweist mit  $\sigma \neq 0$  für  $T \rightarrow 0$  und linear zunehmendem Widerstand von 4 K bis 300 K. Dieser Umstand wird damit erklärt, dass die chemische Behandlung eine p-Dotierung erzeugt und damit eine Verschiebung von  $E_F$  hin zum Valenzband einhergeht. Eine Verschiebung von  $E_F$  um 0,3 eV bis 0,5 eV konnte bspw. mittels der Photoelektronenspektroskopie gemessen werden. Die dadurch höhere Anzahl degenerierter Ladungsträger soll schließlich zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit geführt haben. Zusätzlich soll durch die chemische Behandlung der CNT-CNT Übergangswiderstand reduziert worden sein, was zu einem deutlich erleichterten Elektronenfluss über das gesamte CNT Netzwerk hinweg führt und somit metallisches Verhalten widerspiegelt.

Neben der elektrischen Charakterisierung von rein SWNTs Netzwerken, gibt es auch wissenschaftliche Arbeiten, bei denen Komposite auf Basis von MWNTs untersucht wurden. Y. Long et al. [62] haben dazu MWNTs in Polypyrrol, welches ein leitfähiges Polymer darstellt, eingearbeitet. Die elektrischen Auswirkungen der CNTs auf das Matrixmaterial wurden anhand von temperaturabhängigen Messungen betrachtet (Bild 2-23). Durch die Variation des CNT Anteils konnten die Kurvenverläufe signifikant beeinflusst

werden, wobei deren Anpassung nach dem VRH erfolgte. Aus den daraus resultierenden  $T_0$  Werten gelang eine Ermittlung der Perkolationschwelle, über der die CNTs den hauptsächlichen Anteil des Elektronentransports bewältigen. In Bild 2-23 ist dies durch den Kurvenverlauf des mit 23,1 wt% CNT gefüllten Polypyrrols verdeutlicht. Während im ungefüllten bis hin zum 13,04 wt% CNT gefüllten Polypyrrol  $T_0$  einen fünfstelligen Wert einnimmt, liegt dieser beim 23,1 wt% gefüllten Polypyrrol bei ca.  $T_0 = 68$  K und damit vergleichbar mit anderen Ergebnissen über CNT Netzwerke. Ähnliche Arbeiten wurden von Y. Long et al. [63] auch an Kompositen aus MWNTs und Polyanilin durchgeführt.

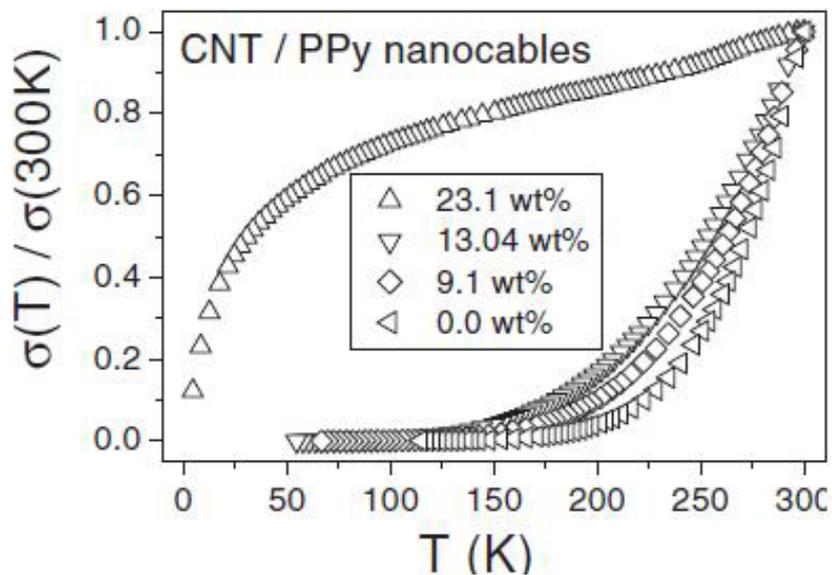


Bild 2-23: Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit von CNT/PPy Kompositen unterschiedlichen Füllgrads [62].

# Kapitel 3

## 3 Problemstellung

Die Aufgabenstellung, aus der diese Arbeit abgeleitet wurde, ist gekennzeichnet durch den Wunsch nach einem dünn-schichtigen, großflächigen Heizelement auf Ceranglas als Ersatz für bestehende Rohrheizkörper in Haushaltsanwendungen. Beispielsweise könnten mit einer großflächigen Widerstandsheizung Toaster, aber auch Backöfen und Herdplatten betrieben werden. Auf den ersten Blick stellen CNT Netzwerke ein ideales Material zur Herstellung dieser Heizelemente dar. Mit einem spezifischen Widerstand von ca.  $0,02 \Omega \text{ cm}$  (Diagramm 3-2) für MWNTs können bereits bei einer Schichtstärke von  $2 \mu\text{m}$  Oberflächenwiderstände von  $100 \Omega/\text{Sq}$  hergestellt werden (siehe Gleichung 4-3). Dieser Widerstandswert reicht bereits für eine Vielzahl von Heizanwendungen mit unterschiedlichen Geometrien aus.

Jedoch gibt es auch Probleme, die einer Lösung bedürfen. Eine davon ist bspw. die thermische Stabilität der CNTs. CNTs weisen aufgrund ihrer Krümmung bereits hohe „Spannungen“ innerhalb ihrer Bindungen auf und werden daher unter Luftsauerstoff, in Kombination mit thermischen Belastungen  $\geq 320 \text{ }^\circ\text{C}$ , oxidiert (Diagramm 5-1). Der Oxidationseffekt ist bei SWNTs aufgrund deren stärkeren Krümmung der Graphenlage erheblicher im Vergleich zu MWNTs. Darüber hinaus sind CNT Netzwerke mechanisch

nicht resistent genug. Da die CNTs lediglich über Van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken, kann man deren Netzwerke leicht mit dem Fingernagel oder anderen spitzen Gegenständen zerstören. Infolge dessen kann es zu einer signifikanten Unterbrechung der Perkulationspfade kommen und die elektrischen Eigenschaften gehen verloren.

Eine elegante Möglichkeit die genannten Herausforderungen in den Griff zu bekommen, ist die Kombination der CNTs mit Sol-Gel zu einem CNT/Sol-Gel Film. Sol-Gel Beschichtungen werden bereits gezielt als chemische Schutzschichten oder aber kratzfeste Schichten eingesetzt [64]. Ein Überblick zum Oxidationsschutz bspw. von Kohlenstofffasern mittels unterschiedlicher Schutzschichten, darunter auch aus SiO<sub>2</sub>, gibt bspw. M. E. Westwood et al. wider [65]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Sol-Gelen sind im Folgenden bzgl. CNT Verbunden und im Allgemeinen in Abschnitt 5.1 erläutert.

Wie bei den meisten Kompositstrukturen möchte man durch die Zugabe eines Füllstoffs die Funktionalität des Matrixmaterials erweitern oder optimieren. Beispielsweise werden kohlefaserverstärkte Kunststoffe (CFK) zur gewichtsspezifischen Festigkeitserhöhung in der Luft- und Raumfahrt, in Sportartikeln, der Automobilindustrie usw. erfolgreich eingesetzt und sind dadurch den meisten ein Begriff. CNTs besitzen, aufgrund ihres Aspektverhältnisses und der Vielzahl ihrer außerordentlichen physikalischen Eigenschaften, ein noch größeres Potential als Füllstoff, auch in SiO<sub>2</sub> basierten Systemen. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Matrixmaterial [66] steht dabei genauso im Vordergrund, wie dessen mechanische Optimierung [67] und elektrische Manipulation [68] [69] [70] [71]. Die wesentliche Herausforderung stellt dabei die homogene Verteilung der CNTs im Matrixmaterial dar. Aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung der CNTs untereinander ist deren Dispergierung in wässrigen oder organischen Flüssigkeiten ohne eine funktionelle Gruppe oder den Einsatz von Dispergenten kaum möglich. Wird eine chemische Modifizierung vorgenommen oder ein Hilfsmittel eingesetzt, sind noch immer nur geringe Gewichtsprozentanteile (i. d. R. < 2 wt%) an CNTs dispergierbar. Alternativ werden CNTs mit dem Pulver der Zielmatrix vermahlen und anschließend durch druckunterstützte oder drucklose Sinterprozesse verarbeitet. Dies liefert zwar deutlich höhere CNT Anteile in der Matrix, die Anwesenheit von CNT Anhäufungen kann jedoch nicht vermieden werden.

Im Folgenden wird ein Einblick in die CNT/Sol-Gel Kompositherstellung gegeben und deren elektrischen Eigenschaften diskutiert. Durch eine Gegenüberstellung dieser Daten mit den Anforderungen an diese Arbeit wird anschließend die Zielsetzung abgeleitet.

---

## Herstellungsmethoden

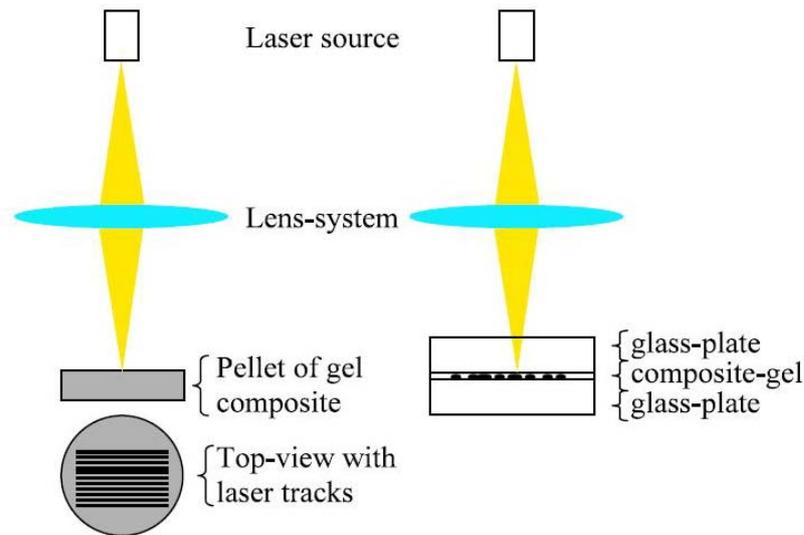
S. Guo et al. [69] verwenden das Spark Plasma Sintering (SPS) Verfahren um CNT/SiO<sub>2</sub> Kompositstrukturen herzustellen. Dazu wurde kolloidales Siliziumdioxid mit einer Partikelgröße von 7 nm mit MWNTs mit einem Durchmesser von 10 nm bis 30 nm und einer Länge 1 µm bis 10 µm vermischt. Dies geschieht für 1,5 h in einem Mahlwerk, in welchem die CNTs und das Siliziumdioxid mit 10 vol% bzgl. Wasser vertreten sind. Es folgen thermische Behandlungen zum Trocknen und Kalzinieren des Gemisches sowie das Mahlen, um ein pulverförmiges Ausgangsmaterial zur finalen Kompositherstellung zu erhalten. Durch das SPS Verfahren konnten schließlich Formkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2,5 mm hergestellt werden. Der Temperaturbereich zur Herstellung der Formkörper lag bei ca. 1300 K für < 10 min. bei einem mechanische Druck von 50 MPa und einem Atmosphärendruck von  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Die höchste elektrische Leitfähigkeit, welche erzielt werden konnte, lag bei ca. 0,65 S/cm, oder, als spezifischer Widerstand ausgedrückt, bei ca. 1,6 Ω cm.

C. Xiang et al. [70] nutzen das Verfahren von J. Ning et al. [72] zur Herstellung der elektrisch leitfähigen Komposite. Der maßgebliche Unterschied zu S. Guo et al. [69] liegt in der Vermischung der CNTs mit dem Sol-Gel Material. Während S. Guo et al. ein Mahlwerk zur Homogenisierung der CNTs mit dem in Wasser befindlichen kolloidalen Siliziumdioxid verwenden, dispergiert C. Xiang et al. die CNTs (MWNTs) in Tetraethylorthosilicat (TEOS), welches in Alkohol gelöst ist. Die Dispergierung erfolgt mittels Ultraschall. Nach der Gelbildung durch Zugabe von Ammoniakwasser wird dieses getrocknet, kalziniert und zu verarbeitbarem CNT/SiO<sub>2</sub> Pulver gemahlen. Das finale Komposit wird durch ein Heißpressverfahren in inerter Atmosphäre gewonnen. Die elektrischen Eigenschaften des Komposits sind mit ca. 1,7 Ω cm ähnlich dem von S. Guo et al. gefundenen Werten.

Ein Hochdruckverfahren bei Raumtemperatur wurde von M. Andrade u.a. [73] verfolgt. Um den Einsatz von Dispergenten zu vermeiden, wurden mit Carboxylgruppen funktionalisierte SWNTs verwendet und zunächst in destilliertem Wasser dispergiert. Anschließend wurden kleine Mengen dieser Dispersion in TEOS, mit Ethanol als Lösemittel, gegeben. Nach der Gelierung wurde das CNT/Sol-Gel Gemisch gemahlen und stand danach als Pulver für das Hochdruckverfahren zur Verfügung.

Durch T. Seeger u.a. [74] wurde ein Laser zur Sinterung des CNT/Sol-Gel Verbunds verwendet. Dazu wurden zunächst MWNTs in 5 g Wasser mit einem pH-Wert von 2

(durch gezielte Zugabe von  $\text{HNO}_3$ ) und 10 g TEOS mittels Ultraschall dispergiert. Nach dem Trocknen wurde das Kompositgel mittels Mörser und Pistill pulverisiert. Das gewonnene Pulver wurde anschließend mittels eines Lasers behandelt und das finale Komposit in Form von Pellets und als Art Beschichtung erhalten. Bild 3-1 zeigt eine schematische Zeichnung der Laserbehandlung.



**Bild 3-1: Schematische Zeichnung der Laserbehandlung von CNT/Sol-Gel (links) Pellets und (rechts) Beschichtungen zwischen zwei Glasplatten [74].**

Neben der Herstellung von Bulkmaterialien aus CNT/Sol-Gel existieren nur wenige Verfahren zur Filmherstellung. L. Berguiga et al. [75] hat erkannt, dass eine Funktionalisierung der CNTs dabei einen entscheidenden Faktor darstellt, um diese in eine Siliziumdioxidmatrix einzubringen. Die Zugabe funktionalisierter MWNTs in TEOS ergab nach einer Ultraschallbehandlung eine stabile, homogene Dispersion, wohingegen unfunktionalisierte CNTs keine homogene Dispersion ergaben und bereits nach kurzer Zeit ausgefallen sind. Die Schichtherstellung erfolgte mittels der Tauchbeschichtung, gefolgt von einer thermischen Behandlung zur Kompositfilmverdichtung. In erster Linie wurde dieses Verfahren für optische Anwendungen des Kompositfilms entwickelt. Elektrische Eigenschaften wurden nicht berücksichtigt, vermutlich wegen der geringen Mengen an CNTs, welche eindispersiert werden konnten.

## Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften der CNT/Sol-Gel Komposite variieren sehr stark. Neben den Werten von C. Xiang et al. [76] [70], mit ca.  $1000 \Omega \text{ cm}$  und  $1,7 \Omega \text{ cm}$  als niedrigsten erzielten Widerstand, finden sich ebenfalls Werte von ca.  $1,6 \Omega \text{ cm}$ , erzielt von S. Guo et al. [69]. Je nach Herstellungsverfahren und CNTs können die Werte also um bis zu drei Größenordnungen variieren. Eine Feststellung, dass SWNTs in Sol-Gel Kompositen bessere Werte liefern, kann nicht gemacht werden. Diagramm 3-1 zeigt den typischen Verlauf einer Perkolationskurve für CNTs Komposite, in diesem Fall für CNT/Sol-Gel Verbundkörper [76].

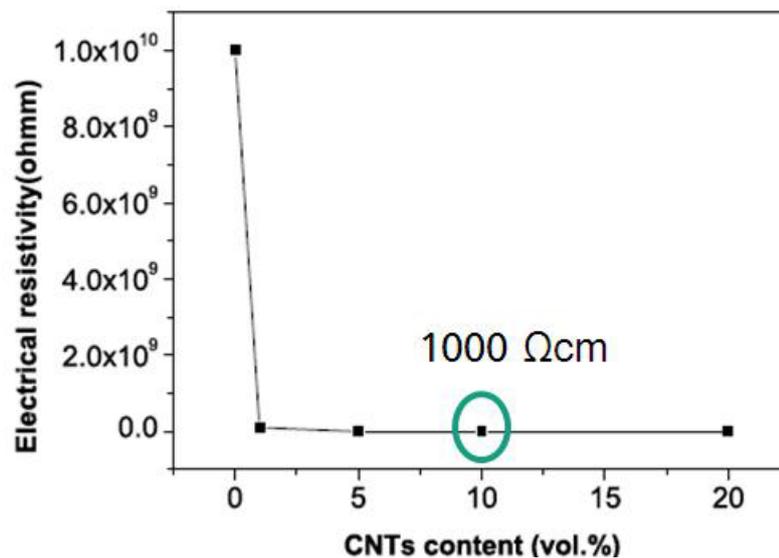
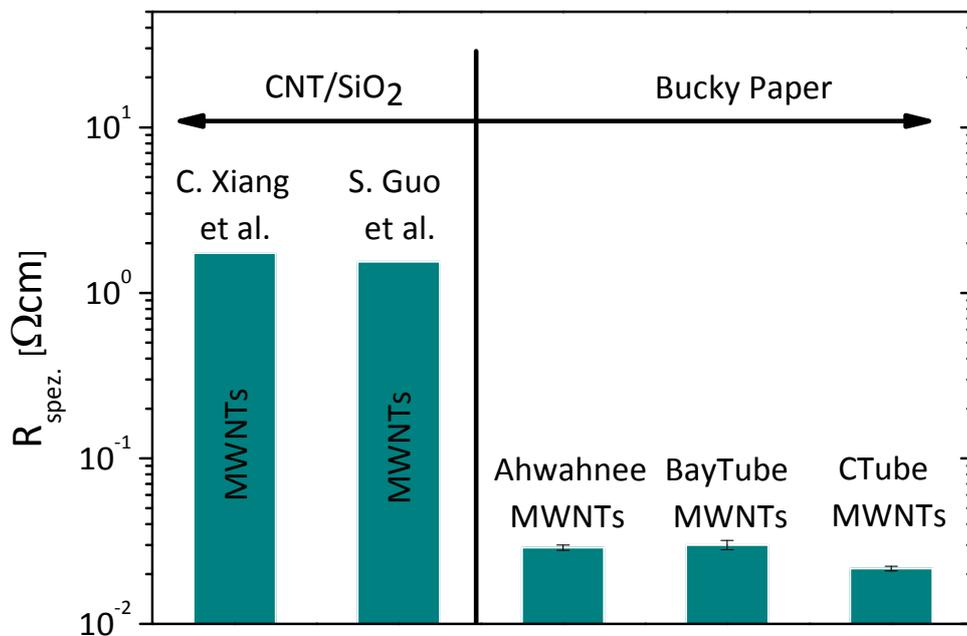


Diagramm 3-1: Elektrische Eigenschaften von CNT/SiO<sub>2</sub> Kompositen in Abhängigkeit des CNT Anteils [76].

Es wird ersichtlich, dass bereits geringe Mengen an CNTs die elektrische Leitfähigkeit des ursprünglich isolierenden Matrixmaterials schlagartig um mehrere Größenordnungen erhöht. Ab einem gewissen Schwellwert an CNT Zusatz ändern sich die elektrischen Eigenschaften nicht mehr. Dies hat weniger mit der Tatsache zu tun, dass die elektrische Leitfähigkeit eines reinen CNT Netzwerks als Grenzwert erreicht wurde (Diagramm 3-2). Vielmehr kommt es aufgrund des erhöhten CNT Anteils zu Rissbildungen innerhalb des Verbundmaterials, welche die elektrischen Eigenschaften nicht weiter verbessern lassen.

J. Wang et al. [77] haben darüber hinaus an CNT/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kompositen festgestellt, dass die Verbunddicke mit zunehmendem CNT Anteil abnimmt. Die CNTs scheinen den Verdichtungsprozess während der thermischen Behandlung zu stören, sodass es bei hohen CNT Anteilen zu einer signifikanten Ausbildung von Poren kommt. Es wird angeregt, dass dadurch ab einem bestimmten Schwellwert an CNTs eine weitere Verbesserung der elektrischen Eigenschaften nicht möglich ist. Dies könnte für CNT/Sol-Gel Komposite ähnlich sein. In Diagramm 3-2 ist eine Auswahl der besten elektrischen Eigenschaften von CNT/Sol-Gel Kompositen wiedergegeben, welche in der Literatur beschrieben wurden. Darüber hinaus wurden diese Werte mit typischen elektrischen Eigenschaften reiner CNT Netzwerke in Form von eigens hergestellten Bucky Papers verglichen.



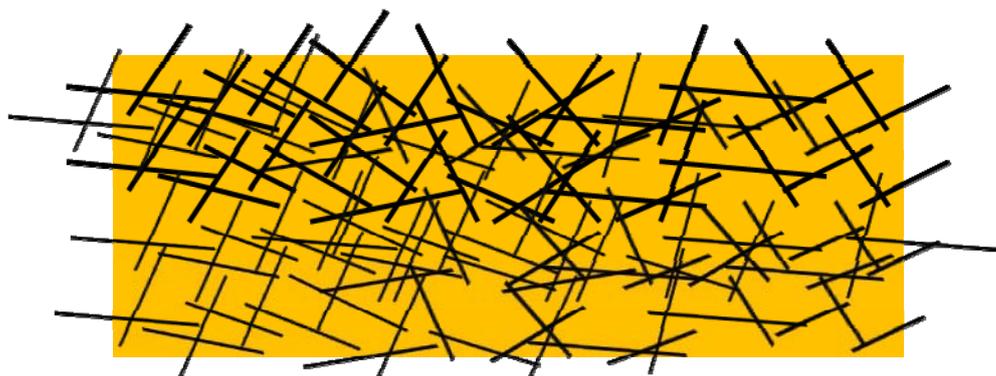
**Diagramm 3-2: Spezifische elektrische Eigenschaften von CNT/Sol-Gel Kompositen im Vergleich zu reinen CNT Netzwerken. Bucky Paper weisen einen um zwei Größenordnungen besseren elektrischen Widerstand auf und stellen daher den Benchmark für CNT/Sol-Gel Komposite dar.**

Es wird ersichtlich, dass die elektrischen Eigenschaften der Komposite um zwei Größenordnungen schlechter sind, als deren Sol-Gel freien Äquivalente, deren spezifischer Widerstand für die aufgeführten Materialien von Ahwahnee, BayTube und CTube um 0,02  $\Omega\text{cm}$  stagnieren. Der Benchmark wird also weiterhin durch reine CNT Netzwerke definiert und verdeutlicht, dass die derzeitigen Herstellungsverfahren der Kompositstruk-

turen das Potential der CNTs nicht vollständig ausschöpfen. Neben den bereits genannten Gründen scheint eine ungenügend homogene Verteilung der CNTs innerhalb der Matrix, aber auch die Qualität und Quantität von CNT-CNT Übergängen, welche durch Einlagerungen, insbesondere des Matrixmaterials, signifikant gestört werden, eine entscheidende Rolle zu spielen.

## Abgeleitete Ziele für diese Arbeit

Weder die derzeit existierenden Herstellungsmethoden noch die elektrischen Eigenschaften von CNT/Sol-Gel Kompositen sind in der Lage, die bereits diskutierten Problemstellungen zu lösen. Während die Herstellungsprozesse keine Versiegelung der CNTs vor Luftsauerstoff fokussieren (Bild 3-2) und hauptsächlich auf Bulkmaterialien ausgelegt sind, liegen darüber hinaus deren elektrischen Eigenschaften mit einem Widerstand von ca.  $2 \Omega \text{ cm}$  um zwei Größenordnungen höher im Vergleich zu rein CNT Strukturen. CNT/Sol-Gel Filme wurden aufgrund ihrer erschwerten Herstellungsmöglichkeit bisher kaum studiert. Angaben zu deren Haftungseigenschaften auf Glasoberflächen werden nicht gemacht. Innerhalb dieser Arbeit wurde daher zunächst darauf Wert gelegt, eine Probenpräparationsmethode für CNT/Sol-Gel Filme zu entwickeln, welche die elektrischen Eigenschaften von CNT Netzwerken vollständig ausschöpft, gute Haftungseigenschaften auf Ceranglas aufweist und darüber hinaus das Potential zur Versiegelung der CNTs vor Luftsauerstoff bietet.



**Bild 3-2:** Schematische Darstellung eines konventionellen CNT/Sol-Gel Komposits. Derzeitige Herstellungsmethoden erlauben keine vollständige Versiegelung der CNTs. Herausragende Strukturen können als Oxidationspfade für innenliegende CNTs dienen, sodass bei höheren Temperaturen keine Dauerstabilität gegeben ist.

In Abschnitt 5.1 kann als Lösung eine bisher für CNT Netzwerke erstmals verfolgte penetrationsbasierte Herstellung der Kompositfilme präsentiert werden. Diese Methode erzielt, neben exzellenten elektrischen, auch sehr gute Haftungseigenschaften auf Cerglas, kombiniert mit einer variablen Versiegelungsstärke des CNT Netzwerks. Gleichzeitig erlaubt die Präparationsmethode erstmalig ein grundlegendes Studium über den Einfluss des Sol-Gels auf die elektrische Leitfähigkeit von CNT Netzwerken.

Das Hauptziel dieser Arbeit stellt entsprechend die erstmalige, wissenschaftliche Untersuchung der Auswirkungen eines Sol-Gels auf CNT Netzwerke dar. Neben der notwendigen Erläuterung der penetrationsbasierten CNT/Sol-Gel Filmherstellung werden in dessen Anschluss die elektrischen Eigenschaften systematisch, unter Berücksichtigung variierender thermischer Behandlungen, untersucht. Da die Methode es erlaubt Sol-Gel freie Äquivalente denselben thermischen Behandlungen zu unterziehen, können erstmalig Rückschlüsse auf die Auswirkungen des Sol-Gels auf das Netzwerk diskutiert werden. Durch die Anpassung temperaturabhängiger Leitfähigkeitswerte an theoretische Modelle sollen die Leitungsmechanismen aufgeklärt werden. Daraus gewonnene charakteristische Kennwerte dienen letztendlich zur erstmaligen Aufstellung einer Hypothese bzgl. des Einflusses des Sol-Gels auf das CNT Netzwerk.

Die Systematik der Arbeit ergibt sich wie folgt:

1. Detaillierte Darlegung der CNT/Sol-Gel Filmpräparationsmethode unter Berücksichtigung variierender Prozessparameter. Morphologische Untersuchungen dienen, neben den ermittelten Haftungseigenschaften und EDX-Analysen, als Nachweis der vollständigen Sol-Gel Penetration des CNT Netzwerks. Die Freiheit von Rissen, welche die Leitfähigkeit des Kompositfilms signifikant stören würden, konnte mikroskopisch nachgewiesen werden.
2. Elektrische Charakterisierung der Kompositfilme nach variierender thermischer Behandlung im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten (Messergebnisse bei Raumtemperatur). Untersuchungen der Schichtstärke erlaubten dabei den Vergleich der spezifischen Widerstände mit den Oberflächenwiderständen.

3. Temperaturabhängige, elektrische Charakterisierung der Komposite und der Referenzen von 4,3 K bis 300 K. Dadurch konnte der Leitfähigkeitstyp und die Auswirkungen des Sol-Gels über große Temperaturbereiche verglichen werden.
  
4. Anpassung der experimentellen Daten an theoretische Modelle zur Aufklärung des Leitungsmechanismus der Komposite und der Referenzen. Anhand von spezifischen Kennwerten konnte eine Hypothese bezüglich der Auswirkung des Sol-Gel auf das CNT Netzwerk aufgestellt werden.

# Kapitel 4

## 4 Charakterisierung

Die im Folgenden behandelten Charakterisierungsmethoden wurden sowohl für die systematische Probenpräparation als auch für die Analyse der elektrischen Leitfähigkeit und des zugrundeliegenden Leitungsmechanismus angewandt. Neben der Benennung der zur Anwendung kommenden Gerätschaften, wird in den einzelnen Abschnitten darüber hinaus deren Notwendigkeit erläutert.

### 4.1 Materialeigenschaften

#### 4.1.1 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

- TG 209 F1 Iris; Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb

Thermogravimetrische Analysen dienen zur Bestimmung der Masseänderung einer Substanz in Abhängigkeit des verwendeten Gases und der Temperatur. Dabei können in der Regel unterschiedliche Durchflussraten der Gase sowie unterschiedliche Heizraten berücksichtigt werden. Je nach Fragestellung, können inerte Gase wie Stickstoff, Argon oder Helium, aber auch Reaktionsgase wie Sauerstoff, Anwendung finden. An-

hand der gewonnenen Thermogramme können Aussagen zu Zersetzungstemperaturen und Zersetzungsmechanismen erfolgen.

Die in Kapitel 5 beschriebene Probenpräparation ist im Zuge des Ausbrands des Dispergenten und der Sinterung des CNT/Sol-Gel Verbunds auf thermische Prozesse angewiesen. Die thermogravimetrische Analyse aller verwendeten Substanzen unter Normluft und Argon gibt dabei Aufschluß über die Prozessierungsmöglichkeiten innerhalb der Prozesskette der Probenpräparation. Für die TGA-Messungen wurden Keramiktiegel aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet. Eine Heizrate von 10 K/min. und ein Gasfluss von 20 ml/min. wurde zur Analyse der Substanzen angewendet. Die maximale Analysetemperatur lag für den Dispergenten und die CNTs bei 900 °C, für das Sol-Gel bei 800 °C.

#### 4.1.2 Schliffpräparation

- TegraPol; Struers GmbH, Willich

Die Schliffpräparation ist eine Disziplin der Metallkunde und wird meist als Metallografie bezeichnet. Der dabei hergestellte Anschliff wird zur mikroskopischen Beschreibung des Gefüges eines Metalls herangezogen. Dabei kann der zu präparierende Gegenstand zur besseren Handhabung eingebettet werden. Die wesentlichen Präparationsschritte sind dabei das mehrstufige Schleifen sowie das abschließende Polieren.

Bei den in dieser Arbeit hergestellten Kompositfilmen spielt das Gefüge im Sinne der Metallografie keine Rolle. Die hergestellten Querschliffe dienen ausschließlich der mikroskopischen Visualisierung von Schichtgrenzen und damit der Schichtdickenanalyse sowie zum Nachweis von CNT Strukturen innerhalb des Schichtverbunds (Bild 4-2). Für den hier angewendeten manuellen, mehrstufigen Schleif- und Polierprozess diente folgende Präparationsabfolge:

- Diamantscheibe
- 800 SiC Papier
- 1200 SiC Papier
- 4000 SiC Papier
- Polieren

Der Querschnitt der zu präparierenden Probe wurde innerhalb jeder Stufe wechselnd senkrecht sowie parallel zur Schicht geschliffen (Bild 4-2). Dies ermöglichte eine visuelle

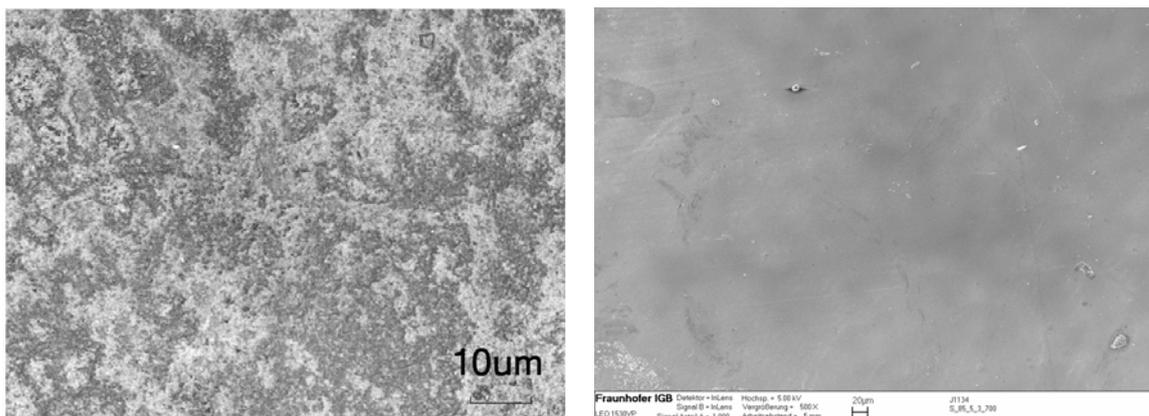
Beurteilung der Beseitigung von Kratzern der vorigen Stufen. Für die Schleifphase kam destilliertes Wasser als Kühlschmierung zum Einsatz. Als Poliermittel wurde eine Diamantsuspension verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit der Scheiben betrug 150 U/min.

#### 4.1.3 Licht-/Laser-/Rasterelektronenmikroskopie

- Digital Mikroskop VHX-600; KEYENCE CORPORATION, Osaka, Japan
- Laser Scan Mikroskop VK-9710/VK-9700; KEYENCE CORPORATION, Osaka, Japan
- Rasterelektronenmikroskop LEO 1530VP; Leo Elektronenmikroskopie, Oberkochen

Die Mikroskopie wird im Zuge der Evaluierung unterschiedlicher Fragestellungen angewendet. Zur Beurteilung der Haftungseigenschaften nach dem Gitterschnittverfahren (Abschnitt 4.1.4) reicht ein Lichtmikroskop mit geringer Vergrößerung bereits aus.

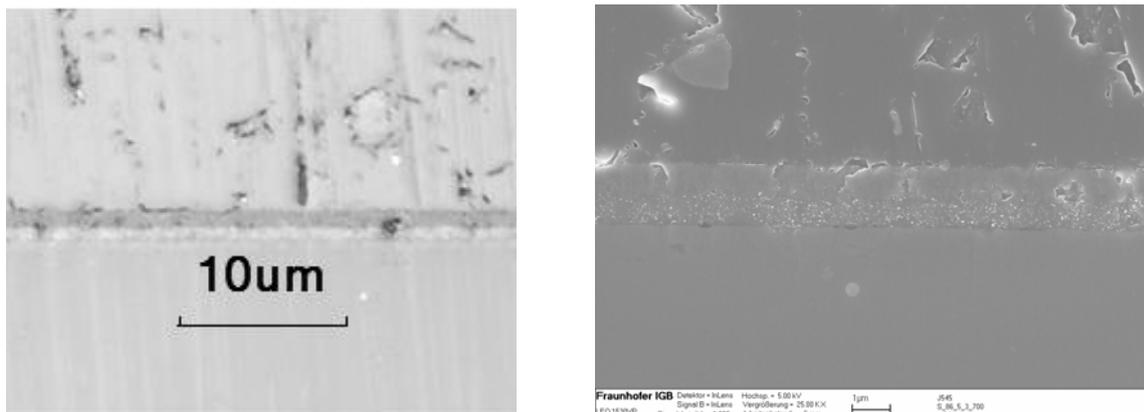
Die Detektion von Rissstrukturen innerhalb der Schichtoberfläche (Bild 4-1) sowie die Analyse der Schichtzusammensetzung und -abgrenzung im Querschnitt (Bild 4-2) wurden mittels eines Laser Scanning Mikroskops (LSM) sowie eines Rasterelektronenmikroskops (REM) durchgeführt.



**Bild 4-1: Lasermikroskopische Aufnahme (links) des Oberfläche des Kompositfilms, thermisch behandelt bei 700 °C in Argonatmosphäre. (rechts) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme selbiger Probe. Es sind keine Rissstrukturen zu erkennen.**

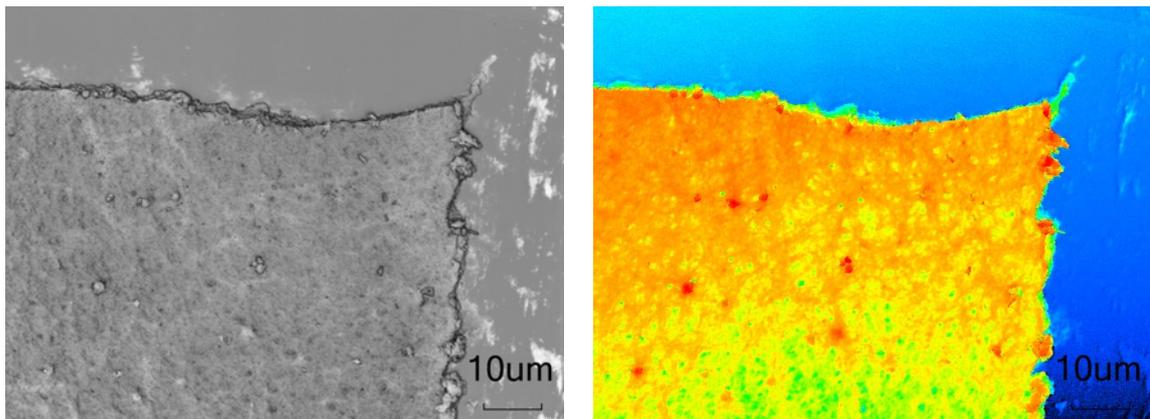
Bild 4-1 zeigt charakteristische LSM sowie REM Aufnahmen der Oberflächenstruktur der Kompositfilme. Es sind keine Risse festzustellen, die sich negativ auf die zu messenden elektrischen Eigenschaften auswirken könnten. Das LSM wurde maßgeblich zur Rissdetektion herangezogen und bei mindestens drei Proben eines Prozessschrittes großflächig angewendet. Eine Verifizierung erfolgte durch REM Aufnahmen bei denen jeweils eine Probe jeden Prozessschritts herangezogen wurde.

Das LSM wurde desweiteren zu einer statistischen Analyse der Kompositfilmstärke in Abhängigkeit der Prozessierung verwendet. Dabei wurden pro Prozessschritt mindestens sechs Messpunkte mit jeweils 20 Messstellen statistisch ausgewertet. REM Aufnahmen an jeweils drei Messpunkten wurden zur Verifizierung herangezogen. Diese Daten dienen insbesondere zur Berechnung der spezifischen elektrischen Materialeigenschaften. Bild 4-2 zeigt derartige Aufnahmen. Es wird deutlich, dass auch mit dem LSM unterschiedliche Schichtbereiche klar voneinander unterscheidbar sind.

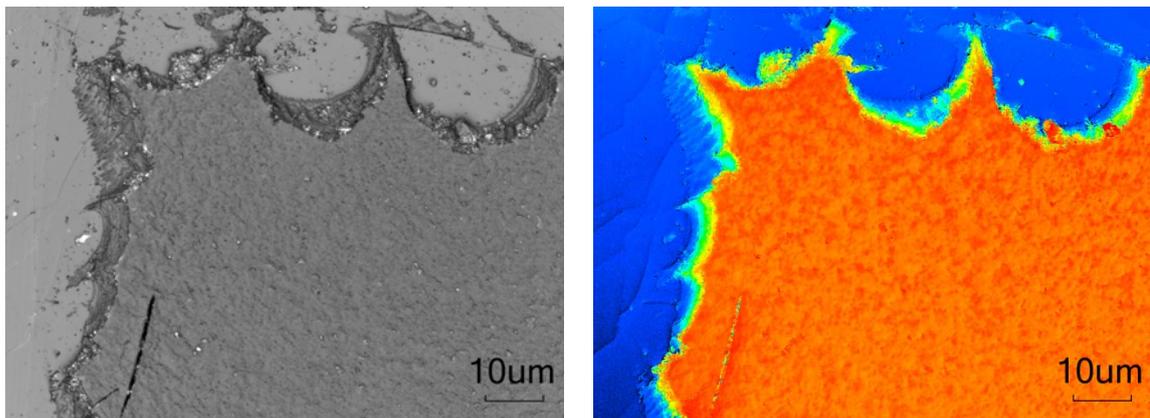


**Bild 4-2: Lasermikroskopische Aufnahme (links) des Querschnitts des Kompositfilms, thermisch behandelt bei 700 °C in Argonatmosphäre. Die Schichtbereiche sind deutlich zu unterscheiden. (rechts) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme selbiger Probe.**

Querschnittsbetrachtungen Sol-Gel freier Äquivalente als auch rein Sol-Gel Referenzschichten wurden gleichermaßen untersucht. Da hier keine Unterscheidung zwischen zwei Schichtbereichen stattfindet, konnten diese durch das Abscannen einer präparierten Kante in Z-Richtung verifiziert werden (Bild 4-3; Bild 4-4). Laut Herstellerangaben bietet das LSM hierbei die Möglichkeit einer 10 nm Abrasterung mit einer Auflösung von 1 nm, was für die in dieser Arbeit vorhandenen Schichtstärken von > 600 nm bzgl. einer statistischen Analyse ausreicht.



**Bild 4-3: (Links) LSM Aufnahme einer CNT Beschichtung mit scharfer Kante zum Substrat. (Rechts) Selbe Aufnahme mit Falschfarben zur Dickenbestimmung.**



**Bild 4-4: (Links) LSM Aufnahme einer Sol-Gel Beschichtung mit scharfer Kante zum Substrat. (Rechts) Selbe Aufnahme mit Falschfarben zur Dickenbestimmung.**

#### 4.1.4 Gitterschnittverfahren

Die Gitterschnittprüfung wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 2409 mit einem laborüblichen Skalpell als Einschneidengerät durchgeführt. Eine weitere Abweichung ergab sich durch die Geometrie der Probenplatten. Aufgrund deren Dimension (15 mm \* 25 mm) war lediglich ein Test pro Platte durchführbar. Die Kennwerte wurden über drei separate Probenplatten eines Prozessschritts ermittelt. Die Einstufung der Prüfergebnisse erfolgte gemäß folgender, in der Norm wiedergegebener Darstellung:

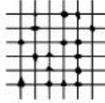
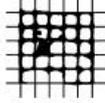
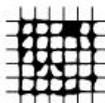
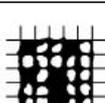
Gitterschnitt-Kennwert	Beschreibung	Aussehen der Oberfläche im Bereich des Gitterschnittes, an der Abplatzung aufgetreten ist (Beispiel für sechs parallele Schnitte)
0	Die Schnittländer sind vollkommen glatt; keines der Quadrate des Gitters ist abgeplatzt.	—
1	An den Schnittpunkten der Gitterlinien sind kleine Splitter der Beschichtung abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche nicht größer als 5 % der Gitterschnittfläche.	
2	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer und/oder an den Schnittpunkten der Gitterlinien abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 5 %, aber nicht größer als 15 % der Gitterschnittfläche.	
3	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer teilweise oder ganz in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind teilweise oder ganz abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 15 %, aber nicht größer als 35 % der Gitterschnittfläche.	
4	Die Beschichtung ist längs der Schnittländer in breiten Streifen abgeplatzt, und/oder einige Quadrate sind ganz oder teilweise abgeplatzt. Abgeplatzte Fläche größer als 35 %, aber nicht größer als 65 % der Gitterschnittfläche.	
5	Jedes Abplatzen, das nicht mehr als Gitterschnitt-Kennwert 4 eingestuft werden kann.	—

Bild 4-5: Tabelle zur Einstufung der Prüfergebnisse nach DIN EN ISO 2409.

Zum Vergleich mit Bild 4-5 wurden mikroskopische Aufnahmen des Gitterschnitts der hergestellten Proben angefertigt. Eine Gegenüberstellung wurde zur Einstufung des Gitterschnittkennwertes durchgeführt.

## 4.2 Elektrische Eigenschaften

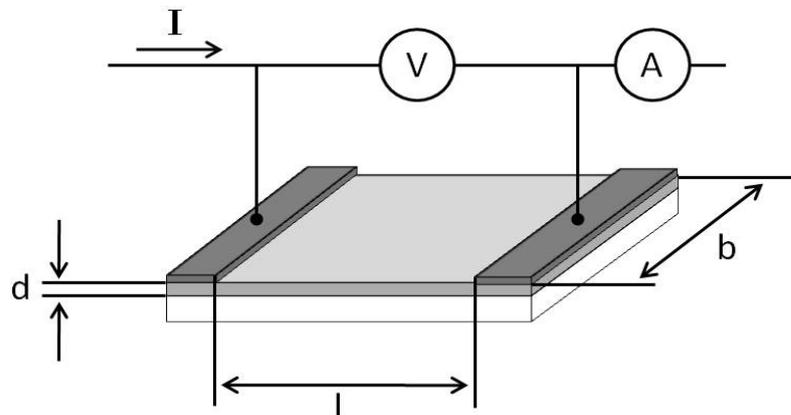
In dieser Arbeit werden dichte CNT Netzwerke als Schichtmaterial betrachtet. Daher scheint es sinnvoll, auf geeignete Charakterisierungsmethoden dünner Schichten einzugehen. Das Vorgehen zur Bestimmung der temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften sowie der Strom- / Spannungscharakteristik dient zur Klassifizierung des Materials. Diese experimentellen Ergebnisse können anschließend zur Aufklärung des Leitungsmechanismus anhand theoretischer Modelle beschrieben werden. Somit wird es möglich die Auswirkungen der einzelnen, in Kapitel 5 beschriebenen Prozessschritte hinsichtlich Sol-Gel behandelten sowie äquivalent prozessierter Sol-Gel freien Schichten zu beurteilen.

### 4.2.1 Elektrische Widerstand dünner Schichten

- Agilent 34420A; Agilent Technology, Inc., Santa Clara, USA

Für die Messung des elektrischen Widerstands dünner Schichten sind insbesondere die Zwei-Leiter-Methode, Vier-Leiter-Methode sowie die Vier-Punkt-Methode geeignet. Die wesentlichen Unterschiede ergeben sich durch die Berücksichtigung unter Umständen auftretender Kontaktwiderstände der letzten beiden genannten Verfahren.

In Bild 4-6 ist eine schematische Zeichnung der Zwei-Leiter-Methode dargestellt. Durch die Einspeisung eines bekannten, konstanten Stroms fällt zwischen den Elektroden eine zu messende Spannung ab.



**Bild 4-6:** Schematische Darstellung der Zwei-Leiter-Methode zur Messung von Schichtwiderständen.

Der Widerstand kann dann gemäß

$$U = R \cdot I \quad [4-1]$$

wobei der spezifische Widerstand mit

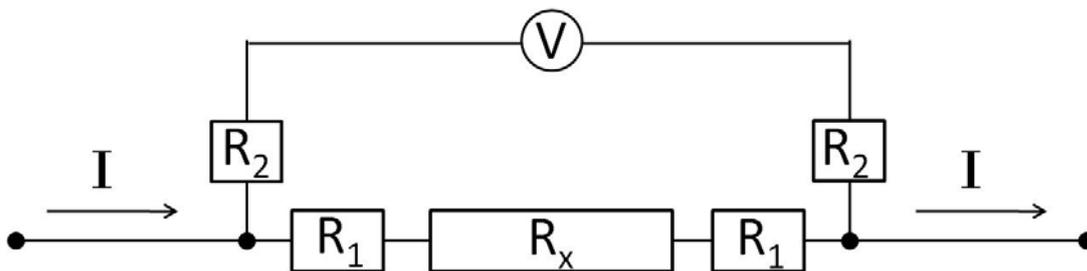
$$\rho = R \frac{d \cdot b}{l} \quad [4-2]$$

berechnet werden kann. Dabei sind  $U$  = Spannung,  $R$  = Widerstand,  $I$  = Strom,  $\rho$  = spezifischer Widerstand,  $d$  = Dicke der zu messenden Schicht,  $b$  = Breite der Elektrode sowie  $l$  = Abstand zwischen den Elektroden. Für den Fall, dass  $l=b$  ist, kann der gemessene

ne Widerstandwert als Flächenwiderstand  $R_{\square}$  bezeichnet werden. Die Gleichung zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes vereinfacht sich dann zu

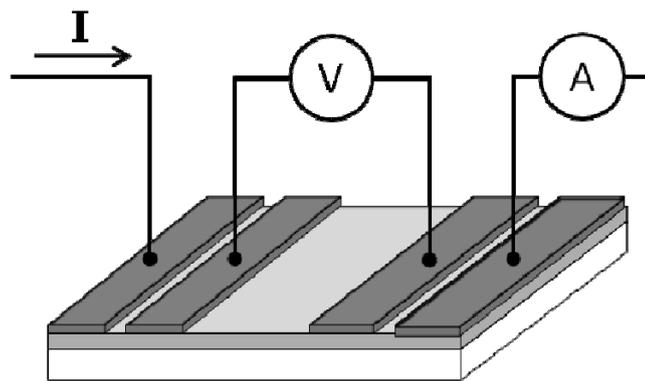
$$\rho = R_{\square} \cdot d \quad [4-3]$$

In Bild 4-7 ist das Prinzip der Zwei-Leiter-Methode als Schaltbild dargestellt.  $R_x$  stellt den Widerstand der zu messenden Schicht dar. Die beiden Widerstände  $R_1$  können als Kontaktwiderstände bezeichnet werden und fließen mit in den Gesamtwiderstandswert  $R_{\square}$  ein. Die Kontaktwiderstände sind zu berücksichtigen, wenn der elektrische Übergang der aufgetragenen Elektroden zum Schichtmaterial einen verhältnismäßig großen Widerstand darstellt.  $R_2$  hingegen gibt den Innenwiderstand des Spannungsmessgerätes zuzüglich der Messleitungen an. Dieser muss sehr groß im Vergleich zum messenden Schichtmaterial gewählt werden. Dies garantiert dann einen vernachlässigbaren Stromfluss über das Spannungsmessgerät, sodass nahezu der gesamte Strom über das Schichtmaterial fließen kann.



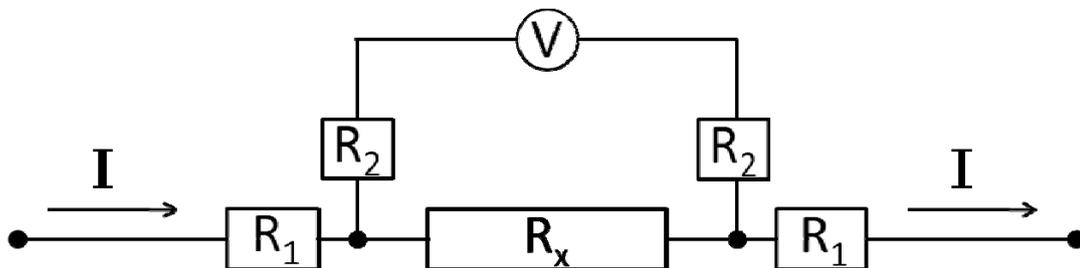
**Bild 4-7: Schaltbild der Zwei-Leiter-Methode zur Messung von Schichtwiderständen.**

Zur Berücksichtigung der Kontaktwiderstände wird die Vier-Leiter- bzw. Vier-Punkt-Methode angewendet. Diese Methoden kommen dann zum Einsatz, wenn kleine Schichtwiderstände gemessen werden sollen und verhältnismäßig große Kontaktwiderstände erwartet werden. Die mathematische Vorgehensweise zur Bestimmung der elektrischen Kennwerte durch die Vier-Leiter-Methode ist identisch mit dem der Zwei-Leiter-Methode. Einen entscheidenden Unterschied gibt es jedoch in der Elektrodengestaltung (Bild 4-8) und dem damit verbundenen Messprinzip (Bild 4-9). Durch vier parallele Elektroden ist es möglich, über die beiden äußeren einen bekannten Strom einzuspeisen. Die beiden inneren Elektroden greifen die dadurch erzeugte Spannung direkt an der Schicht ab, ohne den Spannungsabfall an den Übergangswiderständen der äußeren Elektroden berücksichtigen zu müssen.



**Bild 4-8: Schematische Darstellung der Vier-Leiter-Methode zur Messung von Schichtwiderständen.**

Die Unterschiede zur Zwei-Leiter-Methode sind in Bild 4-9 in einem Schaltbild verdeutlicht. Die Widerstände  $R_1$  bilden auch hier die Übergangswiderstände vom Elektrodenmaterial zum Schichtmaterial, fließen aber aufgrund der Messanordnung nicht in den Schichtwiderstand mit ein.  $R_2$  stellt auch hier einen unendlich großen Widerstand dar, sodass der Strom vollständig über das Schichtmaterial fließt.



**Bild 4-9: Schaltbild der Vier-Leiter-Methode zur Messung von Schichtwiderständen.**

Wenn auch die Vier-Punkt-Methode (Bild 4-10) das gleiche Prinzip nutzt wie die Vier-Leiter-Methode, so sind zumindest die mathematischen Grundlagen zu unterscheiden. Um die Potentiale an den Messspitzen 2 und 3 ermitteln zu können muss zunächst das radialsymmetrische elektrische Feld mit

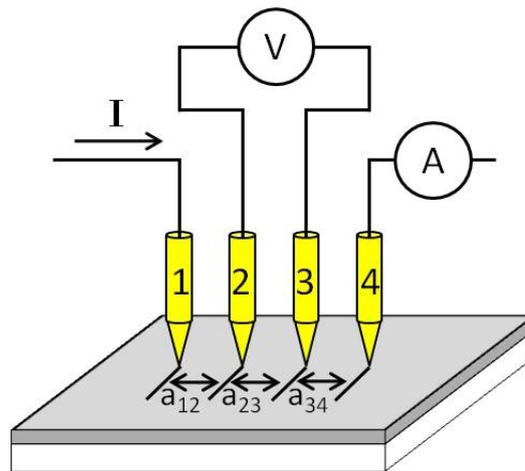


Bild 4-10: Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Methode zur Messung von Schichtwiderständen.

$$E = \rho \cdot j \quad [4-4]$$

$$= \rho \cdot \frac{I_0}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot d} \quad [4-5]$$

gemäß

$$U_{23} = \int_s^{2s} \vec{E} \cdot d\vec{r} \quad [4-6]$$

für beide resultierenden Felder, induziert durch  $I_0$ , berechnet werden. Daraus folgt

$$U_{23} = 2 \cdot \rho \cdot \int_s^{2s} \frac{I_0}{2 \cdot \pi \cdot d \cdot r} \cdot dr \quad [4-7]$$

$$= 2 \cdot \rho \cdot \frac{I_0}{2 \cdot \pi \cdot d} \cdot \ln 2 \quad [4-8]$$

$$= \frac{\rho \cdot I_0}{\pi \cdot d} \cdot \ln 2 \quad [4-9]$$

Durch eine geschickte Umformung erhält man den spezifischen Widerstand

$$\rho = \frac{U_{23}}{I_0} \cdot \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \quad [4-10]$$

wobei in Analogie zu Gleichung [4-3]

$$R_{\blacksquare} = \frac{U_{23}}{I_0} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad [4-11]$$

den Flächenwiderstand darstellt.

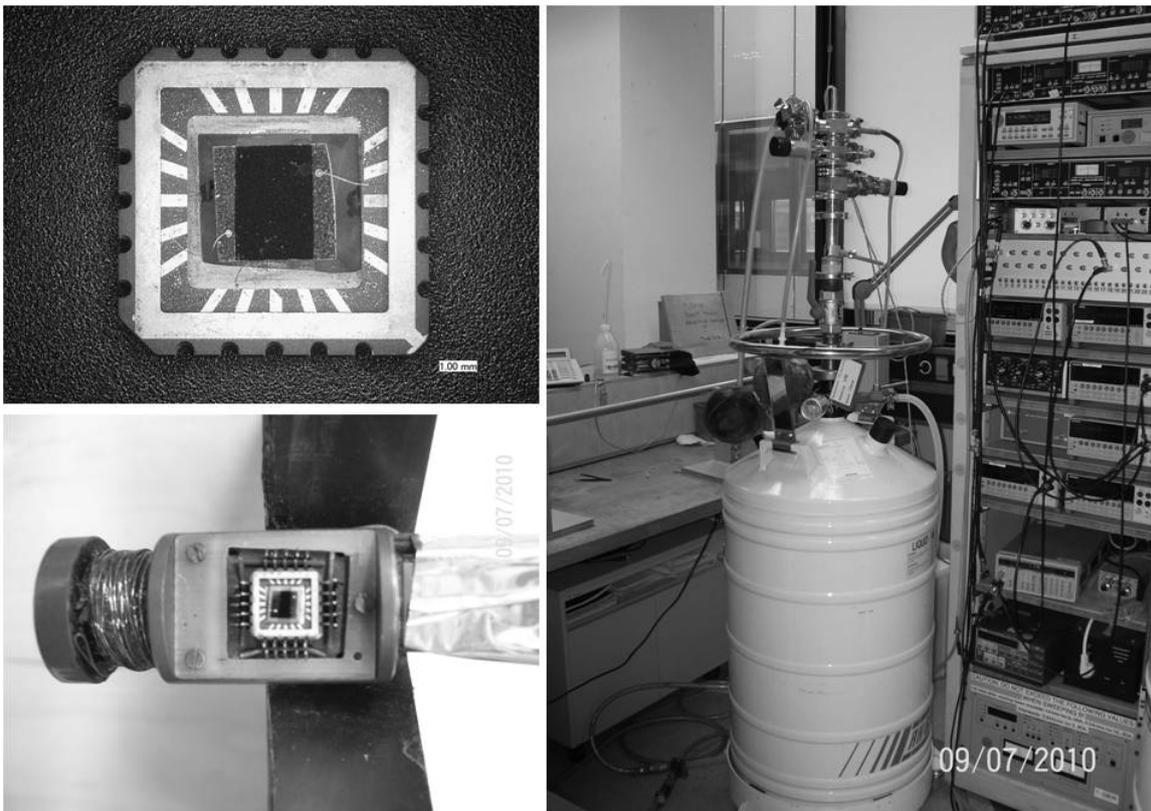
Zur Erstellung dieser Arbeit kamen für Raumtemperaturmessungen alle vorgestellten Messmethoden zum Einsatz. Sol-Gel freie CNT Beschichtungen wurden mittels der Vier-Punkt-Methode charakterisiert. Aufgrund des vernachlässigbaren Übergangswiderstands durch die Verwendung eines gut benetzenden Silberleitlacks, konnte ebenso die Zwei-Leiter-Methode eingesetzt werden. Sol-Gel behaftete CNT Netzwerke wurden aufgrund ihrer isolierenden Deckschicht ausschließlich mittels der Zwei-Leiter-Methode charakterisiert. Dazu wurden die Kanten der Proben schräg angeschliffen und mit Silberleitlack kontaktiert. Stichprobenartige Vier-Leiter-Messungen durch das Aufbringen zwei weiterer Elektroden dienten zur Verifizierung der Daten. Dazu wurden die Kompositfilme sehr fein bis zum Substrat eingeritzt, von Verunreinigungen befreit und mit Silberleitlack versehen.

#### 4.2.2 Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand

- Kryostat (Eigenbau MPI für Festkörperphysik)
- Temperature Controller 332; Lake Shore Cryotronics Inc., Westerville, Ohio USA
- Multimeter 2000; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
- Source Meter 2400; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA

Die experimentelle Analyse des temperaturabhängigen elektrischen Widerstandes lässt eine Klassifizierung des Kompositfilms bzgl. dessen Leitfähigkeitstypen zu. So ist es bei sehr tiefen Temperaturen möglich, zwischen einem Isolator/Halbleiter oder einem metallischen Leiter zu unterscheiden. Während bei einem Isolator/Halbleiter mit  $T \rightarrow 0$  auch  $\sigma \rightarrow 0$  verläuft, bleibt bei Metallen eine Leitfähigkeit messbar und damit  $\sigma \neq 0$ . Im Falle von Isolatoren/Halbleitern werden, wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, Gitterschwingungen eingefroren und es kommt zu keinem thermisch aktivierten Prozess, in dem Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden. Metalle hingegen profitieren in der Regel von tiefen Temperaturen, da Aufgrund der verminderten Schwingung der Atomrümpfe eine Kollision mit den freien Elektronen reduziert wird. Bild 4-11 zeigt eine zur

Messung präparierte Probe. Diese wird zunächst in einen Chipcarrier platziert, elektrisch kontaktiert und in einem Messstab fixiert. Nach der Montage des Chipcarriers in einen Messstab, mit integrierter Elektronik zur elektrischen Charakterisierung der Probe, wird der temperaturabhängige elektrische Widerstand durch Eintauchen in einen Kryostaten bestimmt. Als Kühlmedium diente flüssiges Helium. Temperaturen von ca. 4,3 K bis 300 K konnten dadurch berücksichtigt werden.



**Bild 4-11:** (Links oben) Eine für die temperaturabhängige Messung der elektrischen Leitfähigkeit präparierte Probe im Messstab. (Links unten) Vergrößerte Darstellung der Probe im Chipcarrier. (Rechts) Messaufbau zur Bestimmung der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit von Festkörpern. Dargestellt ist ein Kryostat in dem der Messstab samt zu messender Probe eingetaucht ist.

### 4.2.3 Strom-/Spannungskennlinien

- Multimeter 2000; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
- Source Meter 2400; Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA

Ob ein Widerstandelement das ohmsche Gesetz widerspiegelt, oder ob es ein nichtlineares Verhalten aufweist, kann mittels Strom- / Spannungskennlinien bestimmt werden. Da es temperaturabhängig Unterschiede innerhalb ein und derselben Probe geben kann, wurden die Kennlinien im Bereich ca. 4,3 K bis 300 K betrachtet.

# Kapitel 5

## 5 Ergebnisse

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Probenpräparationstechnik entwickelt, welche auf eine elegante Art und Weise die in Kapitel 3 definierte Problemstellung löst. Darüber hinaus erlaubt der neue Ansatz eine Untersuchung der elektrischen Auswirkungen des Sol-Gels auf das CNT Netzwerk und soll in den Folgenden Abschnitten chronologisch diskutiert werden.

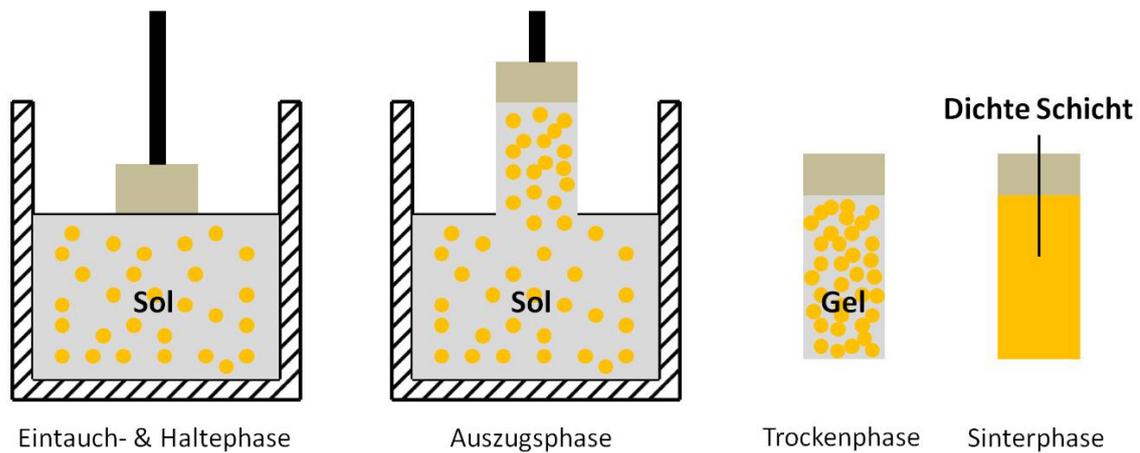
### 5.1 Probenpräparation

Als Einleitung zur penetrationsbasierten Kompositfilmherstellung soll zunächst der Sol-Gel Prozess selbst näher gebracht werden. Anschließend soll ein vorangestellter, schematischer Gesamtüberblick der penetrationsbasierten Herstellungsmethode den Einstieg in die einzelnen, im Folgenden näher beschriebenen Prozessschritte erleichtern.

#### 5.1.1 Sol-Gel Prozess

Der Begriff Sol-Gel scheint etwas irreführend. So besitzt das Sol zunächst niederviskose, gar flüssige Eigenschaften. Es besteht im Wesentlichen aus einem Alkoxid (Precursor),

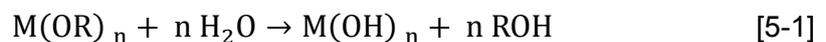
einem Lösemittel und Wasser. Die Partikelgröße innerhalb des Sols kann mit 1 nm bis 100 nm angegeben werden. Erst eine Trocknung dessen führt zu einem festen Gel und damit zur Sol-Gel Transformation. Eine anschließende thermische Behandlung vollzieht die Umwandlung in einen elektrisch isolierenden, oxidkeramischen Werkstoff (Bild 5-1).



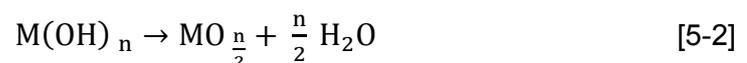
**Bild 5-1: Schematische Darstellung des Sol-Gel Beschichtungsprozesses.**

Die Gelbildung sowie die folgende thermische Behandlung zur Generierung der Oxidkeramik haben einen großen Volumenschumpf zur Folge. Aufgrund dessen und der resultierenden harten aber auch spröden Eigenschaften des Zielmaterials, müssen daher Schichtstärken  $< 2\mu\text{m}$  eingehalten werden, da es ansonsten zur Ausbildung von Rissstrukturen kommen kann [78] [79]. Vereinfacht kann der gesamte Prozess in zwei Stufen unterteilt werden:

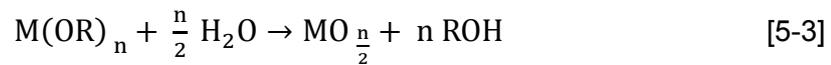
Hydrolyse



Kondensation



Eine allgemeine Reaktionsgleichung ist gegeben durch



wobei  $M$  das Metall,  $OR$  die Alkoxygruppe und  $n$  die Valenz des Metalls darstellt. Die Alkoxygruppe enthält dabei eine Alkylgruppe, bspw. Ethyl- ( $C_2H_5$ ) oder Methyl- ( $CH_3$ ). Bei der Hydrolyse reagiert das Alkoxid mit dem in der Lösung vorhandenen Wasser zum Hydroxid und einem der Alkylgruppe entsprechenden Alkohol. Während der Kondensation kommt es schließlich zur Ausbildung größerer, metalloxidischer Partikel bis hin zu ungeordneten Netzwerken. Silizium- sowie titanbasierte Systeme stellen klassische, zur Anwendung kommende Metallalkoxide dar, wobei auch mittels heterogenen Systemen Sol-Gele hergestellt werden können. Der Precursor  $LiNb(OC_2H_5)_6$  wird bspw. verwendet um Lithiumniobat,  $LiNbO_3$ , herzustellen [80]. In dieser Arbeit wird auf teilkondensierte und partiell hydrolysierte Ethylsilikate zurückgegriffen. Diese sind industriell durch die Inomat GmbH erhältlich.

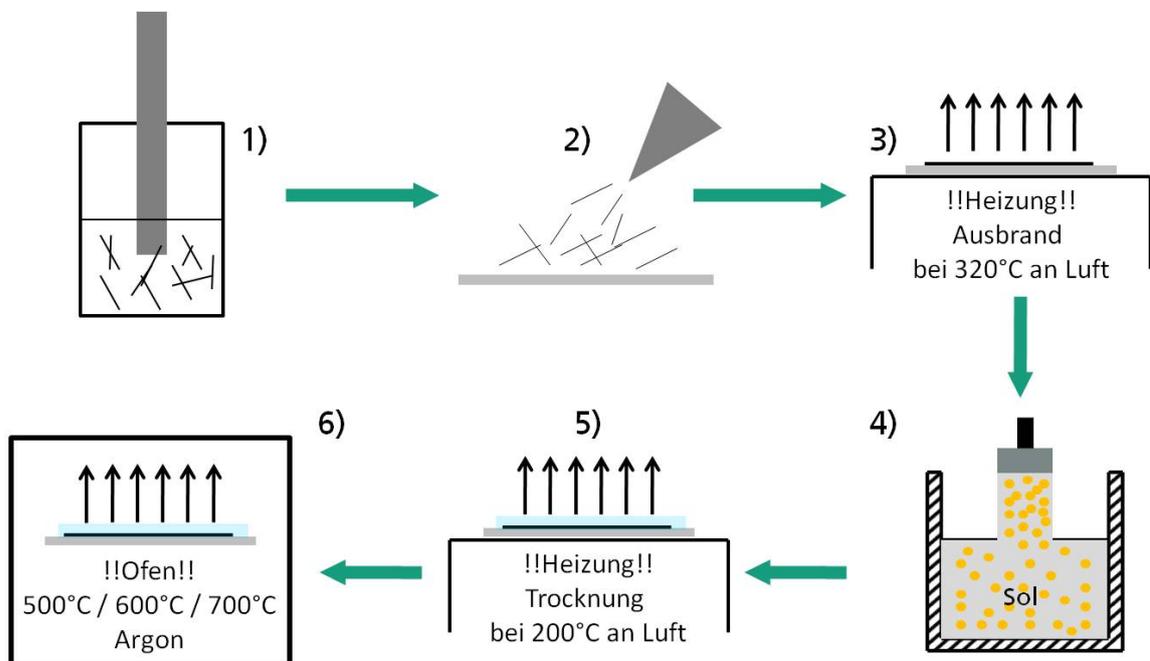
Die Anwendungsfelder von Sol-Gelen sind sehr vielfältig. Hauptsächlich werden optische Beschichtungen wie Antireflexionsschichten forciert. Wasserabweisende, kratzfeste oder UV-Schutz bietende Beschichtungen sind ebenfalls herstellbar. Auf Metalloberflächen dienen Sol-Gel Beschichtungen zum Schutz vor aggressiven Umwelteinflüssen, wie zum Beispiel der Korrosion bei hohen Temperaturen [81] [82] [78] [83]. Sol-Gele dienen jedoch nicht ausschließlich zur Schichtherstellung. Ebenso können keramische Fasern oder hochreine Pulvermaterialien daraus gewonnen werden. Letztere dienen meist als Ausgangsmaterial zur Kompositherstellung, bspw. durch Kombination mit CNTs, wie es in Kapitel 3 bereits erläutert wurde.

### 5.1.2 Schematischer Ablauf der penetrationsbasierten Methode

Bei herkömmlichen Kompositherstellungsmethoden werden die verwendeten Materialien zunächst aktiv miteinander „vermischt“, bevor ein finaler Formkörper, bspw. eine Beschichtung, entsteht (Kapitel 3). Mischprozesse unterschiedlicher Materialien stellen jedoch meist eine signifikante Hürde dar, welche viel Erfahrung voraussetzt. Letztlich hängt die Quantität und Qualität der dispergierbaren CNTs in einem Matrixmaterial nicht zuletzt von Benetzungseigenschaften und Dispergiermethoden ab, sodass die Einarbeitung von CNTs in eine Zielmatrix, wie bspw. Sol-Gele, sehr erschwert ist, ganz abgesehen von der folgenden Schichtherstellung.

Wünschenswert sind also Techniken, die es erlauben unter Beibehaltung der gängigen Beschichtungsmethoden der Einzelkomponenten Kompositstrukturen herzustellen. Genau dieser Ansatz wird innerhalb der penetrationsbasierten Herstellungsmethode von CNT/Sol-Gel Filmen verfolgt und im Folgenden erläutert.

Je nach Ausgangssituation kann die Probenpräparation innerhalb dieser Arbeit in fünf bzw. sechs wesentliche Prozessschritte unterteilt werden. In Bild 5-2 sind diese schematisch dargestellt. Dabei beginnt der Prozess mit der CNT Dispersionsherstellung (Schritt 1) und dessen sprühtechnischer Beschichtung auf eine Glaskeramik (Schritt 2). Da die Dispersionsherstellung durch eine geeignete Auswahl von CNTs sowohl mit, als auch ohne Dispergenten durchgeführt werden kann, stellt Schritt 3 die Möglichkeit des Ausbrands von Dispergenten dar. Somit wird der Prozess für unterschiedliche CNT Dispersionszusammensetzungen erschlossen, was in dieser Arbeit ebenfalls berücksichtigt wird. Der anschließenden Tauchbeschichtung (Schritt 4) folgt die Trocknung des Gesamtsystems. Als letzter Schritt wird das Sintern in inerter Atmosphäre durchgeführt. Als Substratmaterial kam Ceranglas der Firma Schott AG zum Einsatz. Dieses zeichnet sich durch eine geringe Wärmeausdehnung und der damit verbundenen hohen Thermochockstabilität aus und ist bereits heute bei thermischen Anwendungen im Haushalt nicht wegzudenken.



**Bild 5-2: Schematischer Ablauf zur Herstellung Sol-Gel penetrierter CNT Kompositfilme.**

Das Sol-Gel Material wurde von der Inomat GmbH bezogen. Dabei handelt es sich laut Hersteller um hydrolysierte und partiell kondensierte Ethylsilikate, welche in Ethanol als Lösungsmittel vorliegen.

Als CNT Rohmaterial wurde auf Carboxylgruppen (-COOH) funktionalisierte MWNTs (NC3101) von Nanocyl™ zurückgegriffen. Diese zeichnen sich laut Herstellerdatenblatt durch einen geringen Durchmesser (< 10 nm) und einer Länge von 1,5 µm aus. Ein Funktionalisationsgrad von < 4 % erlaubt es, sowohl mit, als auch ohne Zusatzstoffe stabile CNT Dispersionen in destilliertem Wasser herzustellen. Entsprechend werden beide Varianten in dieser Arbeit systematisch analysiert, wobei Gummi Arabicum (GA) der Firma Carl Roth GmbH & Co. KG als Dispergent zum Einsatz kommt.

### 5.1.2.1 Dispersionsherstellung sowie CNT Schichtapplikation

Die Herstellungsparameter der CNT Dispersionen mit und ohne GA wurden identisch gestaltet. Zum Einsatz kam dabei ein Ultraschallhomogenisator (Sonoplus HD 3200) der Firma Bandelin GmbH & Co. KG mit folgenden Einstellungen:

- Pulse on/off: 0,8 sec. / 0,6 sec.
- Leistung: 60 W
- Dauer: 1 h
- Sonotrode: VS 70 T
- Rosette: RZ 5
- Volumen: 500 ml

Die Dispersionszusammensetzungen, mit den Gewichtsverhältnissen im Bezug zum destillierten Wasser, sind für beide Systeme wie folgt:

- 0,1 wt% CNTs
- 0,3 wt% CNTs sowie 0,3 wt% GA

Nach der Ultraschallbehandlung wurden die Dispersionen mittels einer Zentrifuge (Eppendorf 5504) für 10 min. bei 5000 U/min. von restlichen Agglomeraten getrennt. Die im Anschluss vorsichtig dekantierte Dispersion wurde für die Beschichtung der Ceranglassubstrate verwendet.

Um einen homogenen Schichtauftrag der CNT Dispersion auf der Glaskeramik zu garantieren, wurde auf ein roboterunterstütztes System des Instituts für Industrielle Ferti-

gung und Fabrikbetrieb am Lehrstuhl für Mikrosystemtechnik zurückgegriffen. Dabei wurde auf einen Roboter des Unternehmens Adept Technology (550 Table-Top Scara) eine Airbrush (Triplex Set) montiert. Der Sprühprozess konnte dadurch vollautomatisch mit folgenden Eckparametern ausgeführt werden:

- Düsenaufsatz: 0,35 mm
- Düsenabstand: 80 mm
- Luftdruck: 2,3 bar
- Geschwindigkeit: 150 mm/s

Das zu beschichtende Substrat wurde während der Sprühphase temperiert, um ein sofortiges Abdampfen des Wassers der Dispersion sicherzustellen und damit Insel- bzw. Tropfenbildung zu vermeiden. Die Temperierung erfolgte durch eine Laborheizplatte (DMSH 10). Nach dem Erreichen einer Oberflächentemperatur von 200 °C, wurden die Substrate auf die Heizplatte platziert und nach ca. zwei Minuten Aufheizphase beschichtet. Die Oberflächentemperatur der Heizplatte wurde zusätzlich mit einem GTH1150 Digitalthermometer kontrolliert.

### 5.1.2.2 Thermischer Ausbrand

Dispergenten begünstigen durch ihre Wechselwirkung mit Wasser und den CNTs die Aufspaltung von CNT Agglomeraten und führen gleichzeitig zu einer Stabilisierung der Dispersion. Nach dem Schichtauftrag sind diese jedoch meist weiterhin in der Schicht vorhanden. Für eine Penetration des Sol-Gels stellen sie daher ein gewisses Hindernis dar. Zum einen bilden sie sehr dünne Filme zwischen den CNTs, welche eine Penetration beeinträchtigen können (Bild 5-3). Zum anderen ist deren Zersetzung bei thermischer Belastung nicht auszuschließen. Letzteres kann im Fall einer vorigen Sol-Gel Penetration zu mechanischen Spannungen während der Trocknungs- und Sinterphase des Schichtverbundes führen und Risse hervorrufen.

Auch CNTs bergen das Risiko der temperatur- und atmosphärenabhängigen Zersetzung. Um diese Sachverhalte zu beleuchten wurden thermogravimetrische Analysen sowohl an den verwendeten CNTs als auch am verwendeten Dispergenten durchgeführt (Diagramm 5-1). Als Reaktionsgas wurde dabei Normluft, als inertes Gas Argon verwendet. Die Daten wurden mit einer Anlage der Firma Netzsch Gerätebau GmbH (TG 209 F1 Iris) und einer Heizrate von 10 K/min. gewonnen.

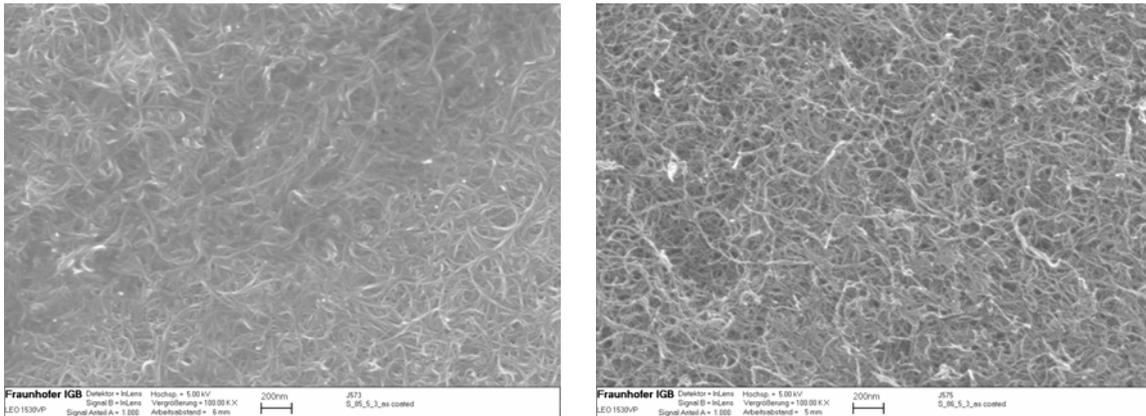


Bild 5-3: (Links) REM-Aufnahme von CNT Beschichtungen mit, (Rechts) ohne Dispergent. Es sind deutlich die Auswirkungen des Dispergenten zu erkennen. Diese bilden dünne Filme in den Zwischenräumen der CNTs aus und können dadurch die Penetration des Sol-Gels behindern. Ohne Dispergenten bleiben die Poren zwischen den CNTs frei.

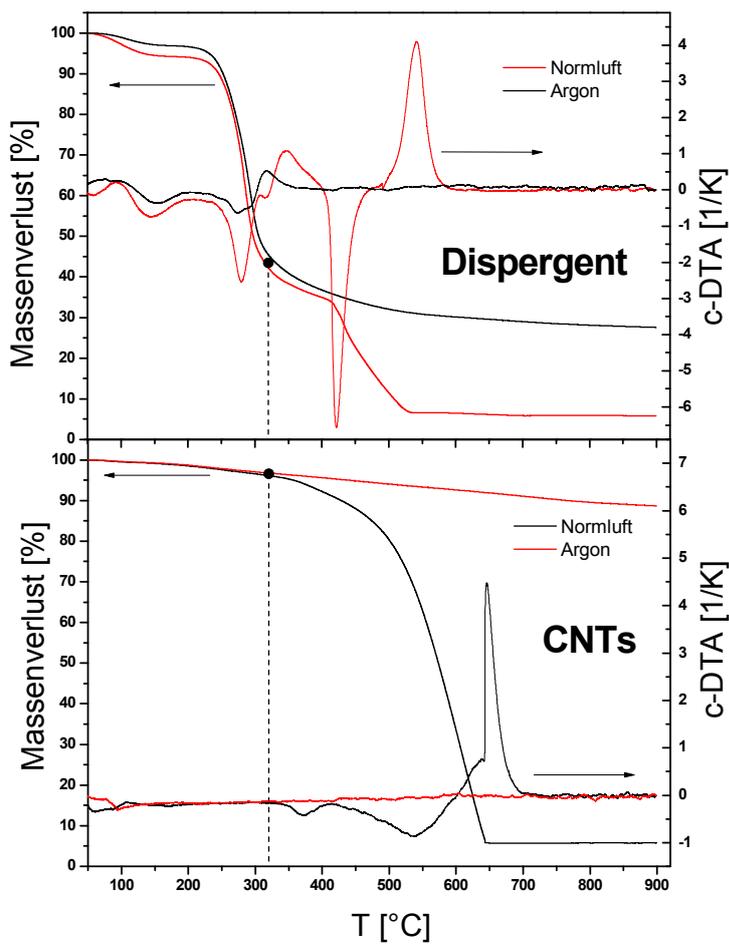


Diagramm 5-1: TGA sowie DTA von Gummi Arabicum (oben) sowie CNTs (unten) an Normluft (rot) sowie unter Argonatmosphäre (schwarz).

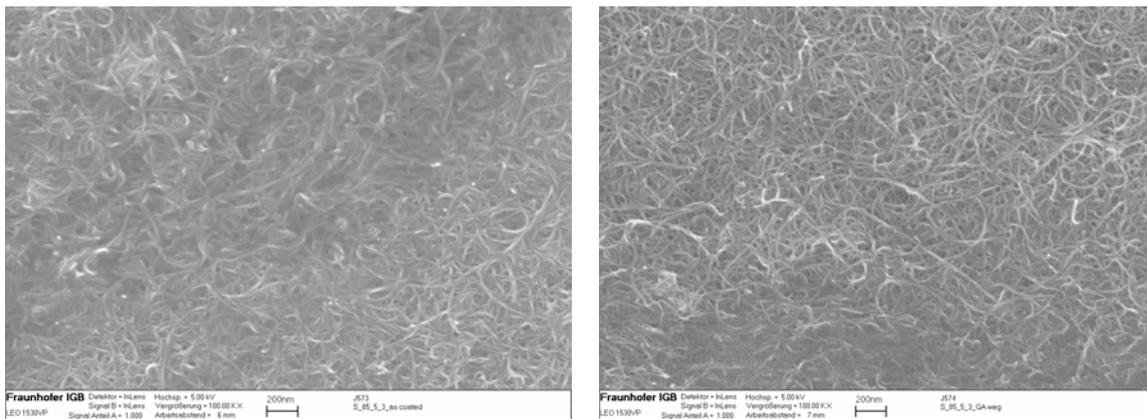
Die zur Anwendung kommenden CNTs zeigen bis ca. 320 °C keinen wesentlichen Unterschied bzgl. der Massenabnahme in Normluft- oder Argonatmosphäre. Erst bei ca. 370 °C findet eine erste exotherme Reaktion an Normluft statt, infolgedessen der Massenverlust im Zuge der CNT Oxidation signifikant ansteigt und ab ca. 640 °C nur noch Katalysatorreste zurückbleiben. Unter Argon wird keine Verbrennung beobachtet. Es wird festgestellt, dass eine thermische Behandlung der CNTs bis 320 °C unter Sauerstoff ohne wesentliche Verluste dieser durchführbar ist. Temperaturbehandlungen der CNT Beschichtungen oberhalb von 320 °C werden im Folgenden inert durchgeführt.

Selbige thermische Analyse bei Gummi Arabicum zeigt, dass innerhalb beider zur Anwendung kommender Reaktionsgase bis 420 °C eine vergleichbare Masseabnahme von ca. 65 % einhergeht. Erst ab ca. 420 °C kommt es unter Sauerstoffeinfluss zu weiteren Masseverlusten. In inerter Atmosphäre scheint sich der Verlust bis zu einem Temperaturbereich von 900 °C bei ca. 70 % einzupendeln. Aus den gewonnenen Daten wurden für den GA Ausbrand folgende Parameter abgeleitet:

- Ausbrandtemp.: 320 °C
- Heizrate: 20 K/min.
- Atmosphäre: Normalluft
- Dauer: 1 h

Dies garantiert den Erhalt der CNTs und eine hohe Ausbrandrate des GA. Als Heizelement wurde eine Hochtemperaturheizplatte (TI 94; PZ 28-3TD) der Firma Harry Gestigkeit GmbH mit angeschlossenem Programmregler (TI 94; PR 5-3T) verwendet. Da die folgenden thermischen Behandlungen bei höheren Temperaturen ausschließlich inert durchgeführt werden, muss zwar entsprechend der Daten aus Diagramm 5-1 von einer weiteren, jedoch vernachlässigbaren Ausgasung des GA ausgegangen werden. In Bild 5-4 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer Beschichtung mit Dispergent im „Ausgangszustand“ (links) und im Zustand „Ausbrand Dispergent“ (rechts) gegenübergestellt. Man kann deutlich die Öffnung der Poren zwischen den CNTs nach dem Ausbrand der Beschichtung erkennen.

Dispergentbehaftete Proben im Zustand „Ausbrand Dispergent“ sowie dispergentfreie Proben im Zustand „Ausgangswert“ werden im Folgenden zur Sol-Gel Penetration verwendet.



**Bild 5-4: REM-Aufnahme von CNT Beschichtungen (Links) mit GA, (Rechts) nach dessen Ausbrand. Der Ausbrand des Dispergents führt zu einer Öffnung der Poren zwischen den CNTs und ist damit ideal für eine Sol-Gel Penetration.**

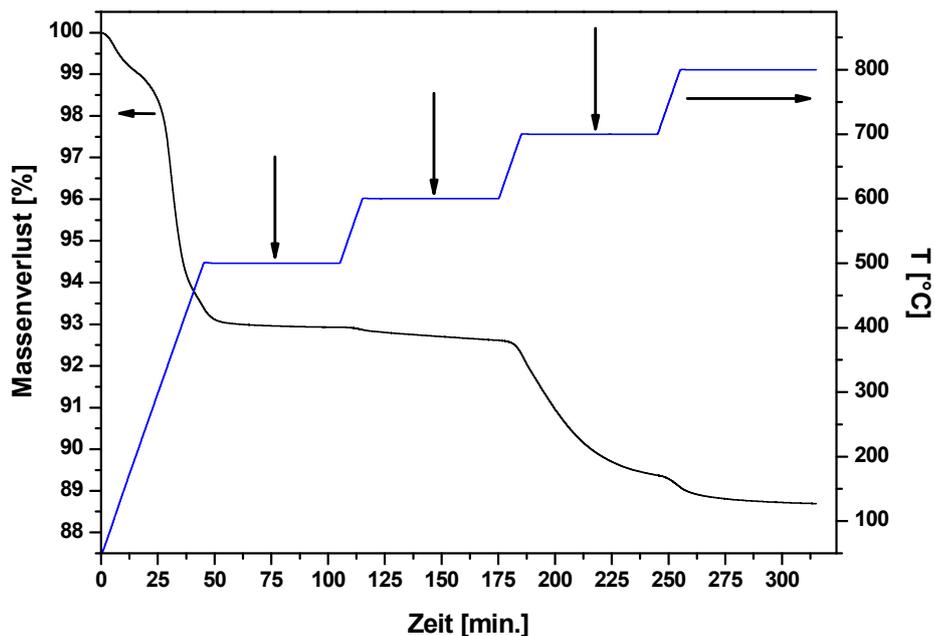
### 5.1.2.3 Sol-Gel Penetration

Die Sol-Gel Penetration der auf Ceranglas beschichteten CNT Netzwerke wurde durch ein Tauchbeschichtungsverfahren realisiert. Dabei kam ein Eigenbau des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung zum Einsatz. Die wesentlichen Parameter waren dabei wie folgt:

- Eintauchgeschw.: 6 mm/s
- Verweildauer: 20 sec.
- Auszugsgeschw.: 1,228 mm/s

### 5.1.2.4 Trocknung und Sinterung

Die Trocknung der hergestellten Kompositfilme und die anschließende Verdichtung des Sol-Gels durch den Sinterprozess stellen wesentliche Prozessschritte dar, durch deren geeignete Wahl Rissstrukturen innerhalb des Verbunds vermieden werden können. Dabei wurde für die Trocknung zunächst eine Temperatur von 50 °C für 10 min. gehalten und anschließend mit einer Heizrate von 15 K/min. auf 200 °C hochgeheizt und 30 min. getrocknet. Zum Einsatz kam die selbige Vorrichtung wie zum thermischen Ausbrand in Abschnitt 5.1.2.2.

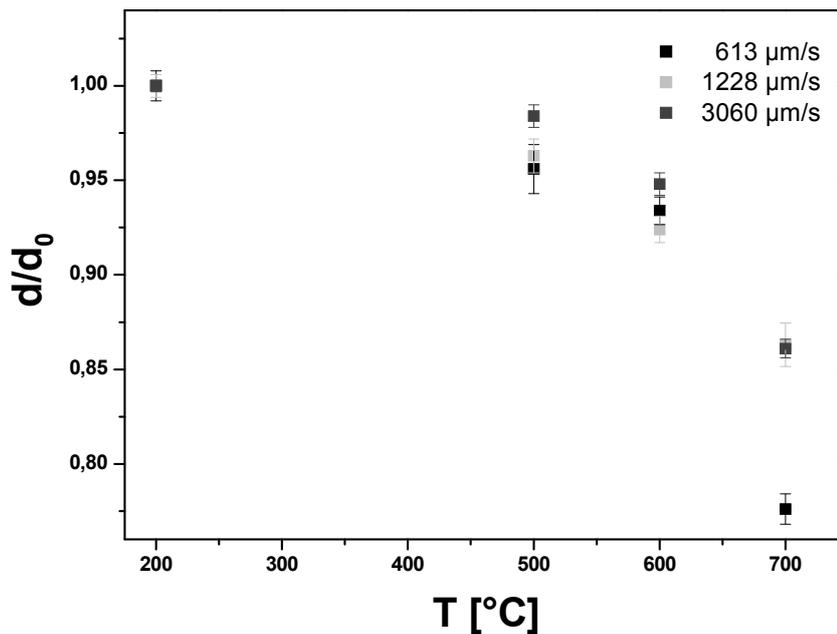


**Diagramm 5-2:** TGA des verwendeten Sol-Gels unter Argon. Die erste Temperaturstufe bei 500 °C sowie die bei 700 °C haben den meisten Massenverlust zur Folge (die senkrechten Pfeile zeigen die verwendeten Temperaturstufen an).

Um die anschließenden Sinterbedingungen der Schichtverbunde in inerter Atmosphäre (Argon) zu evaluieren, wurde zunächst das Sol-Gel Material thermogravimetrisch analysiert. Dazu wurde das bei 200 °C vorgetrocknete Sol-Gel mit einer Heizrate von 10 K/min. nacheinander Temperaturen von 500 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C ausgesetzt, wobei die einzelnen Temperaturstufen jeweils für 1 h konstant gehalten wurden (Diagramm 5-2). Die erste Aufheizphase auf 500 °C sowie die dritte auf 700 °C ergaben dabei den größten Masseverlust. Die thermische Behandlung der Schichten wurde daher auf diesen Temperaturbereich begrenzt.

In Diagramm 5-3 sind die entsprechenden, normierten Schichtstärkenverläufe für eine reine Sol-Gel Beschichtung unterschiedlicher Auszugsgeschwindigkeiten und Temperaturbehandlungen bis 700 °C dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der temperatur- und atmosphärenabhängige Verdichtungsprozess für unterschiedliche Auszugsgeschwindigkeiten der Schichtherstellung, und damit für unterschiedliche Schichtstärken, vergleichbar verläuft. Lediglich bei einer thermischen Behandlung von 700 °C für die Beschichtung mit einer Auszugsgeschwindigkeit von 613  $\mu\text{m/s}$  kommt es zu einer Abweichung.

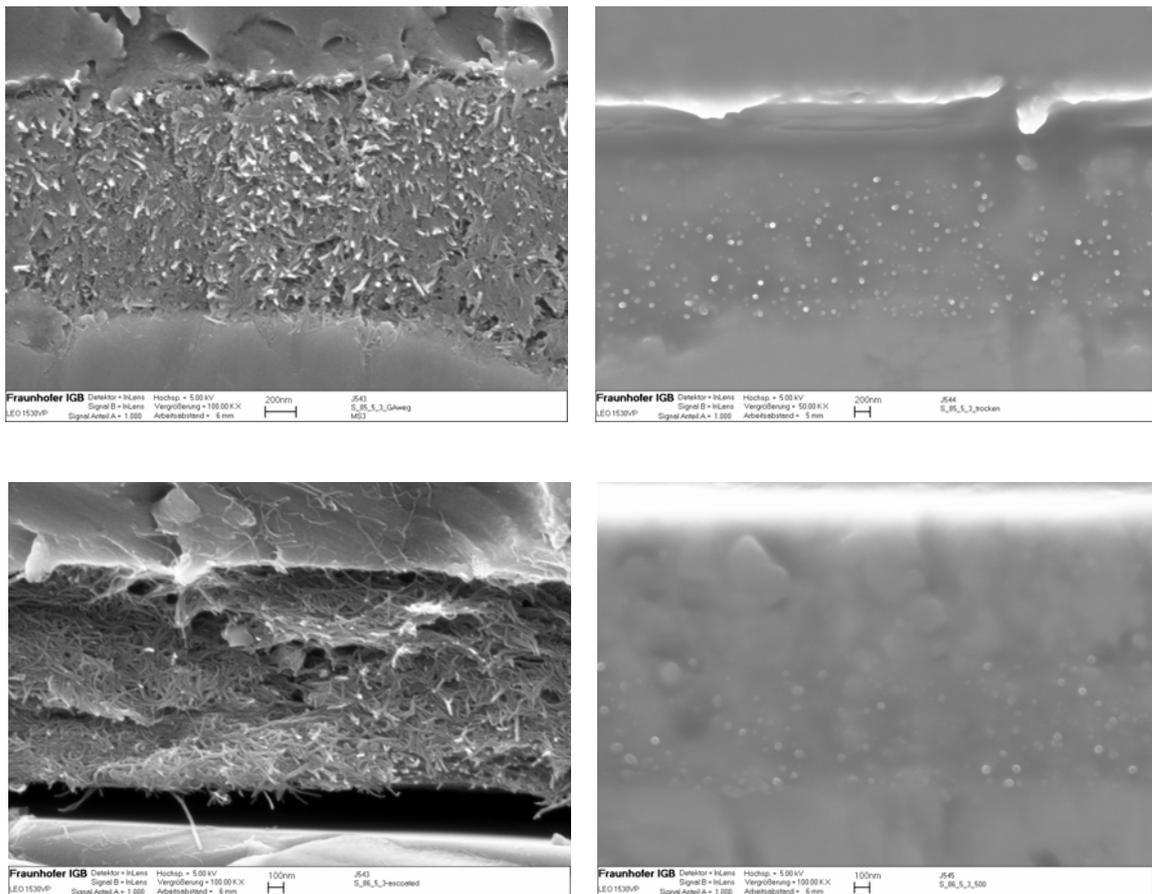
Im Gegensatz zu dem in Diagramm 5-2 dargestellten Prozess wurden in Diagramm 5-3 die mit Sol-Gel penetrierten und getrockneten Proben nach deren Trocknung jeweils nur einer Temperatur zur weiteren thermischen Behandlung ausgesetzt.



**Diagramm 5-3: Temperaturabhängige Schichtdickenänderung von Sol-Gel Beschichtungen unter Argonatmosphäre.**

### 5.1.2.5 Morphologie

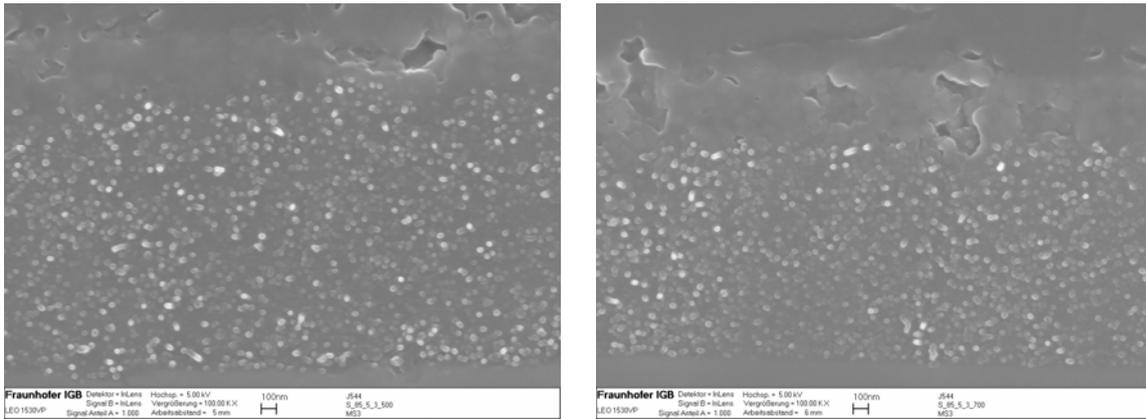
In Bild 5-5 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Querschnitte der einzelnen Beschichtungen (links) vor und (rechts) nach der Sol-Gel Penetration und anschließender Trocknung dargestellt. In beiden Fällen ist die vollständige Penetration des CNT Netzwerks durch das Sol-Gel deutlich zu erkennen. Die weißen Punkte nach der Sol-Gel Infiltration stellen dabei leicht herausragende CNT Moleküle dar. Der unterschiedliche Zustand der Aufnahmen vor der Sol-Gel Penetration ist auf die unterschiedliche Ausgangslage der Beschichtungen zurückzuführen. Die obere linke Aufnahme stellt den Querschnitt einer ursprünglich GA behafteten Beschichtung nach dessen Ausbrand dar. Rückstände des unvollkommenen Ausbrands sind ersichtlich, behindern die Penetration des Sol-Gels jedoch nicht. Die untere linke Aufnahme stellt wiederum den Querschnitt der CNT Beschichtung ohne jeglichen Dispergenten dar. Auch hier findet erwartungsgemäß eine vollständige Durchsetzung des CNT Netzwerks mit Sol-Gel statt.



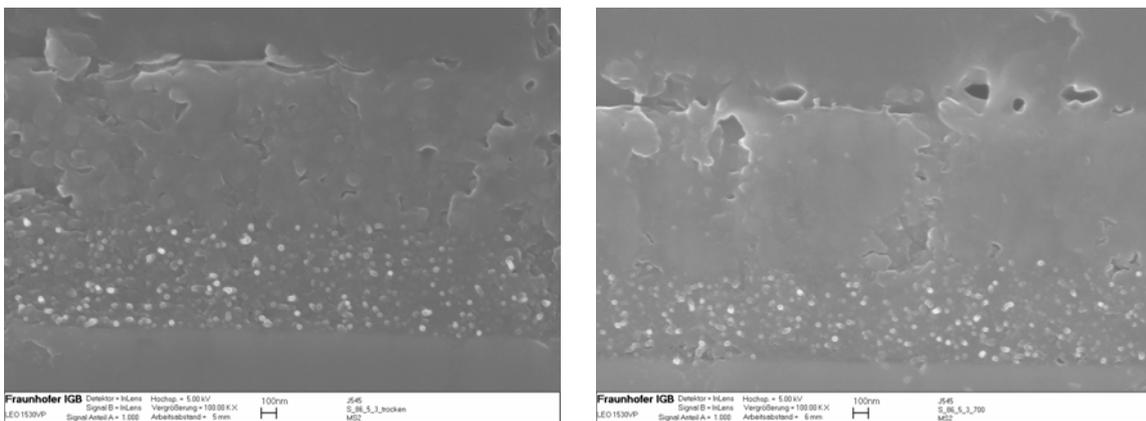
**Bild 5-5: Oben → Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Beschichtung nach dem GA Ausbrand (links) sowie der Sol-Gel Penetration (rechts). Unten → Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer dispergentfreien Beschichtung im Ausgangszustand (links) sowie nach der Sol-Gel Penetration.**

Die weitere thermische Behandlung der Schichten im Zuge der Sinterung bei 500 °C, 600 °C und 700 °C lassen die Abgrenzungen der einzelnen Bereiche klarer erscheinen. Die Bereiche Substrat, Komposit, rein Sol-Gel und Einbettmittel sind deutlich zu unterscheiden (Bild 5-6; Bild 5-7).

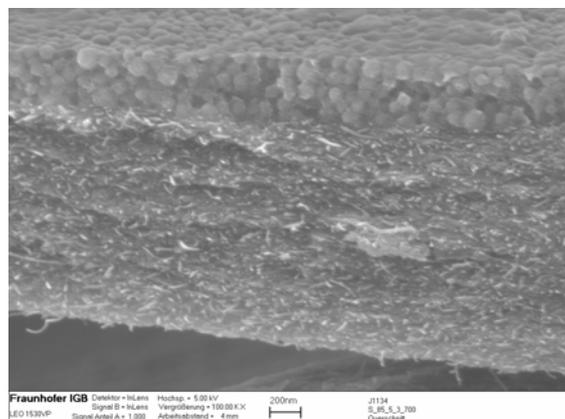
Anhand einer Bruchkante einer bei 700 °C behandelten Probe (Bild 5-8) lassen sich die Strukturen der einzelnen Komponenten etwas besser darstellen. In den CNT freien Bereichen lassen sich sphärisch ausgebildete SiO<sub>2</sub> Partikel erkennen. Innerhalb des Kompositbereich kommt es jedoch nicht zu solch einer Ausbildung. Vielmehr werden die CNTs vollständig vom Sol-Gel umhüllt. Eine Ausbildung sphärischer Sol-Gel Partikel ist nicht ersichtlich, jedoch füllt dieses Hohlräume zwischen den CNTs aus, wie es bereits in den Bilder 5-5 bis 5-7 vermutet werden konnte.



**Bild 5-6:** REM Aufnahme des Querschnitts von Beschichtungen welche bei (links) 500 °C sowie (rechts) 700 °C unter Argonatmosphäre behandelt wurden (ursprünglich dispergentbehaftet).

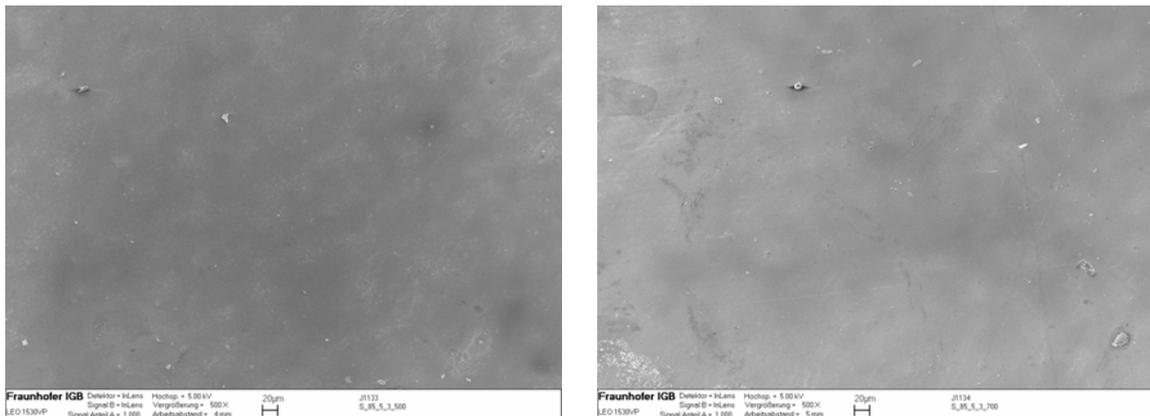


**Bild 5-7:** REM Aufnahme des Querschnitts von Beschichtungen welche bei (links) 500 °C sowie (rechts) 700 °C unter Argonatmosphäre behandelt wurden (ursprünglich dispergentfrei).



**Bild 5-8:** Bruchkante einer bei 700 °C behandelten CNT/Sol-Gel Kompositstruktur.

Für die zu analysierenden elektrischen Eigenschaften der Kompositfilme ist ebenso deren Rissfreiheit von entscheidender Bedeutung. Nur dann können materialspezifische Untersuchungen hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften der Kompositfilme sinnvoll durchgeführt werden. Bild 5-9 zeigt charakteristische Aufnahmen der Oberflächenstruktur der hergestellten Filme. Es sind keine Defekte in Form von Rissen zu erkennen.



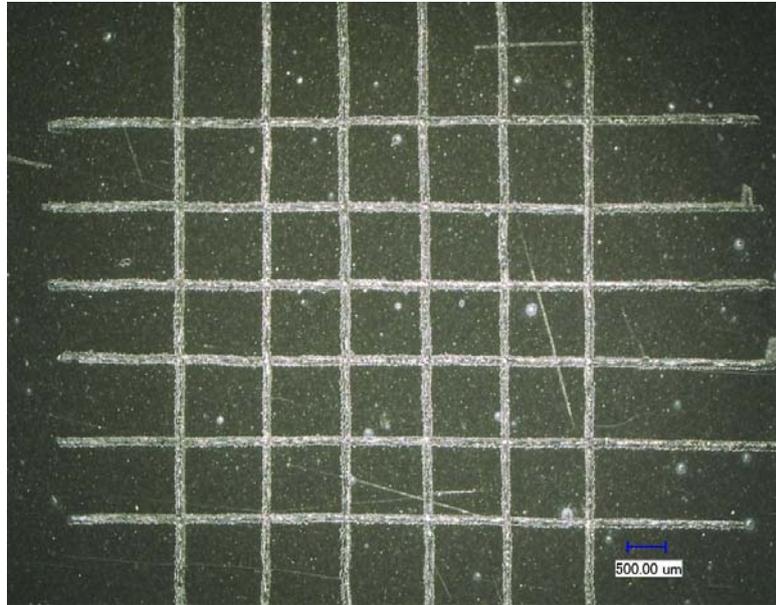
**Bild 5-9: Charakteristische REM Aufnahmen der Oberfläche des Schichtsystems (links) nach 500 °C (rechts) nach 700 °C thermischer Behandlung.**

### 5.1.2.6 Haftungseigenschaften

Neben den mikroskopischen Aufnahmen des Kompositfilms kann die Beurteilung von dessen Haftungseigenschaften als ein zusätzliches Merkmal der vollständigen Sol-Gel Penetration verstanden werden. Hierbei werden Gitterschnittkennwerte der Kompositfilmstrukturen direkt mit ihren äquivalent prozessierten Sol-Gel freien Beschichtungen verglichen. Bild 5-10 zeigt ein charakteristisches Ergebnis des Versuchs für Kompositstrukturen in Anlehnung an DIN EN ISO 2409. Dabei stellen die weißen Linien den Gitterschnitt durch die Beschichtung bis hin zum Substrat dar. Die dazwischen liegenden Quadrate bilden die Beschichtung selbst. Es kommt nach dem Tesa Abreißtest zu keinem Ablösen der Quadrate. Sol-Gel freie Äquivalente werden bei diesem Versuch vollständig vom Substrat getrennt, da lediglich Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CNTs und dem Substrat wirken.

Die guten Haftungseigenschaften der Kompositfilme hingegen untermauern die raster-elektronenmikroskopischen Interpretationen der vollständigen Sol-Gel Penetration des CNT Netzwerks bis hin zum Substrat. Eine wahrscheinliche Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen dem Sol-Gel und dem Substrat spielt dabei eine maßgebliche Rolle

und kann nur bei einer vollständigen Penetration des CNT Netzwerks ausgebildet werden.



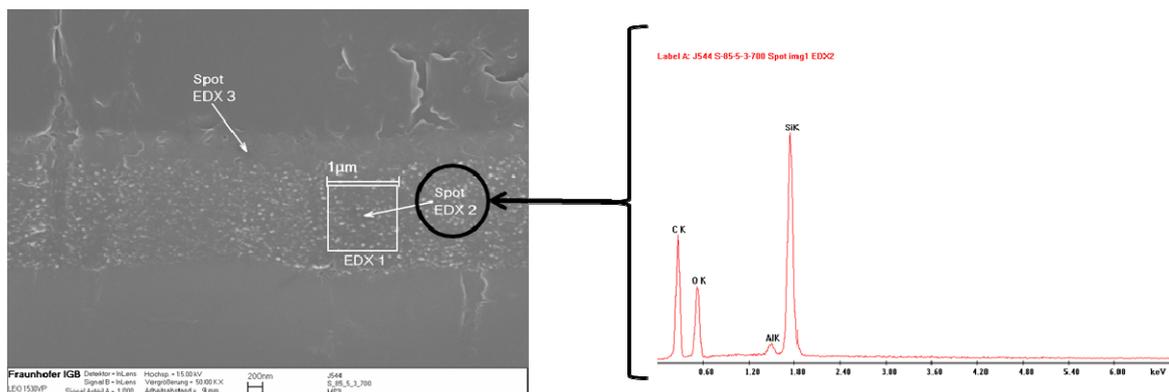
**Bild 5-10:** Gitterschnittverfahren in Anlehnung an DIN EN ISO 2409 für eine bei 600 °C behandelte Probe.

### 5.1.3 Zusammenfassung

Als Einführung für den in dieser Arbeit verfolgten neuen Ansatz der penetrationsbasierten Herstellung von CNT/Sol-Gel Kompositen wird zunächst eine kurze Übersicht des Sol-Gel Prozesses selbst wiedergegeben. Während in der Literatur die Herstellungsmethoden von CNT/Sol-Gel Kompositen geprägt sind durch eine mechanische Vermischung der beiden zum Einsatz kommenden Komponenten A (CNT) und B (Sol-Gel) (Kapitel 3), verfolgt das penetrationsbasierte Prinzip eine voneinander separierte Vorgehensweise der Schichtherstellung, bei der die Homogenisierungsproblematik der CNTs im Sol-Gel selbst, oder in dessen Pulver, elegant umgangen werden kann.

Die detaillierte, chronologische Beschreibung der Probenpräparationsmethode für dispergentbehaftete und dispergentfreie CNT Netzwerke wird ergänzt durch eine systematische Evaluierung der Prozessbedingungen zur Realisierung der Sol-Gel Penetration. Ausbrandbedingungen dispergentbehafteter CNT Netzwerke werden genauso berücksichtigt, wie die thermische Behandlung des Sol-Gel penetrierten Äquivalents zur Kompositfilmverdichtung. Eine elektronenmikroskopische Analyse der Morphologie des

Komposits konnte in Kombination mit dem Gitterschnittverfahren die vollständige Durchsetzung des CNT Netzwerkes durch das Sol-Gel verifizieren. Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDRS) (Bild 5-11) an Querschliffen fand ebenfalls Anwendung, konnte aufgrund dessen Informationstiefe (mehrere Mikrometer) und der Geometrie der Komposite ( $\leq 2\mu\text{m}$ ) jedoch nicht als alleiniger Nachweis der Sol-Gel Penetration herangezogen werden.



**Bild 5-11: Energiedispersive Röntgenspektroskopie Sol-Gel penetrierter CNT Netzwerke. Dargestellt ist die Analyse am EDRS Punkt 2. Es sind die Elemente Silizium, Kohlenstoff, Sauerstoff aber auch Aluminium detektierbar, wobei das Aluminium dem Substrat zuzuordnen ist. Aufgrund der Informationstiefe der Methode und der dünnen Schichtstärken des Komposits kann die EDRS nur als unterstützendes Element zum Sol-Gel Penetrationsnachweis angewendet werden.**

Gegenüber der konventionellen Herstellungsmethode von CNT/Sol-Gel Kompositen erlaubt der penetrationsbasierte Ansatz eine vollständige Versiegelung der CNTs durch das Sol-Gel. In Bild 5-12 ist dies vereinfacht für Kompositfilme dargestellt. Während der linke Film durch herausragende CNTs geprägt ist, ist der rechte vollständig vom Sol-Gel verkapselt. Dies berücksichtigt das in Kapitel 3 erörterte Hochtemperaturproblem bisheriger Kompositstrukturen, bei denen aus dem Sol-Gel herausragende CNTs als Oxidationspfade dienen. Darüber hinaus liegen bei der Penetrationsmethode die CNTs bereits elektrisch ideal wechselwirkend vor, während die konventionelle Methode durch die Dispergierung der CNTs innerhalb des Sol-Gels dessen Einlagerung und damit ungünstige elektrische Eigenschaften verursacht.

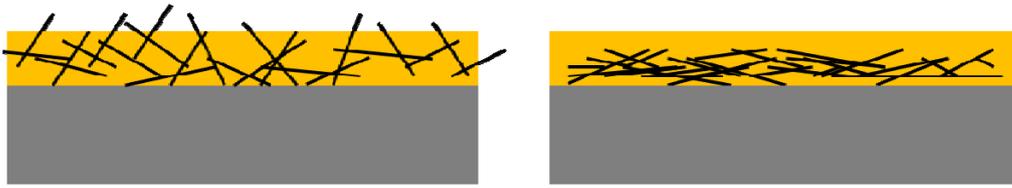


Bild 5-12: Schematische Darstellung einer (links) konventionellen, (rechts) penetrationsbasierten CNT/Sol-Gel Kompositfilmherstellung.

## 5.2 Elektrische Eigenschaften bei RT

Um den Einfluss des Sol-Gel Prozesses auf die elektrischen Eigenschaften von CNT Netzwerken zu studieren, scheint es sinnvoll, zunächst die Auswirkungen der einzelnen Prozessschritte auf rein CNT Netzwerke kennen zu lernen. Dazu soll im Folgenden zuerst das dispergentbehaftete System betrachtet werden. Neben der Darstellung des für dünne Beschichtungen gängigen Oberflächenwiderstandes werden über die ermittelten Schichtdicken ebenso die spezifischen Widerstände ermittelt. Der anschließende Vergleich der gefundenen Daten mit den Sol-Gel penetrierten Äquivalenten soll den Einfluss dessen auf das CNT Netzwerk wiedergeben, wobei als Vergleichswert der Oberflächenwiderstand herangezogen wird. Die Logik dieses Vorgehens wird in den nächsten Abschnitten schrittweise erläutert. In derselben Systematik erfolgt im Anschluss die Betrachtung dispergentfreier CNT Netzwerke.

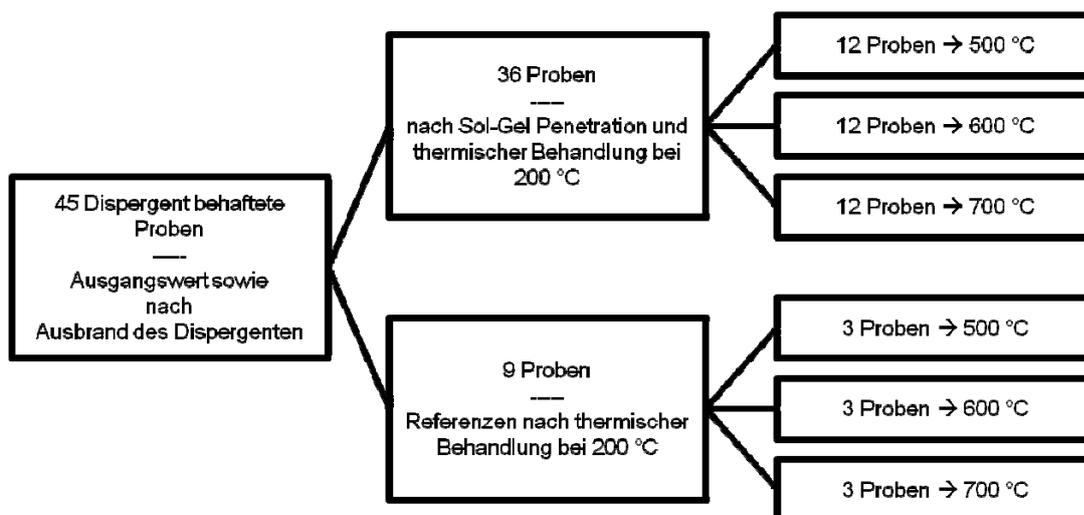


Bild 5-13: Schematische Darstellung der Probenaufteilung beispielhaft aufgeführt für dispergentbehaftete CNT Netzwerke.

Für eine statistische Analyse der Daten standen für dispergentbehaftete CNT Netzwerke 45 und für dispergentfreie 33 Proben zur Verfügung, deren elektrische Ausgangswerte charakterisiert wurden. Eine anschließende Unterteilung der beschichteten Proben in zwei Gruppen, eine für die Sol-Gel Penetration, die andere als Referenzwerte, ermöglicht dabei die Untersuchung der Auswirkungen des Sol-Gels. Somit konnten 36 Sol-Gel penetrierte, dispergentbehaftete CNT Netzwerke und 24 Sol-Gel penetrierte, dispergentfreie CNT Netzwerke mit jeweils 9 Referenzen bereitgestellt werden. Eine weitere Drittelung der Probenanzahl ermöglicht dabei die unterschiedlichen Temperaturbehandlungen, wobei die erste Gruppe bei 500 °C, die zweite bei 600 °C und die dritte bei 700 °C für eine Stunde unter Argonatmosphäre behandelt wurde. Zu beachten ist, dass durch die Bereitstellung der Proben aus synchron beschichteten Substraten ein direkter elektrischer und morphologischer Vergleich der Sol-Gel penetrierten und Sol-Gel freien CNT Netzwerke ermöglicht wird. In Bild 5-13 ist eine schematische Darstellung zum besseren Verständnis der Probenaufteilungen für dispergentbehaftete CNT Netzwerke wiedergegeben.

### 5.2.1 Oberflächenwiderstand $R_{\square}$ , Schichtdicke $d$ und spezifischer Widerstand $\rho$ dispergentbehafteter CNT Netzwerke

Die entsprechend Abschnitt 5.1 hergestellten CNT Beschichtungen wurden durch die gesamte Prozesskette hinweg innerhalb jeder Behandlungsstufe elektrisch charakterisiert. In Diagramm 5-4 ist der Oberflächenwiderstand  $R_{\square}$  sowie die durch die thermische Behandlung verursachte Schichtdickenvariation  $d$  in Abhängigkeit der Prozessschritte dargestellt.

Es wird ersichtlich, dass der Ausbrand des Dispergenten zu einer Widerstandsverminderung um ca. 45 % von 193,4  $\Omega/\text{Sq}$  auf 105,3  $\Omega/\text{Sq}$  führt. Erwartet man zunächst mit abnehmender Schichtstärke eines Systems eine Erhöhung des Widerstandes, so zeigt Diagramm 5-4 widersprüchliche Resultate. Wird jedoch die in Abschnitt 5.1 erläuterte Ausbrandmethode berücksichtigt, wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Ausbrandtemperatur bei 320 °C zu keiner nennenswerten CNT Oxidation führt und damit das leitfähige Netzwerk vollständig erhalten bleibt. Die Schichtdickenreduzierung der Beschichtung von ca. 1,88  $\mu\text{m}$  auf 1,31  $\mu\text{m}$  ist entsprechend maßgeblich auf den Ausbrand des Dispergenten zurückzuführen. Die daraus resultierende dichtere Anlagerung der CNTs führt schließlich zur Widerstandsverminderung. In Bild 5-14 ist die Schichtdickenreduzierung der Beschichtung anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen exemplarisch dargestellt.

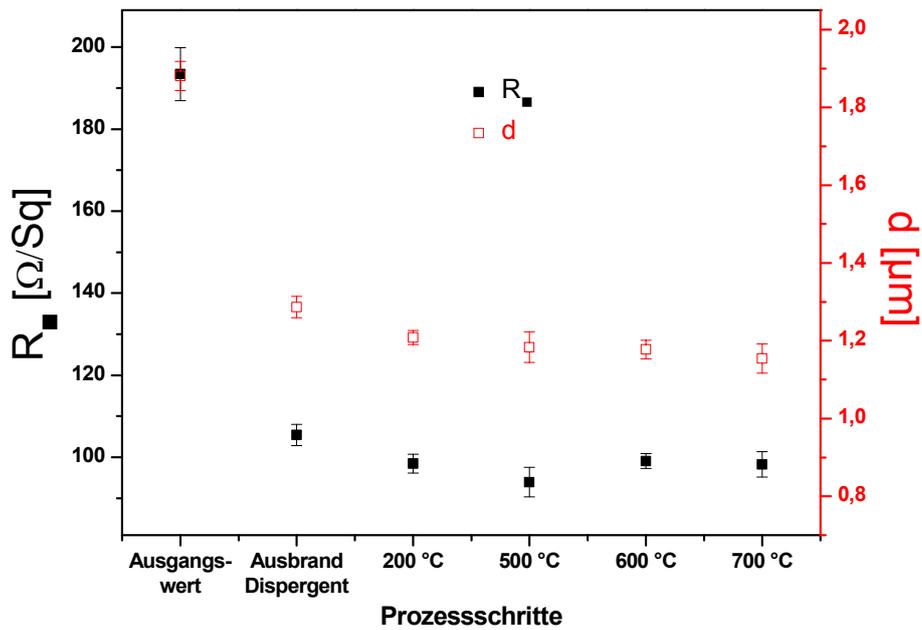


Diagramm 5-4: Prozessabhängige Entwicklung des Oberflächenwiderstandes  $R_s$  sowie der Schichtdicke  $d$  dispergentbehandelter CNT Netzwerke.

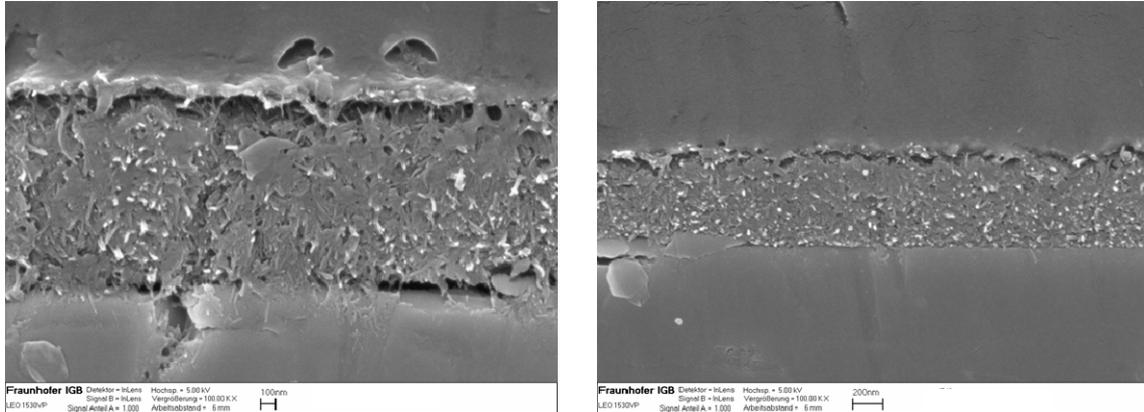
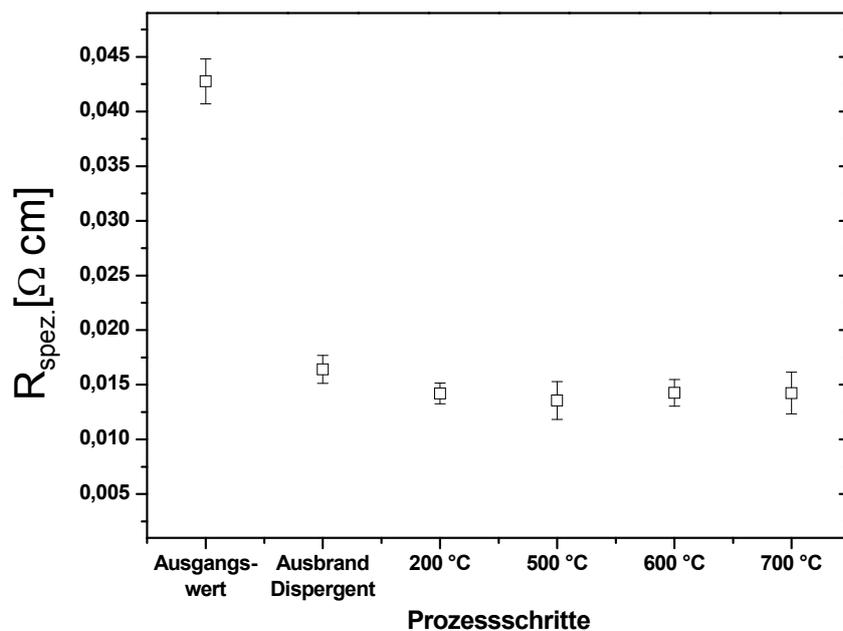


Bild 5-14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer dispergentbehandelten CNT Beschichtung (links) vor, (rechts) nach dem thermischen Ausbrand des Dispergenten.

Es sei darauf hingewiesen, dass, parallel zu diesen Versuchen, der Dispergent innerhalb eines TGA Tiegels selbigen Temperaturen unter äquivalenten Bedingungen ausgesetzt wurde. Die Rückstände wurden ebenfalls elektrisch charakterisiert, wobei die gefundenen Werte im zweistelligen Megaohm Bereich lagen und somit diese als Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit der Beschichtung vernachlässigt werden können.

Die in Diagramm 5-4 folgenden thermischen Behandlungen führen bis 700 °C zu keinen weiteren signifikanten Änderungen des Oberflächenwiderstands oder der Schichtstärke. Die Werte stagnieren vielmehr um die nach dem Ausbrand erzielten Eigenschaften. In Diagramm 5-5 konnte mittels der Daten aus Diagramm 5-4 der spezifische Widerstand  $R_{spez.}$  der Beschichtungen in Abhängigkeit der Prozessschritte errechnet werden. Der Ausgangswert, vor dem Ausbrand des Dispergenten, liegt bei ca. 0,043  $\Omega\text{cm}$  und stellt damit leicht höhere Werte dar, als solche CNT Netzwerke, welche in Kapitel 3 als möglicher Benchmark für Komposite aufgeführt wurden. Wird der Dispergent thermisch entfernt, verbessert sich der spezifische Widerstand auf ca. 0,015  $\Omega\text{cm}$  und wird damit um den Faktor drei verbessert. Entsprechend Diagramm 5-4 kommt es auch nach einer thermischen Behandlung bis 700 °C zu keinen weiteren signifikanten Änderungen des spezifischen Widerstandes.



**Diagramm 5-5: Prozessabhängige Entwicklung des spezifischen Widerstandes  $R_{spez.}$  dispersentbehafteter CNT Netzwerke. Der Ausbrand des Dispergenten führt zu einer signifikanten Widerstandsabnahme. Die folgenden thermischen Behandlungen bis 700 °C haben keinen weiteren Einfluss auf den Widerstand des Netzwerks.**

## 5.2.2 Vergleich von $R_s$ , $d$ und $\rho$ mit Sol-Gel penetrierten, dispergent-behafteten CNT Netzwerken

Im vorigen Abschnitt begann die Darstellung der Ergebnisse mit dem Ausgangswert der CNT Beschichtungen. Da die Sol-Gel Penetration jedoch erst nach dem Ausbrand des Dispergenten erfolgt, wird im Folgenden der Ausgangswert in den Diagrammen nicht mehr berücksichtigt. Dies erlaubt eine fokussierte Betrachtung der Sol-Gel Auswirkung auf das CNT Netzwerk.

In Diagramm 5-6 ist der Oberflächenwiderstand  $R_s$  für Sol-Gel penetrierte CNT Netzwerke den bereits diskutierten, thermisch äquivalent behandelten rein CNT Netzwerken gegenübergestellt.

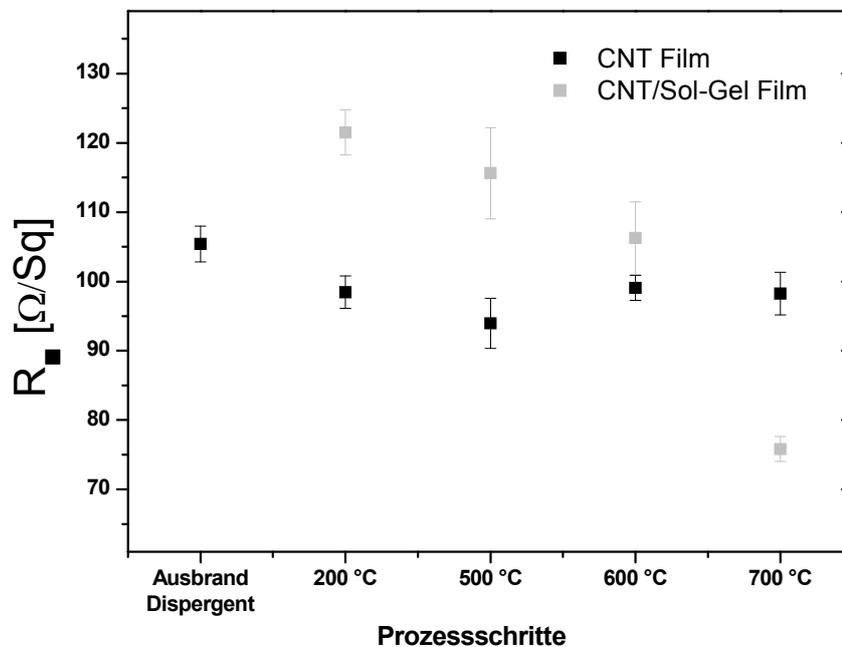
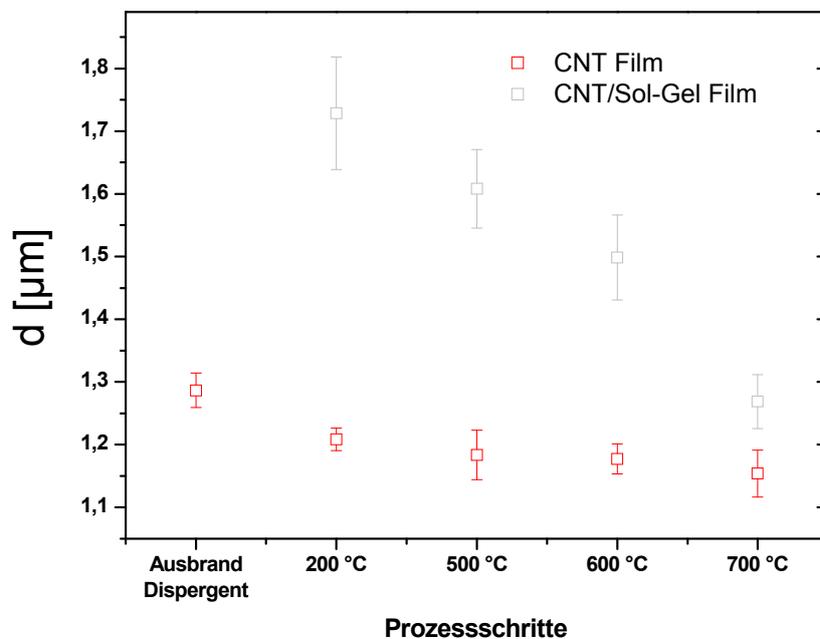


Diagramm 5-6: Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf den Oberflächenwiderstand  $R_s$  ursprünglich dispergent-behafteter CNT Netzwerke im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten.

Es wird ersichtlich, dass sich das Sol-Gel zunächst negativ auf den Oberflächenwiderstand des CNT Netzwerks auswirkt. Nach der Trocknung des Kompositfilms bei 200 °C, erhöht sich der Oberflächenwiderstand von ca. 105 Ω/Sq auf ca. 120 Ω/Sq. Das Sol-Gel freie Äquivalent hingegen stagniert um ca. 100 Ω/Sq. Die anschließenden Temperaturbehandlungen bis 700 °C führen schließlich zu einem bemerkenswerten Abfall des Widerstandes der Composite. Während nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C

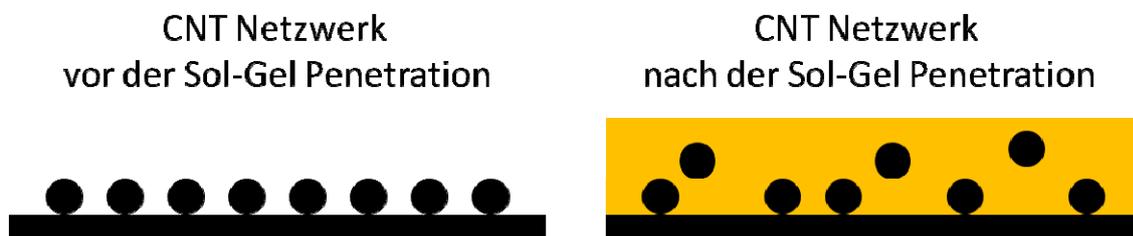
nahezu der Oberflächenwiderstand des Sol-Gel freien Äquivalents erreicht wird, liegt dieser für den CNT/Sol-Gel Film, nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C, sogar deutlich unter dem Sol-Gel freien Äquivalent. In Diagramm 5-7 ist ein Hinweis auf eine Erklärung des Widerstandsverlaufs gegeben. Zumindest lässt sich die erste Widerstandserhöhung des CNT/Sol-Gel Films gut damit argumentieren, dass die Penetration des Sol-Gels zunächst zu einem Aufblähen des CNT Netzwerkes führt.

Das Aufweiten des CNT Netzwerkes in Z-Richtung führt offenbar zu einer verminderten qualitativen und quantitativen Wechselwirkung der CNTs untereinander, sodass einige, vormals intakte Perkulationspfade unterbrochen werden. In Bild 5-15 ist eine schematische Zeichnung widergegeben, anhand dessen der beschriebene Aufweitungsmechanismus dargestellt ist. Dabei ist vereinfacht eine horizontal liegende CNT gezeigt, welche senkrecht zur eigenen Achse von weiteren CNTs überlagert ist. Kommt es zur Sol-Gel Penetration, verlieren einige CNTs ihre Möglichkeit der elektrischen Wechselwirkung mit der darunter liegenden CNT. Die Perkulationspfade werden durch zwischengelagertes Sol-Gel Material gestört und der Widerstand des Netzwerkes steigt an. Die anschließende Verringerung des Oberflächenwiderstandes der Netzwerke geht wiederum, zumindest teilweise, mit einer Verdichtung des Kompositfilms einher. Dies wurde bereits für rein Sol-Gel Beschichtungen in Abschnitt 5.1.2.4 vorgestellt und ist der maßgebliche Prozess, welcher in Diagramm 5-7 auch für das Komposit zutrifft.



**Diagramm 5-7: Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf die Schichtstärke  $d$  ursprünglich dispergentbehafteter CNT Netzwerke im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten.**

Auffallend ist jedoch der Schichtstärken- sowie Oberflächenwiderstandsvergleich nach einer thermischen Behandlung bei 600 °C und 700 °C. Sind die Schichtstärken des Komposits und des Sol-Gel freien Äquivalents bei 600 °C noch deutlich unterschiedlich, haben sich die Werte für den Oberflächenwiderstand stark angenähert. Noch deutlicher wird dieser Sachverhalt nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C. Hier sind die Schichtstärken nahezu identisch, wobei der Oberflächenwiderstand des Komposits um nahezu 25 % niedriger ist, als das Sol-Gel freie Äquivalent.



**Bild 5-15:** Schematische Darstellung der Auswirkung einer Sol-Gel Penetration auf die qualitative und quantitative elektrische Wechselwirkung der CNTs innerhalb eines Netzwerks.

Legt man das in Bild 5-15 dargestellte Konzept zugrunde, würde dies mit zunehmender thermischer Behandlung entweder

- eine vollständige Regeneration der elektrischen Wechselwirkung der CNTs mit zumindest qualitativ verbesserten CNT-CNT Übergängen

oder

- eine Verbesserung verbleibender CNT-CNT Übergänge ohne oder nur teilweiser Regeneration

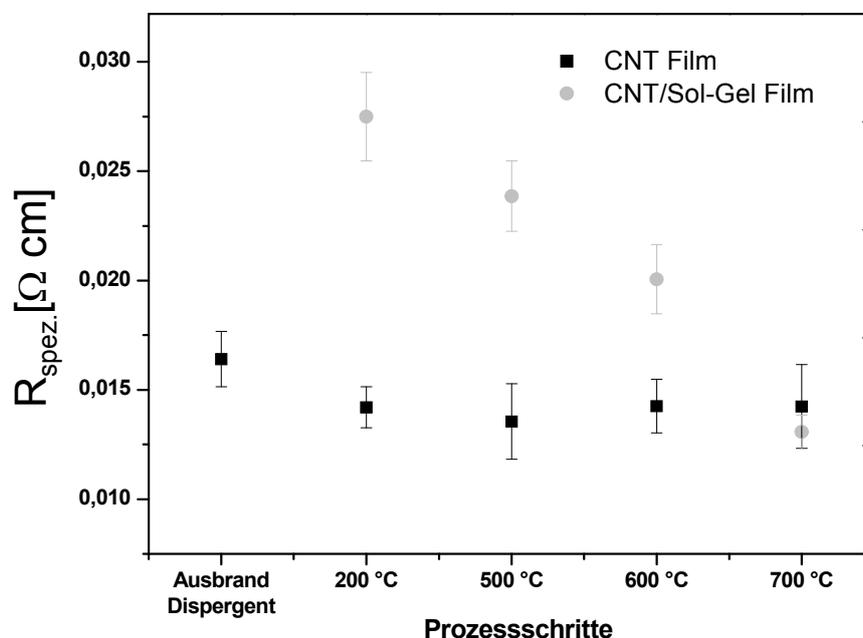
oder

- einen Dotierungseffekt der CNTs durch den im Sol-Gel enthaltenen Sauerstoff

bedeuten. Anhand der bisherigen Daten lassen sich hierzu jedoch noch keine konkreten Aussagen machen. Auch die in Abschnitt 5.1.2.5 dargestellten rasterelektronenmikro-

skopischen Aufnahmen der Querschnitte sowohl an Schliff- als auch an Bruchkanten der Komposite geben hierzu keinen Aufschluß. Eine vollständige Regeneration der Perkolationspfade wird jedoch, aufgrund dazwischenliegenden Sol-Gel Materials, als äußerst unwahrscheinlich eingestuft und ausgeschlossen, wohingegen die genannten Punkte 2 und 3 durchaus nebeneinander auftreten könnten.

In Diagramm 5-8 sind die spezifischen Widerstände Sol-Gel penetrierter und bereits diskutierter Sol-Gel freier Äquivalente dargestellt. Auch hier wird die anfängliche Zunahme des Widerstandes durch die Sol-Gel Penetration und die folgende Abnahme durch die thermische Behandlung ersichtlich. Da die Anzahl an CNTs pro Fläche, bspw. pro Quadratcentimeter, zu jedem Zeitpunkt konstant bleibt und die Schichtstärke nicht durch den Zusatz von elektrisch leitfähigen Partikeln, sondern durch das Aufweiten des Netzwerks in Z-Richtung verändert wird, eignet sich diese Darstellung nicht, um die Auswirkungen des Sol-Gels auf die elektrischen Eigenschaften des CNT Netzwerks zu studieren. Durch diese Darstellung wird lediglich ersichtlich, dass die CNT/Sol-Gel Komposite vergleichbare elektrische Eigenschaften haben, wie die Sol-Gel freien Äquivalente, jedoch ohne zu berücksichtigen, dass dieselbe Anzahl an CNTs pro Fläche vorhanden und bspw. beim Komposit auf den doppelten Schichtstärkenwert ausgedehnt ist im Vergleich zum reinen CNT Netzwerk.



**Diagramm 5-8:** Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf den spezifischen Widerstand  $R_{spez.}$  ursprünglich dispergentbehafteter CNT Netzwerke im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten.

### 5.2.3 Oberflächenwiderstand $R_s$ , Schichtdicke $d$ und spezifischer Widerstand $\rho$ dispergentfreier CNT Netzwerke

Um ein besseres Verständnis über die Auswirkungen des verwendeten Sol-Gels auf das CNT Netzwerk zu erhalten, wurden neben der Sol-Gel Penetration dispergentbehafteter ebenso dispergentfreie CNT Netzwerke untersucht. Im Gegensatz zu dispergentbehafteten Systemen kann hier das Sol-Gel erleichtert mit dem CNT Netzwerk wechselwirken, da keine Rückstände eines Dispergents (Diagramm 5-1 und Bild 5-14) vorhanden sind. Auf diese Weise könnte insbesondere eine im vorigen Abschnitt u. a. vermutete Dotierung der CNTs durch den Sauerstoff der Sol-Gel Matrix stärker zum Vorschein treten als bei dispergentbehafteten CNT Netzwerken. Die Vorgehensweise der Untersuchung innerhalb dieses und des nächsten Abschnitts ist direkt vergleichbar mit den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2, wobei selbstverständlich der Ausbrand des Dispergents wegfällt.

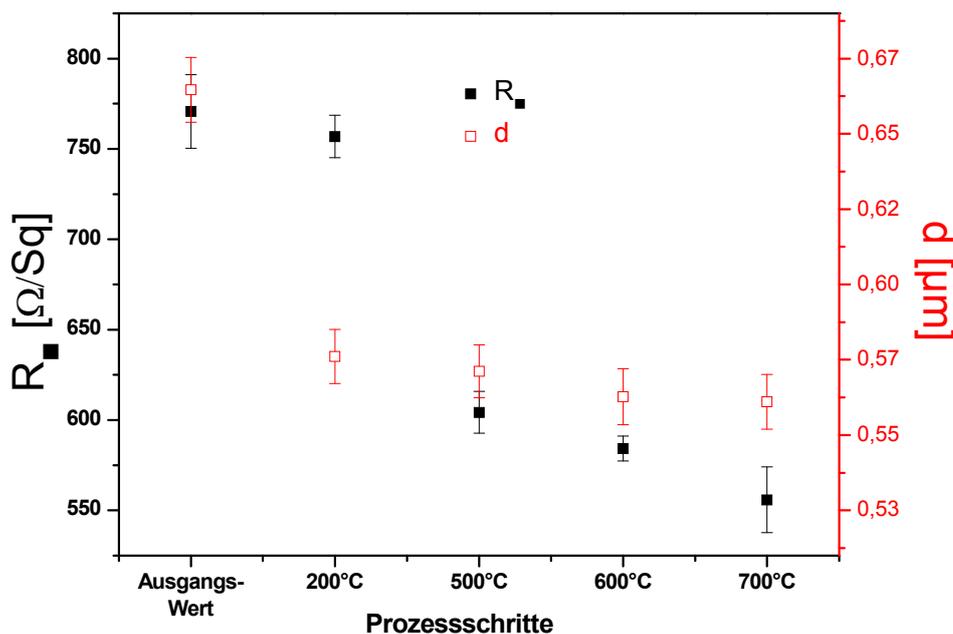


Diagramm 5-9: Prozessabhängige Entwicklung des Oberflächenwiderstandes  $R_s$  sowie der Schichtdicke  $d$  dispergentfreier CNT Netzwerke.

In Diagramm 5-9 ist der Oberflächenwiderstand  $R_s$  sowie die durch die thermische Behandlung verursachte Schichtdickenvariation  $d$  in Abhängigkeit der Prozessschritte dargestellt. Im Gegensatz zu Dispergent behafteten CNT Netzwerken verursacht die erste

thermische Behandlung, die Trocknungstemperatur bei 200 °C, zunächst keine wesentliche Änderung des Oberflächenwiderstands. Es tritt lediglich eine Schichtdickenreduktion von ca. 660 nm auf ca. 580 nm ein, welches auf eine Kompaktierung durch das thermisch induzierte Schwingen der einzelnen CNTs zurückgeführt wird. Dieser Effekt ist vereinfacht mit einem aufgeschütteten Sandhaufen vergleichbar, welcher durch Vibrationen ebenerdig wird.

Die folgenden thermischen Behandlungen bis 700 °C führen zu keiner weiteren Änderung der Schichtdicke, wohingegen der Oberflächenwiderstand zunächst von ca. 750  $\Omega/\text{Sq}$  nach dem Trocknen bei 200 °C auf ca. 600  $\Omega/\text{Sq}$  nach einer Behandlung bei 500 °C fällt. Anschließende Temperaturbehandlungen induzieren zwar eine weitere, jedoch sehr moderate Widerstandsabnahme bis auf ca. 560  $\Omega/\text{Sq}$  nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C. Die Abnahme des Widerstandes bei höheren Temperaturen kann durch einen Annealingprozess der ursprünglich Carboxylgruppen funktionalisierten CNTs begründet werden. Dieser Prozess scheint sich in Abschnitt 5.2.1 bereits beim Ausbrand des Dispergenten unter Luftatmosphäre (bei 320 °) zu vollziehen, sodass dessen Auswirkungen bei höheren Temperaturen unter inerter Atmosphäre nicht mehr ersichtlich werden. Die in Diagramm 5-9 dargestellte max. thermische Behandlung an Luftatmosphäre (200 °C) dispergentfreier CNT Netzwerke reicht also für den Annealingprozess nicht aus, sodass dieser sich erst in den folgenden, inert durchgeführten Temperaturbehandlungen bzgl. der elektrischen Eigenschaften bemerkbar machen kann.

Allgemein lässt sich darüber hinaus feststellen, dass der Oberflächenwiderstand dispergentfreier CNT Netzwerke deutlich höher ist, als die für dispergentbehaftete. Zu erwähnen ist dabei, dass vor der Schichtherstellung anhand von Bucky Papern der dispersionsvolumenbezogene CNT Anteil (beider Dispersionen) bestimmt wurde. Dazu wurde ein definiertes Volumen der CNT Dispersionen in einem Luftdruckzylinder mittels einer Polycarbonatmembran gefiltert und das gewonnene Bucky Paper gewogen. In dispergentbehafteten Dispersionen konnte durch die in Abschnitt 5.1.2.2 mittels TGA gewonnenen Daten der Anteil des Dispergenten heraus gerechnet werden. Die entsprechende Sprühmenge zur Schichtherstellung wurde für beide Systeme derart angepasst, dass eine vergleichbare Menge an CNTs pro Fläche zu erwarten war. Aufgrund des deutlich geringeren Anteils an CNTs in dispergentfreien Dispersionen, wurden diese Beschichtungen mit einem errechneten, fünffachen Dispersionsvolumendurchsatz hergestellt. Eine teilweise Verstopfung der verwendeten Düse durch CNT Anhäufungen kann bei langen Sprühphasen jedoch nicht ausgeschlossen werden, sodass von einer etwas geringeren CNT Anzahl pro Fläche bei dispergentfreien Beschichtungen ausgegangen

werden muss. Dies allein erklärt jedoch nicht den erheblichen Unterschied des Oberflächenwiderstands.

Erst eine Betrachtung der, in diesem Fall nützlichen, spezifischen Widerstände, dargestellt in Diagramm 5-10 im Vergleich zu Diagramm 5-5 erlaubt eine Aussage zur Ursache der Diskrepanz. Während der spezifische Widerstand des Ausgangswertes dispergentbehafteter CNT Netzwerke mit ca.  $0,043 \Omega\text{cm}$  etwa 23 % unterhalb des dispergentfreien CNT Netzwerks liegt (ca.  $0,055 \Omega\text{cm}$ ), vergrößert sich dieser Unterschied nach einer thermischen Behandlung bei  $700^\circ\text{C}$  auf etwa 57 %. Der verwendete Dispergent dient demnach nicht nur zu einer erhöhten Dispergierrate von CNTs, sondern er führt desweiteren zu einer effektiveren Entbündelung von CNT Agglomeraten. Dies wird als ausschlaggebend für die besseren elektrischen Eigenschaften dispergentbehafteter CNT Netzwerke gesehen. Brennt man den Dispergenten aus, wird der Effekt der effizienteren Entbündelung noch deutlicher und resultiert, in Kombination mit der etwas geringeren Auftragsmenge dispergentfreier CNT Netzwerke, in den beschriebenen unterschieden des Oberflächenwiderstandes aber auch des spezifischen Widerstandes.

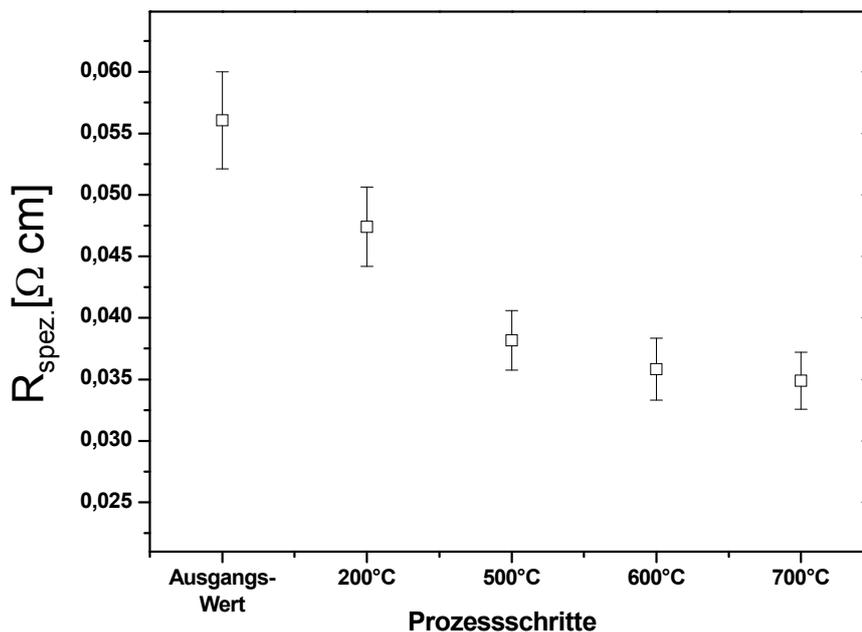
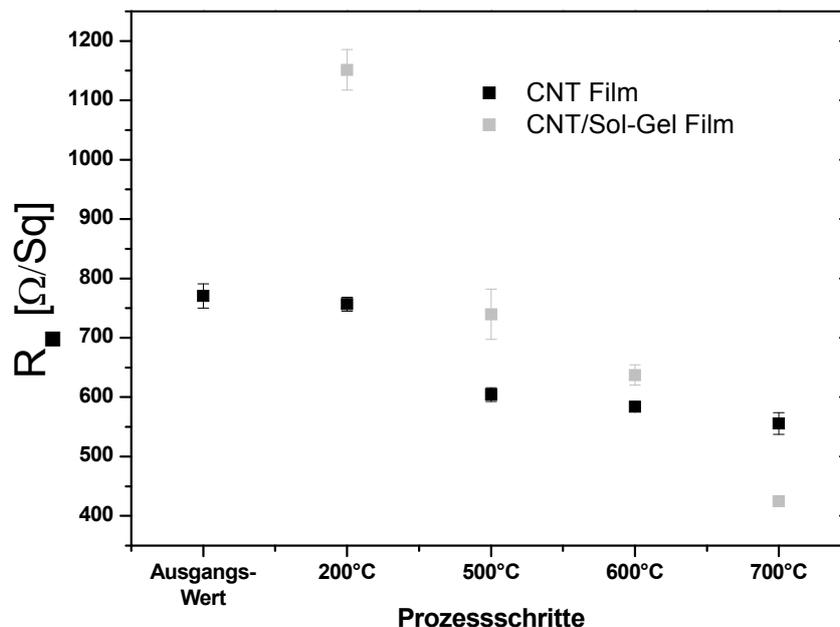


Diagramm 5-10: Prozessabhängige Entwicklung des spezifischen Widerstandes  $R_{\text{spez.}}$  dispergentfreier CNT Netzwerke.

### 5.2.4 Vergleich von $R_s$ , $d$ und $\rho$ mit Sol-Gel penetrierten, dispergentfreien CNT Netzwerken

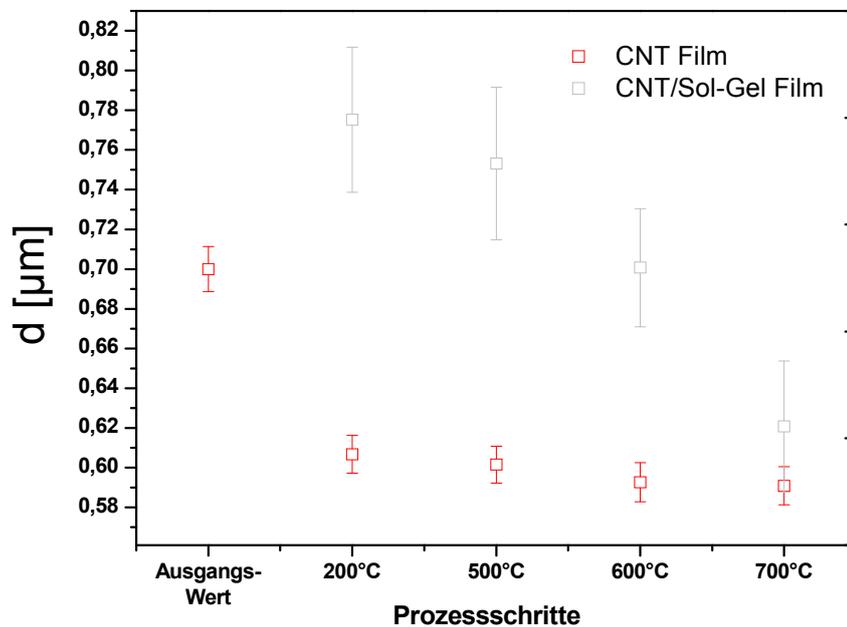
In Abschnitt 5.2.2 wurden bereits die Auswirkungen des Sol-Gels auf das dispergentbehaftete CNT Netzwerk beschrieben. Dieser Abschnitt beschäftigt sich in gleicher Weise mit der Auswirkung des Sol-Gels auf dispergentfreie CNT Netzwerke. In Diagramm 5-11 wird hierzu der Oberflächenwiderstand  $R_s$  der Kompositfilme den Sol-Gel freien Äquivalenten gegenübergestellt. Auch hier kommt es zunächst zu einer Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften durch die Sol-Gel Penetration. Während in Abschnitt 5.2.2 die Verschlechterung bei ca. 20 % gegenüber dem Sol-Gel freien Äquivalent liegt, fällt die Widerstandserhöhung durch die Sol-Gel Penetration dispergentfreier CNT Netzwerke mit ca. 53 % deutlich stärker aus.



**Diagramm 5-11: Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf den Oberflächenwiderstand  $R_s$  ursprünglich dispergentfreier CNT Netzwerke im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten.**

Die Vermutung, dass das Sol-Gel in dispergentfreien CNT Netzwerken einen höheren Aufweitungsmechanismus nach sich zieht, kann anhand eines Vergleichs der Diagramme 5-12 und 5-7 nicht bestätigt werden. Vielmehr sollte die Gegenüberstellung dieser Daten eine genau gegensätzliche Entwicklung der elektrischen Eigenschaften erwarten lassen, bei der das dispergentfreie CNT Netzwerk eine geringe Verschlechterung der

elektrischen Eigenschaften erfahren sollte. Rufen wir uns in Erinnerung, dass der Einsatz eines Dispergenten die CNT Entbündelung begünstigt, bedeutet dies im Umkehrschluss, dass dessen Abwesenheit in häufiger vorkommenden CNT Agglomeraten mündet. In dispergentfreien CNT Netzwerken wird entsprechend die Leitfähigkeit durch die Aneinanderlagerung von CNT Agglomeraten bzw. Bündeln wesentlich mitbestimmt. Werden diese, vergleichsweise großen Leitfähigkeitselemente mit wenigen Berührungspunkten untereinander, durch die Sol-Gel Penetration eingekapselt, kann damit die stärker ausfallende Widerstandserhöhung, ohne eine größere Aufweitung des CNT Netzwerkes in Z-Richtung, begründet werden.

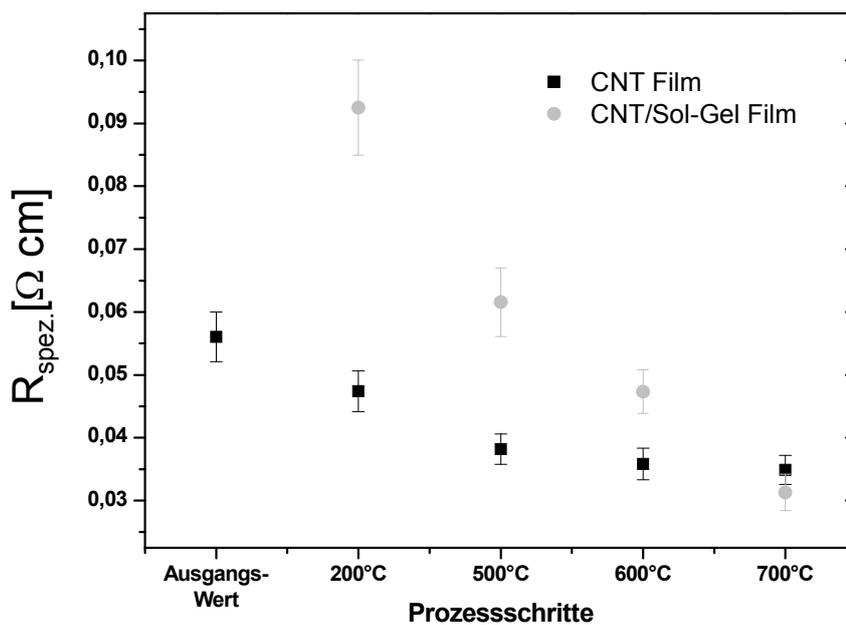


**Diagramm 5-12: Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf die Schichtstärke  $d$  ursprünglich dispergentfreier CNT Netzwerke im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten.**

Die Abnahme des Oberflächenwiderstandes nach einer thermischen Behandlung bei 500 °C fällt vergleichsweise (Vergleich Diagramm 5-11 und 5-6) stark aus. Hier spielt, neben der Verdichtung des Kompositfilms, das bereits diskutierte Annealing der CNTs eine entscheidende Rolle. Die thermischen Behandlungen bei 600 °C sowie 700 °C führen, wie erwartet, zu einer weiteren Verdichtung des Kompositfilms und der damit verbundenen, weiteren Abnahme des Oberflächenwiderstandes. Auch hier ist zu erwähnen, dass der finale Oberflächenwiderstand des Kompositfilms mit ca. 425  $\Omega$ /Sq deutlich unter dem des Sol-Gel freien Äquivalents mit 560  $\Omega$ /Sq liegt. Eine ähnliche Entwicklung

wurde bereits in Abschnitt 5.2.2 diskutiert. Die Auswirkungen des Sol-Gels, welche in Bild 5-15 schematisch beschrieben wurden, können vereinfacht auf Sol-Gel penetrierte, dispergierfreie CNT Netzwerke übertragen werden, wobei die zusätzliche Einkapselung größerer Agglomerate nach der Trocknung bei 200 °C zunächst eine überdurchschnittliche Widerstandserhöhung mit sich bringt, die jedoch durch die thermische Behandlung mehr als kompensiert werden kann.

In Diagramm 5-13 ist die Entwicklung des spezifischen Widerstandes Sol-Gel penetrierter CNT Netzwerke den Sol-Gel freien Äquivalenten gegenübergestellt. In Anlehnung an Diagramm 5-8 kann auch hier nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C der Wert des Sol-Gel freien Äquivalents, und damit der Benchmark, erreicht werden. Es sei jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass diese Darstellung den Einfluss des Sol-Gels auf das CNT Netzwerk nicht befriedigend abbilden kann, da hier keine Berücksichtigung der konstant bleibenden CNT Anzahl pro Fläche stattfindet, sondern nur die Schichtstärke des Leiters in Relation zur Leitfähigkeit betrachtet wird.



**Diagramm 5-13:** Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf den spezifischen Widerstand  $R_{spez.}$  ursprünglich dispergierbehafteter CNT Netzwerke im Vergleich zu Sol-Gel freien Äquivalenten.

### 5.2.5 Zusammenfassung

In Abschnitt 5.2 wurden die Auswirkungen der Sol-Gel Penetration auf die elektrischen Eigenschaften dispergentbehafteter und -freier CNT Netzwerke unter variierenden Prozessbedingungen vorgestellt. Als Vergleichsnetzwerke wurden Sol-Gel freie CNT Netzwerke stets äquivalent prozessiert und den CNT/Sol-Gel Filmen gegenübergestellt. Es konnte für beide CNT Systeme gezeigt werden, dass die Sol-Gel Penetration zunächst einen negativen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des Netzwerkes ausübt. Als Ursache konnte eine Aufweitung der Netzwerke in Z-Richtung infolge der Sol-Gel Penetration identifiziert werden, welche nach Bild 5-15 in einer teilweisen Störung der stromführenden CNT Pfade mündet. In dispergentfreien CNT Netzwerken spielt die Einkapselung von CNT Agglomeraten bzw. Bündeln darüber hinaus eine Rolle.

Durch folgende thermische Behandlungen zur Sol-Gel und damit CNT/Sol-Gel Film Verdichtung konnte nachgewiesen werden, dass dies ebenso in der Reduzierung der Oberflächenwiderstände der Komposite mündet. Diese Widerstandsabnahme geht so weit, dass nach einer thermischen Behandlung von 700 °C das Sol-Gel penetrierte Netzwerk niedrigere Oberflächenwiderstände aufweist, als das Sol-Gel freie Äquivalent. In beiden Systemen ist hierbei ein um 25 % niedrigerer Wert festzustellen. Zu erwähnen ist dabei, dass die Schichtstärken der bei 700 °C behandelten CNT/Sol-Gel Netzwerke vergleichsweise höher sind, als ihre Sol-Gel freien Äquivalente, bei gleichzeitig selber Anzahl an CNTs pro Fläche. Es muss davon ausgegangen werden, dass mit zunehmender thermischer Behandlung der Komposite entweder

- eine vollständige Regeneration der elektrischen Wechselwirkung der CNTs mit zumindest qualitativ verbesserten CNT-CNT Übergängen

oder

- eine Verbesserung verbleibender CNT-CNT Übergänge ohne oder nur teilweiser Regeneration

oder

- einen Dotierungseffekt der CNTs durch den im Sol-Gel enthaltenen Sauerstoff

einhergeht. Während die Punkte 2 und 3 als wahrscheinlich eingestuft werden können, ist die vollständige Regeneration in Punkt 1 aufgrund der messbar höheren Schichtstärken des CNT/Sol-Gel Komposits im Vergleich zum Sol-Gel freien Äquivalent eher auszuschließen. Ob eine Dotierung des CNT Netzwerks oder eine Verbesserung verbleibender CNT-CNT Übergänge nach der Sol-Gel Penetration die Hauptursache für die besseren elektrischen Eigenschaften nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C ist, kann mit den bisherigen Ergebnissen nicht eindeutig beantwortet werden. Da jedoch trotz der besseren Wechselwirkungsmöglichkeit dispergentfreier CNT Netzwerke mit dem Sol-Gel keine wesentlichen Unterschiede zu dispergentbehafteten Netzwerken festgestellt werden konnte, scheint eine Dotierung nicht die maßgebliche Ursache für die besseren Oberflächenwiderstände im Vergleich zu den Sol-Gel freien Äquivalenten zu sein.

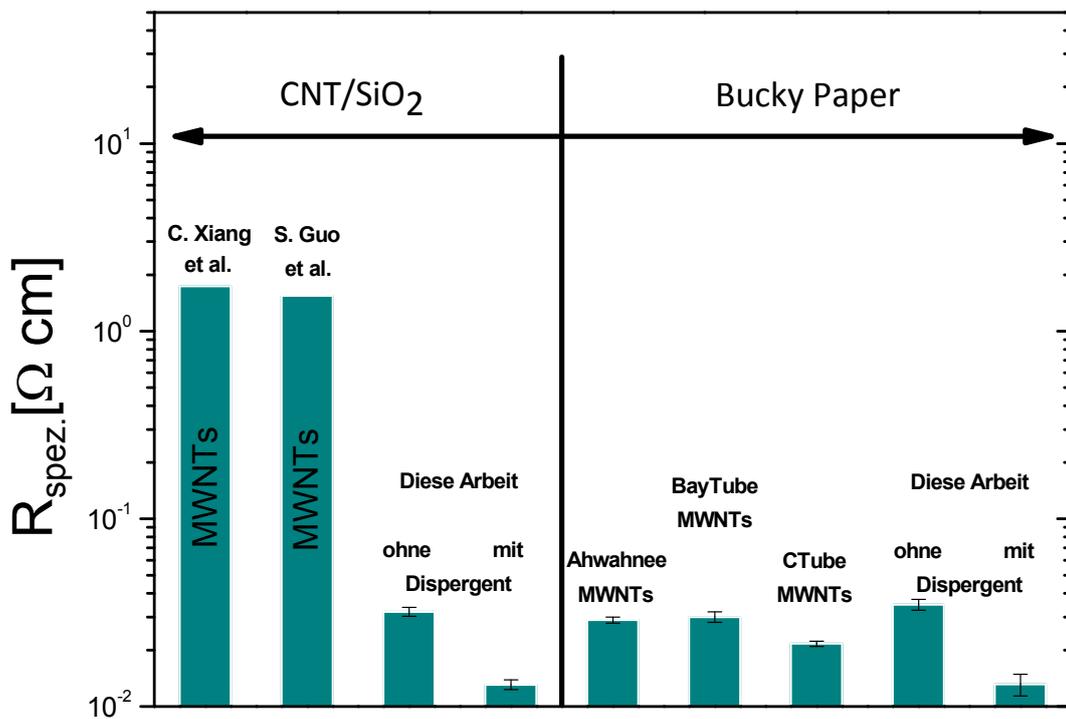


Diagramm 5-14: Spezifische elektrische Eigenschaften von CNT/Sol-Gel Kompositen dieser Arbeit und der Literatur im Vergleich zu reinen CNT Netzwerken. Bucky Paper weisen einen um zwei Größenordnungen besseren elektrischen Widerstand auf als die in der Literatur beschriebenen CNT/Sol-Gel Komposite. Die elektrischen Werte der Komposite dieser Arbeit sind direkt vergleichbar mit rein CNT Netzwerken.

Während ein Vergleich der Oberflächenwiderstände in Kombination mit der prozessabhängigen Schichtdickenvariation es erlaubt den Sol-Gel Einfluss auf das CNT Netzwerk zu studieren, lässt sich der daraus errechnete spezifische Widerstand mit bestehender Literatur bzgl. CNT/Sol-Gel Komposite vergleichen. In Diagramm 5-14 ist eine Erweiterung der Darstellung aus Kapitel 3 wiedergegeben. Ergänzt wurden die elektrischen Daten dieser Arbeit bzgl. CNT/Sol-Gel Komposite und deren Sol-Gel freien Äquivalente. Es wird ersichtlich, dass mit der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Probenpräparationsmethode Komposite mit nahezu über zwei Größenordnungen besseren spezifischen Widerständen hergestellt werden können.

Bemerkenswert dabei ist ebenso der Vergleich mit den Sol-Gel freien Äquivalenten, den sogenannten Bucky Paper, hergestellt aus unterschiedlichen MWNTs. Es wird deutlich, dass die in dieser Arbeit hergestellten Komposite vergleichbare und teils bessere Werte aufweisen, als rein CNT Strukturen, welche vormals als Benchmark angesehen werden mussten.

Um weitere Informationen über den Leitfähigkeitsmechanismus der Komposite zu erhalten und die Auswirkungen des Sol-Gels auf CNT Netzwerke zu studieren, werden im Folgenden temperaturabhängige Widerstandsmessungen vorgestellt und mit Hilfe von theoretischen Modellen diskutiert. Dies soll helfen die Hauptursache der verbesserten elektrischen Eigenschaften der CNT/Sol-Gel Komposite gegenüber deren Sol-Gel freien Äquivalenten zu ermitteln.

## 5.3 Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften

Entsprechend der Vorgehensweise in Abschnitt 5.2 werden im Folgenden zunächst die temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften ursprünglich dispergentbehafteter CNT Netzwerke vorgestellt. Der Fokus liegt dabei zunächst auf prozessbedingten Eigenschaftsänderungen Sol-Gel penetrierter Komposite, wobei ein Vergleich mit den Sol-Gel freien Äquivalenten den Einfluss des Sol-Gels auf das CNT Netzwerk über große Temperaturen hinweg verdeutlichen soll. Durch die Anpassung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit an theoretische Modelle werden miteinander vergleichbare, prozessabhängige Kennwerte ermittelt sowie der elektrische Leitungsmechanismus aufgeklärt.

### 5.3.1 Sol-Gel penetrierte, dispergentbehaftete CNT Netzwerke

Die temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften von ca. 4,3 K bis 300 K wurden gemäß der beschriebenen Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.2 durchgeführt. In Diagramm 5-15 sind die Kurvenverläufe der spezifischen Leitfähigkeit für die CNT/Sol-Gel Komposite mit den unterschiedlichen, prozessbedingten thermischen Behandlungen einem Sol-Gel freien Äquivalent gegenübergestellt. Es wird ersichtlich, dass alle Proben mit zunehmender Temperatur auch eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit erfahren. Die elektrischen Eigenschaften des Sol-Gel freien Äquivalents (Ausbrand Dispergent) befinden sich auch temperaturabhängig stets zwischen dem CNT/Sol-Gel Komposit mit thermischer Behandlung bei 600 °C und 700 °C (vergleiche Abschnitt 5.2.2). Die Aufweitung des CNT Netzwerk nach der Sol-Gel Penetration (200 °C Kurve) und die anschließenden thermischen Behandlungen führen zu keinem signifikant unterschiedlichen Kurvenverlauf im Vergleich zum Sol-Gel freien Äquivalent. Vielmehr scheint die Sol-Gel Penetration und die anschließende thermische Verdichtung des Komposits nicht nur bei RT Auswirkungen auf die elektrischen Eigenschaften zu haben, sondern über den gesamten in Diagramm 5-15 gemessenen Temperaturbereich.

Während der erste Leitfähigkeitsanstieg bis ca. 50 K relativ steil verläuft, kommt es anschließend nur noch zu einer moderaten Erhöhung. Ein Temperaturbereich mit dominierender metallischer Leitung, wie es A. B. Kaiser et al. [84] für SWNT Netzwerke gefunden haben, ist weder für  $T \rightarrow 0$  noch bei höheren Temperaturen ersichtlich. Die Proben zeigen vielmehr einen ausgeprägten, halbleitenden Charakter mit  $\sigma \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ , so dass das in Abschnitt 2.2.4 beschriebene Modell nach N. F. Mott anwendbar scheint.

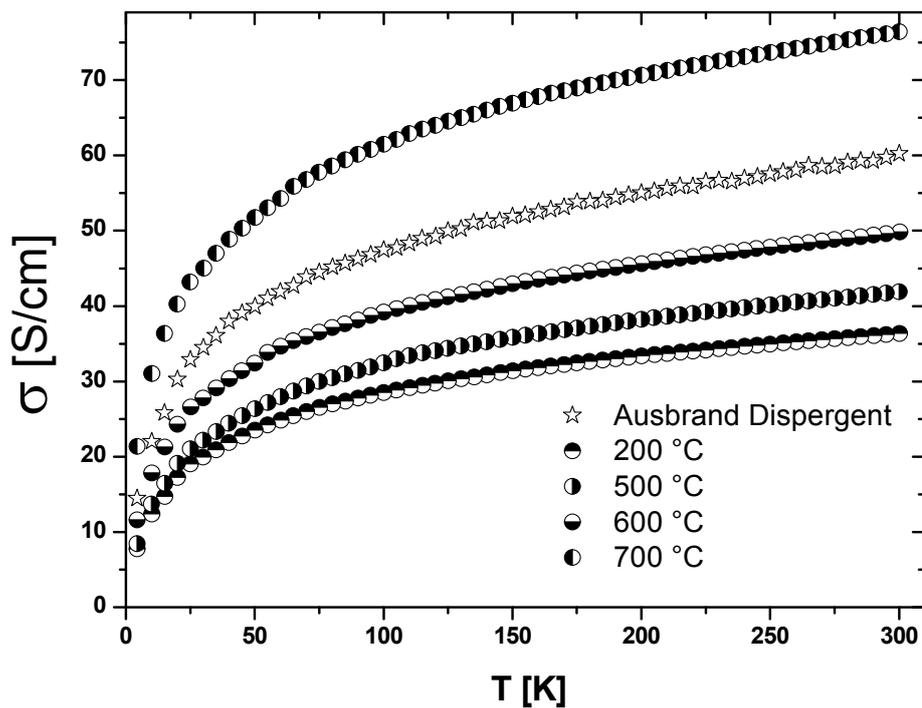


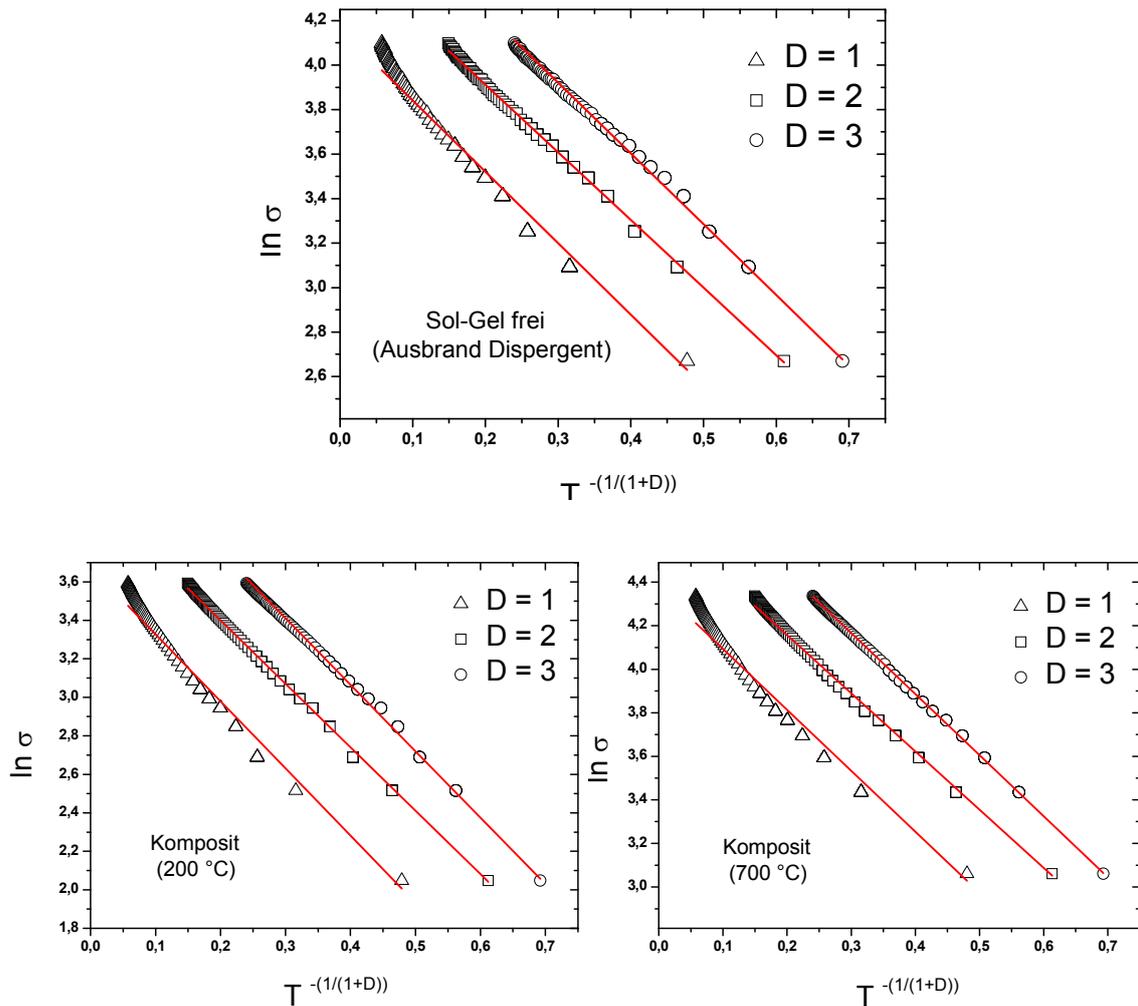
Diagramm 5-15: Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit der CNT/Sol-Gel Komposite im Vergleich zum Sol-Gel freien Äquivalent. Die Kurvenverläufe spiegeln die in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten Ergebnisse bei RT auch für größere Temperaturbereiche dar. Während die Komposite nach einer thermischen Behandlung zwischen 200 °C und 600 °C unterhalb des Sol-Gel freien Äquivalents verlaufen, stellt das Komposit nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C die höchste Leitfähigkeit dar. Es sind durchweg keine metallisch dominierten Temperaturbereiche zu erkennen.

### 5.3.1.1 Anpassung von $R(T)$ an das VRH

Eine erste einfache Überprüfung der Daten zur Kompatibilität mit dem VRH stellt die lineare Anpassung der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  nach

$$\ln \sigma \sim \frac{1}{T^{1+D}} \quad [5-4]$$

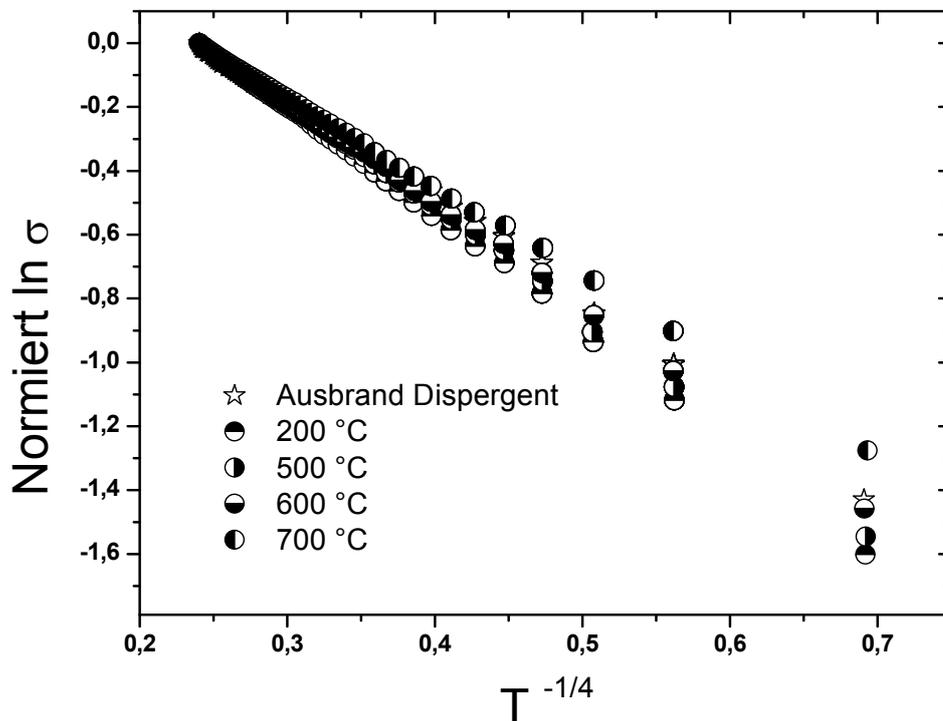
dar.



**Diagramm 5-16:** Lineare Anpassung der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  für die Dimensionalitäten  $D = 1$  bis  $D = 3$ . Während für  $D = 1$  durchgehend eine leichte Krümmung der experimentellen Daten ersichtlich ist, lassen sich die Daten mit  $D = 2$  und  $D = 3$  sehr gut fitten und es ist kein signifikanter Unterschied erkennbar. Lediglich bei sehr hohen Temperaturen kommt es zu stärkeren Abweichungen der linearen Anpassung von den experimentellen Daten für  $D = 2$ .

In Diagramm 5-16 ist diese Anpassung für ein Sol-Gel freies CNT Netzwerk (Ausbrand Dispergent) und für die CNT/Sol-Gel Komposite, thermisch behandelt bei 200 °C und 700 °C, dargestellt. Um die Dimensionalität der elektrischen Leitung zu berücksichtigen (Gleichung 2-14 sowie 5-4), wurden die Kurvenverläufe jeweils für  $D = 1$  bis  $D = 3$  linear gefittet (rote Linien). Für alle drei Proben wird ersichtlich, dass die Kurvenverläufe mit  $D = 1$  durch deren gebogenen Verlauf nicht linear anzupassen sind. Die Fits der Kurven mit  $D = 2$  und  $D = 3$  sind, wie es auch S. Roth et al. [54] bzgl. der generellen Anpassung von Modellen an Daten von leitfähigen Polymeren andeutet, nicht signifikant voneinander

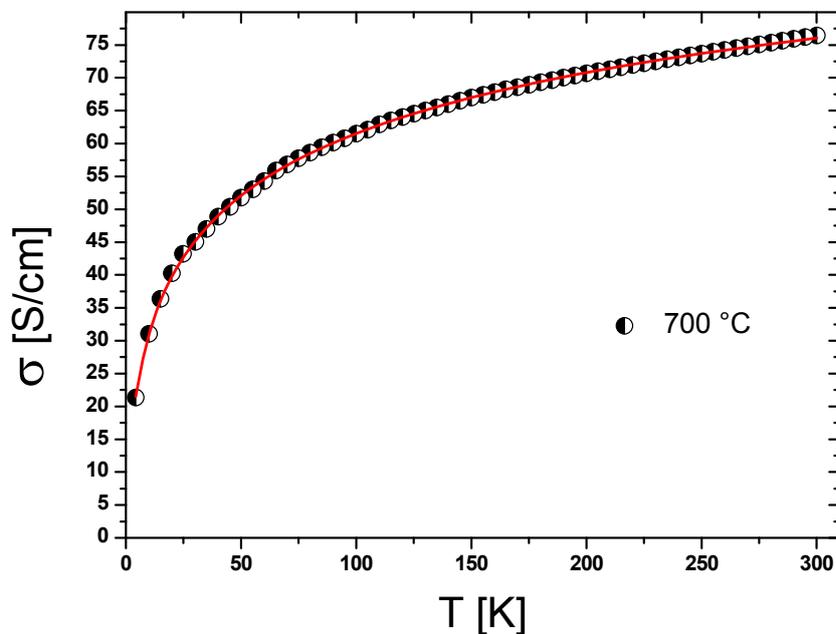
der zu unterscheiden. Eine nennenswerte Abweichung des Fits von den experimentellen Daten gibt es lediglich bei sehr hohen Temperaturen für  $D = 2$ , während eine lineare Anpassung für  $D = 3$  die größte Übereinstimmung liefert. Diese Beobachtung gilt auch für die darüber hinaus gemessenen Proben ursprünglich dispergentbehafteter CNT Netzwerke, sodass die im Folgenden gewonnenen Kennwerte durch die Anpassung der experimentellen Daten an eine dreidimensionale Leitfähigkeit ( $D = 3$ ) des VRH geknüpft sind.



**Diagramm 5-17:** Normierte logarithmische Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  aufgetragen über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  mit  $D = 3$ . Es werden die Auswirkungen des Sol-Gels auf die Temperatursensibilität der Leitfähigkeit für verschiedene Verdichtungsstufen gezeigt. Im Vergleich dazu steht das Sol-Gel freie Äquivalent nach dem thermischen Ausbrand des Dispergenten.

In Diagramm 5-17 sind alle thermisch behandelten Komposite und das Sol-Gel freie Äquivalent nach dem Ausbrand des Dispergenten mit  $D = 3$  dargestellt. Eine Normierung der gefundenen Daten bzgl. der jeweiligen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur erlaubt, im Gegensatz zur Darstellung in Diagramm 5-15, einen direkten Vergleich der Sensibilität der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber der Temperatur. Es wird ersichtlich, dass das Sol-Gel durchaus Auswirkungen auf den Kurvenverlauf ausübt.

Rufen wir uns in Erinnerung, dass in allen dargestellten Netzwerken die Anzahl der CNTs pro Fläche konstant ist, so verursacht zunächst die Sol-Gel Penetration, und damit die Aufweitung des CNT Netzwerks (Vergleich Abschnitt 5.2.2), eine größere Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit als das Sol-Gel freie Äquivalent. Während die folgende Verdichtung des Sol-Gels bei 500 °C und 600 °C eine Annäherung des Kurvenverlaufs an das reine CNT Netzwerk bewirken, zeigt eine thermische Behandlung des Komposits bei 700 °C eine deutlich geringere Temperatursensibilität der elektrischen Leitfähigkeit. Dies könnte mit den in Abschnitt 5.2.2 bereits diskutierten Effekten der qualitativ besseren CNT-CNT Übergänge in Kombination mit einer Dotierung durch den Sauerstoff der Matrix begründet werden.



**Diagramm 5-18:** Anpassung der thermischen Abhängigkeit der Leitfähigkeit nach Gleichung 2-14 zur Ermittlung des Hopping Parameters  $T_0$ .

Eine Anpassung der experimentellen Daten nach Gleichung 2-14, wie in Diagramm 5-18 beispielhaft für das CNT/Sol-Gel Komposit thermisch behandelt bei 700 °C und  $D = 3$  dargestellt, liefert schließlich erwartungsgemäß eine gute Übereinstimmung mit dem VRH und lässt den wichtigen Hopping Parameter  $T_0$  ermitteln. In Diagramm 5-19 ist eine Zusammenstellung der elektrischen Leitfähigkeit der Proben bei Raumtemperatur über den  $T_0$  Werten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Rate der Leitfähigkeitsabnahme mit fallender Temperatur, charakterisiert durch  $T_0$ , mit zunehmender Temperaturbehand-

lung und dadurch resultierenden Leitfähigkeitszunahme der Komposite, geringer wird. Auch hier konnte für das Sol-Gel freie Äquivalent ein  $T_0$  Wert zwischen den Kompositen, welche bei 600 °C und 700 °C behandelt wurden, gefunden werden und ist somit konsistent mit den bisherigen Ergebnissen.

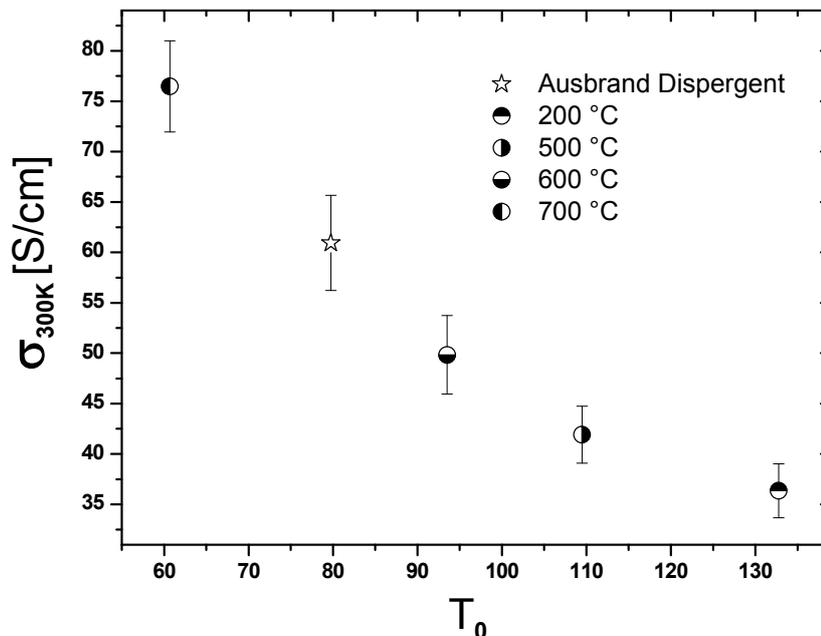
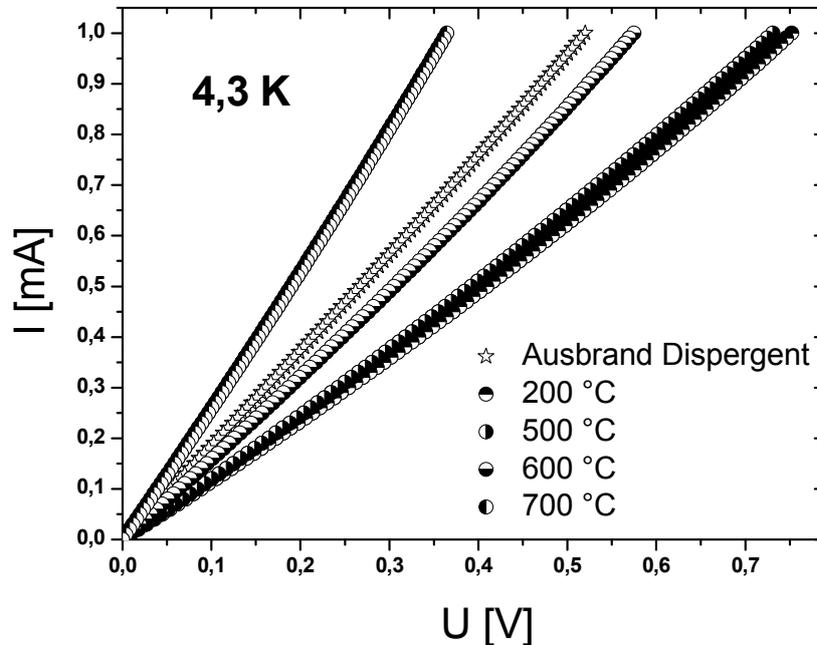


Diagramm 5-19: Dargestellt ist die elektrische Leitfähigkeit bei RT  $\sigma_{300K}$  über  $T_0$  gewonnen durch die Anpassung an das VRH nach Gleichung 2-14.

### 5.3.1.2 Anpassung der I-V Kennlinien an das VRH

Die Ermittlung der Strom- / Spannungskennlinien erfolgte, neben den Raumtemperaturmessungen, auch bei sehr tiefen Temperaturen. In Diagramm 5-20 sind die Messungen bei ca. 4,3 K dargestellt. Während bei RT ein linearer Verlauf der Kurven ersichtlich war und das ohmsche Gesetz mit  $U = R \cdot I$  erfüllt werden konnte, zeigen sich bei 4,3 K leichte Nichtlinearitäten selbiger Proben. Neben der wirkenden thermischen Kraft, welche das Hopping der Elektronen begünstigen, tritt hier auch die elektrische Kraft zum Vorschein. Die Kurvenverläufe können direkt den Prozessierungsschritten zugeordnet werden. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass die elektrischen Werte zur Erstellung der Daten in den Diagrammen 5-15 bis 5-18 bei sehr tiefen Temperaturen durch die Steigung der Strom- / Spannungskennlinien direkt um  $V = 0$  ermittelt wurden, wobei

beobachtet werden konnte, dass ursprünglich dispergentbehandelte CNT Netzwerke, ob Sol-Gel penetriert oder nicht, oberhalb 5 K linear verlaufen.



**Diagramm 5-20: Strom- / Spannungskennlinie Sol-Gel penetrierter CNT Netzwerke nach unterschiedlicher thermischer Behandlung im Vergleich zum Sol-Gel freien Äquivalent bei ca. 4,3 K. Alle Proben zeigen leichte Nichtlinearitäten. Die Kurvenverläufe können den Prozessschritten direkt zugeordnet werden.**

Die Anpassung der vollständigen Strom- / Spannungskennlinien an das VRH nach Gleichung 2-15 ist in Diagramm 5-21 dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen, wurden die thermischen Behandlungen bei 500 °C und 600 °C nicht abgebildet. Die experimentellen Daten lassen sich sehr gut durch die Fits (rote Linien) nachbilden und bieten dadurch die Möglichkeit zur Bestimmung der charakteristischen Hüpfhöhe der Elektronen, in diesem Fall bei einer Temperatur von ca. 4,3 K.

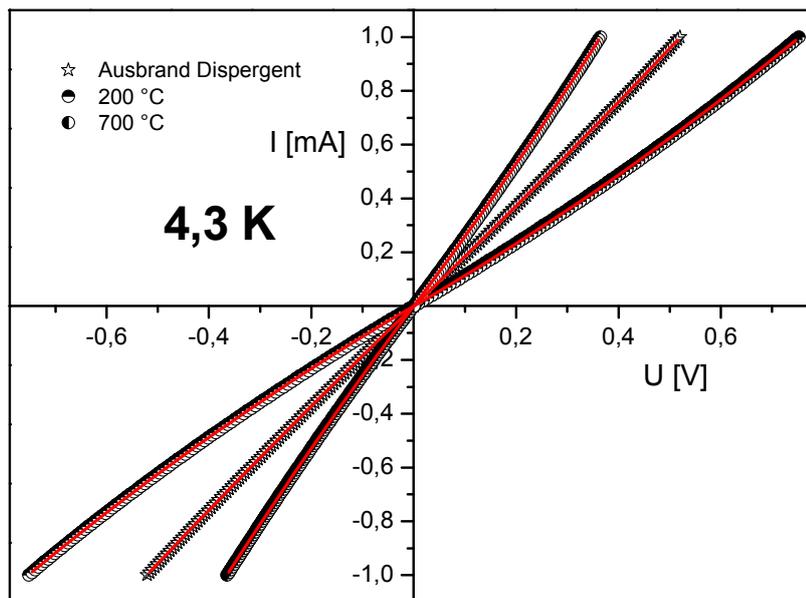


Diagramm 5-21: Anpassung der Strom- / Spannungskennlinien der Komposite nach einer thermischen Behandlung bei 200 °C und 700 °C sowie eines Sol-Gel freien CNT Netzwerkes nach dem Ausbrand des Dispergents an das VRH Modell.

In Diagramm 5-22 werden die bereits bekannten Werte  $\sigma_{300K}$  sowie  $T_0$  und deren Zusammenhang mit  $k_{4,3K}$  dargestellt, wobei (vergleiche Gleichung 2-14)

$$k_{4,3K} = \frac{e \cdot l_h}{k_B \cdot T} \quad [5-5]$$

und somit  $k_{4,3K}$  proportional der Hüpfhöhe

$$k_{4,3K} \sim l_h \quad [5-6]$$

ist.

Wie bereits diskutiert, sinken die  $T_0$  Werte mit Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, wobei sich das Sol-Gel freie CNT Netzwerk mit seinen Werten zwischen den Kompositen nach einer thermischen Behandlung von 600 °C und 700 °C befindet. Diskrepanzen sind bzgl.  $T_0$  und  $\sigma_{300K}$  nicht auszumachen und stellen sich erwartungsgemäß dar. Bzgl. der Elektronenhüpfhöhen  $k_{4,3K}$  der Proben sollte zunächst ein vergleichbarer Verlauf zu erwarten sein, bei der mit Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit diese kontinuierlich sinkt. Innerhalb der CNT/Sol-Gel Komposite trifft diese Erwartung auch zu. Bemerkenswert dabei ist, dass die Hüpfhöhe des Sol-Gel freien CNT Netzwerkes deutlich geringer

ausfällt, im Vergleich zu diesen (Achsenunterbrechung beachten). Erwartet man für das Sol-Gel freie Netzwerk nun, entsprechend des geringsten  $k_{4,3K}$  Wertes, die höchste elektrische Leitfähigkeit, so kann dies experimentell nicht bestätigt werden und es stellt sich eine zu klärende Diskrepanz dar.

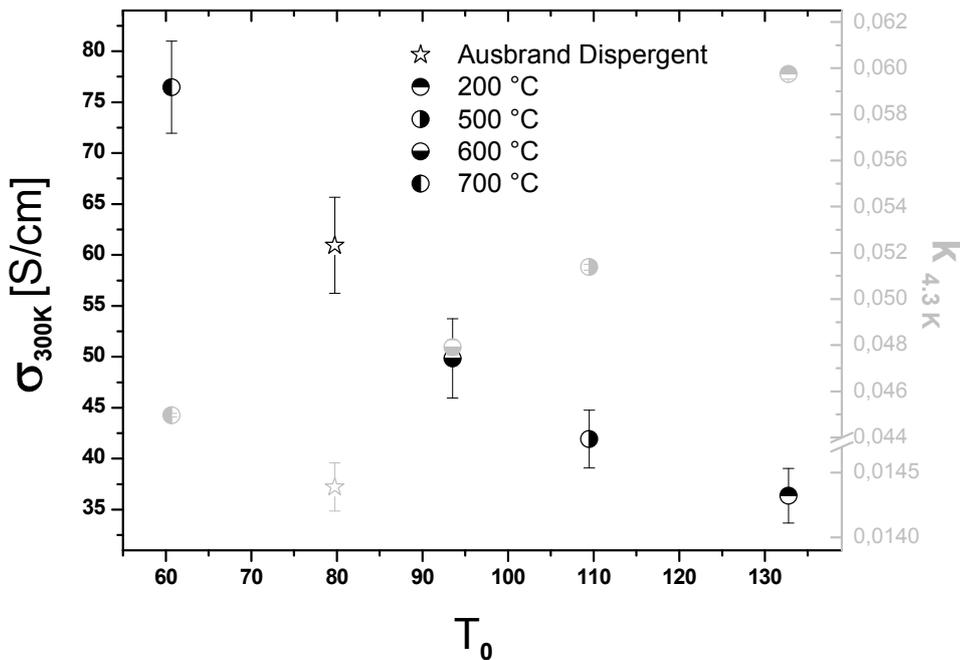
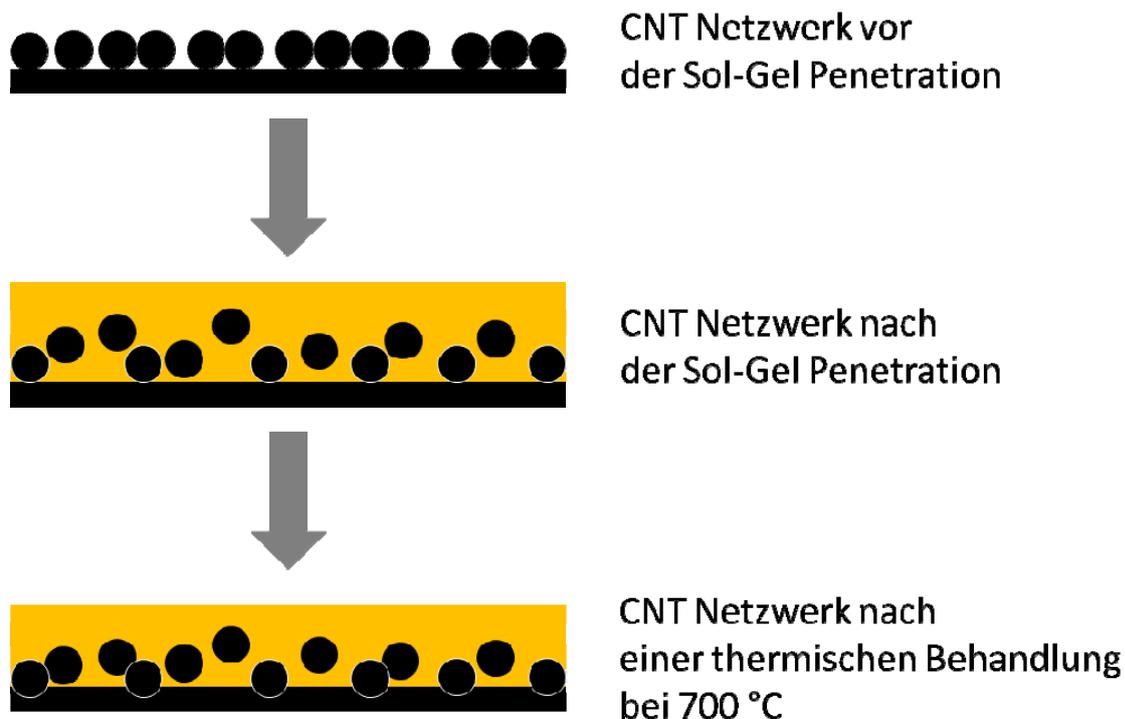


Diagramm 5-22: Vergleich der Parameter  $\sigma_{300K}$ ,  $k_{4,3K}$  sowie und  $T_0$ .

Legt man den in Bild 5-15 dargestellten Aufweitungsmechanismus durch die Sol-Gel Penetration in Kombination mit den gewonnenen Schichtstärkewerten der Komposite zugrunde, welche bei selbiger Anzahl von CNTs pro Fläche im Vergleich zu den Sol-Gel freien Äquivalenten höher ausfällt, kann für den großen Hüpfängenunterschied eine Argument gefunden werden. Da die lokalisierten Zustände innerhalb des Energiegaps maßgeblich von der Anzahl wechselwirkender CNTs abhängt, kommt es im Zuge einer Aufweitung des Netzwerks zu einem Verlust lokalisierter Zustände innerhalb  $E_g$ . Entsprechend sind die Elektronen gezwungen weitere unbesetzte Zustände zu suchen, welche energetisch erreichbar sind, wodurch sich die Hüpfänge im Vergleich zum Sol-Gel freien CNT Netzwerk signifikant vergrößert (Bild 2-18). Die dennoch bessere elektrische Leitfähigkeit des Komposits, zumindest nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C, kann damit jedoch noch nicht erklärt werden.

Die vollständige Regeneration der aufgeweiteten CNT-CNT Übergänge wurde bereits in Abschnitt 5.2 ausgeschlossen und konnte durch die gefundenen großen Hüpfängenun-

terschiede zwischen den Kompositen und einem Sol-Gel freien CNT Netzwerk bestätigt werden. Als Hauptursache der dennoch besseren elektrischen Leitfähigkeit der Komposite wird die Verbesserung verbleibender CNT-CNT Übergänge (Übergänge, die bei der Sol-Gel Penetration nicht negativ beeinflusst wurden und die elektrische Perkolation von Anfang an maßgeblich bestimmten) in Kombination mit einer teilweisen Regenerierung vormals getrennter CNTs angesehen. Dies wird ebenfalls gestützt durch die bereits diskutierte Kompositverdichtung infolge der thermischen Behandlungsstufen und der in Diagramm 5-22 dargestellten, leichten Hüpfängenverkleinerung innerhalb der Kompositstrukturen. Zur Veranschaulichung ist in Bild 5-16 eine modifizierte schematische Darstellung des in Abschnitt 5.2 bereits diskutierten Bild 5-15 wiedergegeben.



**Bild 5-16:** Modifizierte schematische Darstellung der Auswirkung einer Sol-Gel Penetration auf die qualitative und quantitative elektrische Wechselwirkung der CNTs innerhalb eines Netzwerks. Während die erste Sol-Gel Penetration eine signifikante Störung der Perkulationspfade hervorruft, werden nach einer thermischen Behandlung verbleibende CNT Übergänge qualitativ verbessert und weitere CNT Übergänge teilweise regeneriert.

Der erste Schritt der Sol-Gel Penetration beeinträchtigt die Perkulationspfade des CNT Netzwerks stark und es kommt zum Verlust zahlreicher elektrischer CNT-CNT Wech-

selwirkungsmöglichkeiten und begründet die erste Leitfähigkeitsabnahme. Die thermischen Behandlungen bis 700 °C führen anschließend zu qualitativ verbesserten CNT-CNT Übergängen innerhalb der verbleibenden Perkulationspfade, welche maßgeblich für die nun sich einstellende Leitfähigkeitszunahme angesehen werden kann. Eine Teilweise Regeneration vormals getrennter CNT-CNT Übergänge sorgt dabei für die beobachtete Herabsetzung der Elektronenhüpfängen innerhalb der Komposite. Eine Dotierung durch den Sauerstoff des Matrixmaterials kann zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, spielt jedoch im Vergleich optimierter und teilweise regenerierter CNT-CNT Übergänge infolge der Kompositverdichtung eine nur geringe Rolle bzgl. der elektrischen Leitfähigkeitserhöhung gegenüber Sol-Gel freien Netzwerken. Dies wird damit begründet, dass eine maßgeblich auf Dotierung basierende Leitfähigkeitsverbesserung, insbesondere gegenüber der Sol-Gel freien Referenz, auch geringere Elektronenhüpfängen im Vergleich zu dieser hätte hervorrufen müssen.

### 5.3.2 Sol-Gel penetrierte, dispergierfreie CNT Netzwerke

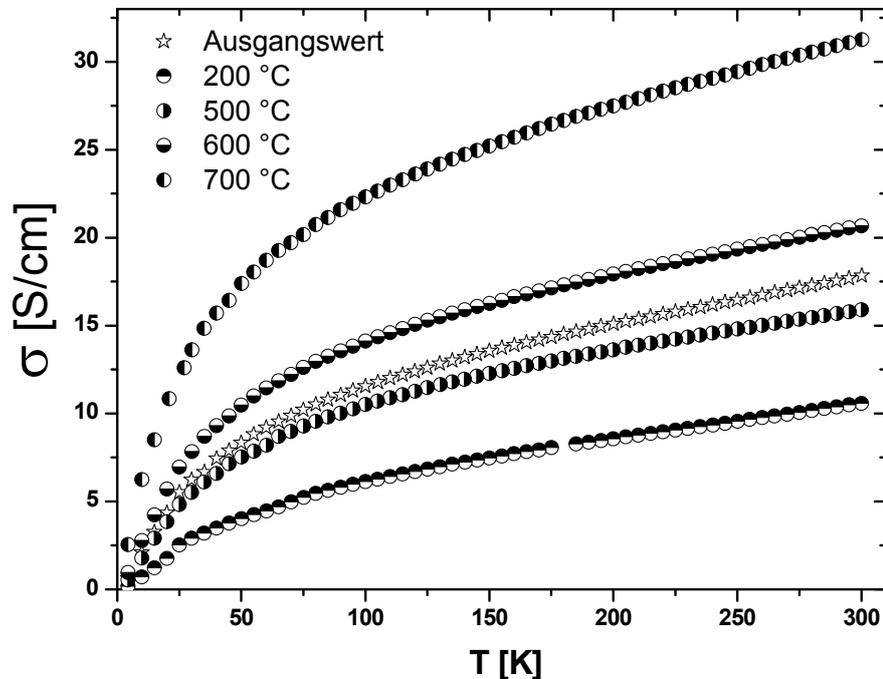
Die temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften von ca. 4,3 K bis 300 K wurden, entsprechend der Ergebnisse in Abschnitt 5.3.1, gemäß der beschriebenen Vorgehensweise in Abschnitt 4.2.2 durchgeführt. In Diagramm 5-23 sind die Kurvenverläufe der spezifischen Leitfähigkeit für die CNT/Sol-Gel Komposite mit den unterschiedlichen, prozessbedingten thermischen Behandlungen dem Ausgangswert des Sol-Gel freien CNT Netzwerks gegenübergestellt.

Auch für dispergierfreie CNT Netzwerke, Sol-Gel penetriert oder nicht, wird ersichtlich, dass alle Proben mit zunehmender Temperatur auch eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit erfahren. Die elektrischen Eigenschaften des Sol-Gel freien CNT Netzwerks befinden sich temperaturabhängig stets zwischen dem CNT/Sol-Gel Komposit mit thermischer Behandlung bei 500 °C und 600 °C (vergleiche  $R_{spez.}$  in Abschnitt 5.2.4).

Zu beachten ist, dass die Aufweitung des CNT Netzwerks nach der Sol-Gel Penetration (200 °C Kurve) in Diagramm 5-23 fast eine lineare Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Temperatur aufweist. Die folgenden thermischen Behandlungen indes sorgen wieder dafür, dass eine starke Leitfähigkeitszunahme bis ca. 50 K klar von der darauf folgenden moderaten Leitfähigkeitszunahme unterschieden werden kann.

Ein Temperaturbereich mit dominierender metallischer Leitung kann auch hier weder für  $T \rightarrow 0$  noch im Verlauf zu höheren Temperaturen gefunden werden. Die Proben zeigen vielmehr einen ausgeprägten halbleitenden Charakter wobei mit  $T \rightarrow 0$  auch  $\sigma \rightarrow 0$

verläuft, sodass das in Abschnitt 2.2.4 beschriebene Modell nach N. F. Mott auch hier anwendbar scheint.

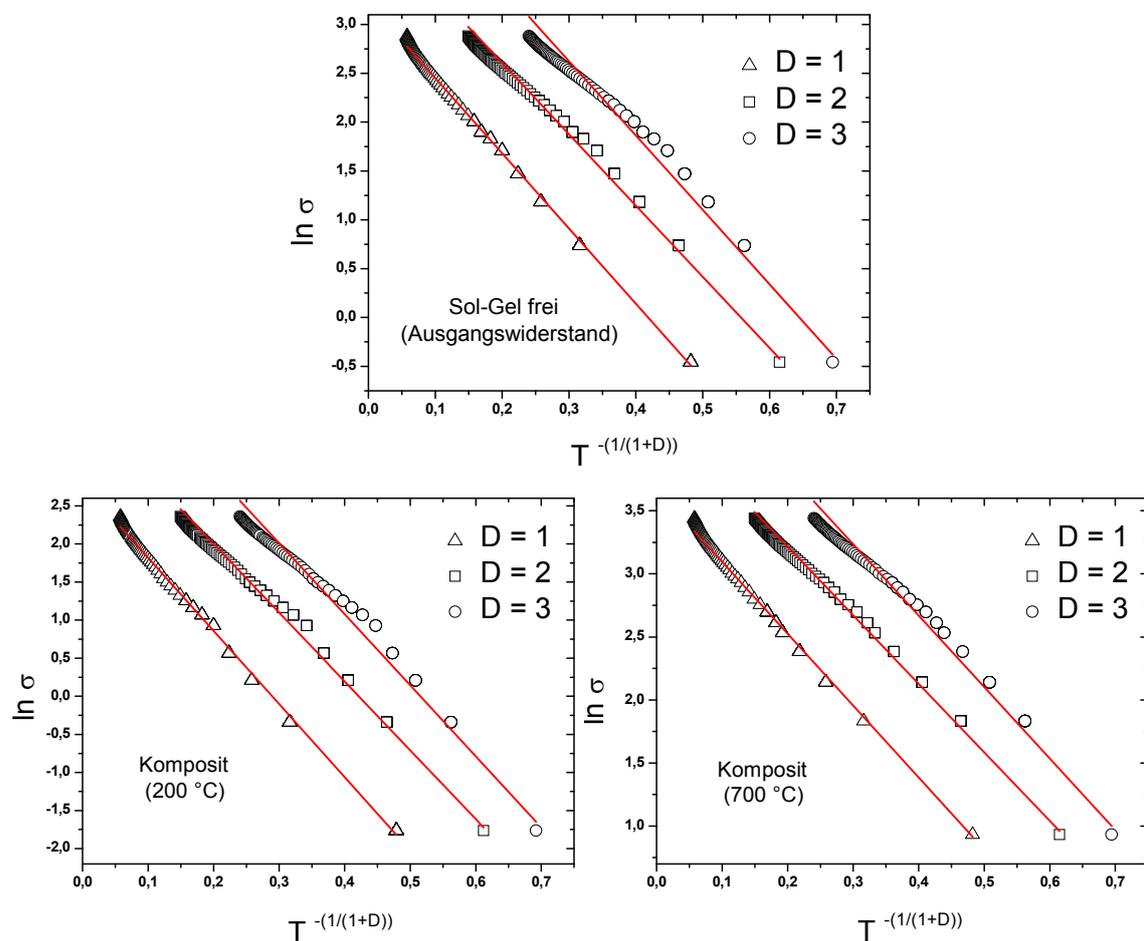


**Diagramm 5-23:** Temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit der CNT/Sol-Gel Komposite im Vergleich zum Sol-Gel freien Ausgangswert. Die Kurvenverläufe spiegeln die in Abschnitt 5.2.3 vorgestellten Ergebnisse bei RT auch für größere Temperaturbereiche dar. Während die Komposite nach einer thermischen Behandlung bei 200 °C und 500 °C unterhalb des Sol-Gel freien Äquivalents verlaufen, stellt das Komposit nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C die höchste Leitfähigkeit dar. Es sind durchweg keine metallisch dominierten Temperaturbereiche zu erkennen.

### 5.3.2.1 Anpassung von $R(T)$ an das VRH

Die logarithmisch aufgetragene Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$ , beispielhaft für den Sol-Gel freien Ausgangswiderstand sowie für das CNT/Sol-Gel Komposit nach 200 °C und 700 °C Temperaturbehandlung dargestellt (Diagramm 5-24), zeigt im Gegensatz zu dispergentbehafteten Systemen vornehmlich eine lineare Übereinstimmung bzgl. einer eindimensionalen Leitfähigkeit ( $D = 1$ ). Die experimentellen Kurvenverläufe der elektrischen Leitfähigkeit mit  $D = 2$  und  $D = 3$  können für den gesamten dargestellten Temperaturbereich nicht linear gefittet werden. Für  $D = 1$  ist lediglich eine Abweichung bei sehr hohen Temperaturen ( $> 250$  °C) zu erkennen. In einem dreidimensional perkolierenden System, sollte die Schichtstärke dessen zumindest in der Größenordnung der leitfähigen

Strukturen liegen. Mit Schichtstärken von 600 nm bis 780 nm liegen die CNT Netzwerke, sowohl eingebettet in Sol-Gel als auch ohne Sol-Gel, gerade unterhalb der möglichen dreidimensionalen Längenausbreitung der verwendeten CNT Strukturen ( $> 1 \mu\text{m}$ ) und ist somit erschwert. Aufgrund der Dispergentfreiheit wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Entbündelung von CNT Anhäufungen weniger effizient verwirklicht werden kann. Eine Ausbildung von dendritischen, zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken ist daher ebenfalls erschwert, sodass der Stromtransport maßgeblich einen eindimensionalen Charakter entlang der elektrischen Feldlinien folgt, und damit die gefundene Übereinstimmung mit  $D = 1$  durchaus schlüssig erscheint und im späteren Verlauf für die Ermittlung der  $T_0$  Kennwerte herangezogen wird.



**Diagramm 5-24:** Lineare Anpassung der logarithmisch aufgetragenen Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  für die Dimensionalitäten  $D = 1$  bis  $D = 3$ . Im Vergleich zu dispergentbehafteten CNT Netzwerken lassen sich hier die experimentellen Daten sehr gut mit  $D = 1$  linear fiten. Während es für  $D = 2$  und  $D = 3$  zu deutlichen Abweichungen über den gesamten linearen Fit kommt, ist für  $D = 1$  lediglich bei sehr hohen Temperaturen eine kleine Abweichung der linearen Anpassung von den experimentellen Daten zu erkennen.

In Diagramm 5-25 ist die normierte logarithmische Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  für  $D = 1$  dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die elektrische Leitfähigkeit aller Proben eine deutlich höhere Temperatursensibilität aufweist als dispergentbehaftete Systeme. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Sol-Gel Behandlung der CNT Netzwerke, in Verbindung mit deren unterschiedlichen thermischen Behandlung, eine deutliche Auswirkung auf die Leitfähigkeitsentwicklung ausübt und die Temperatursensibilität maßgeblich, sowohl positiv als auch negativ, beeinflusst wird. So kann mit einer Sol-Gel Penetration zunächst die Temperaturempfindlichkeit der Leitfähigkeit, im Vergleich zu einem Sol-Gel freien CNT Netzwerk, erhöht werden. Eine anschließende Verdichtung des Komposits führt schließlich zu einer Erholung der Sensibilität bis hin zu einer Verringerung dessen nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C, ähnlich wie es bei dispergentbehafteten Proben beobachtet werden konnte.

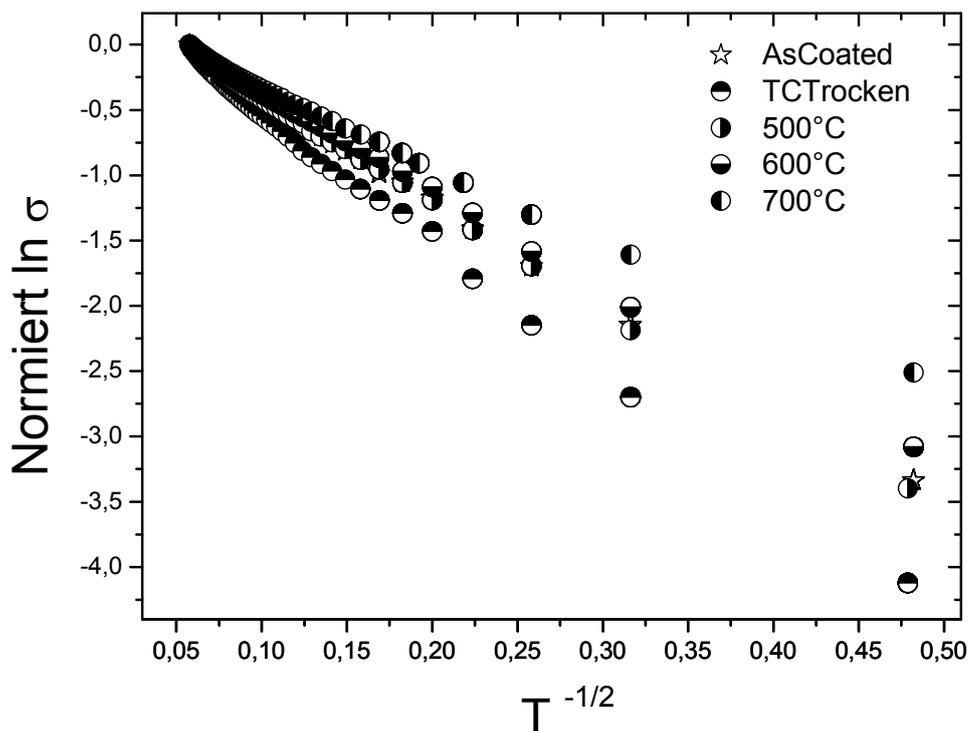
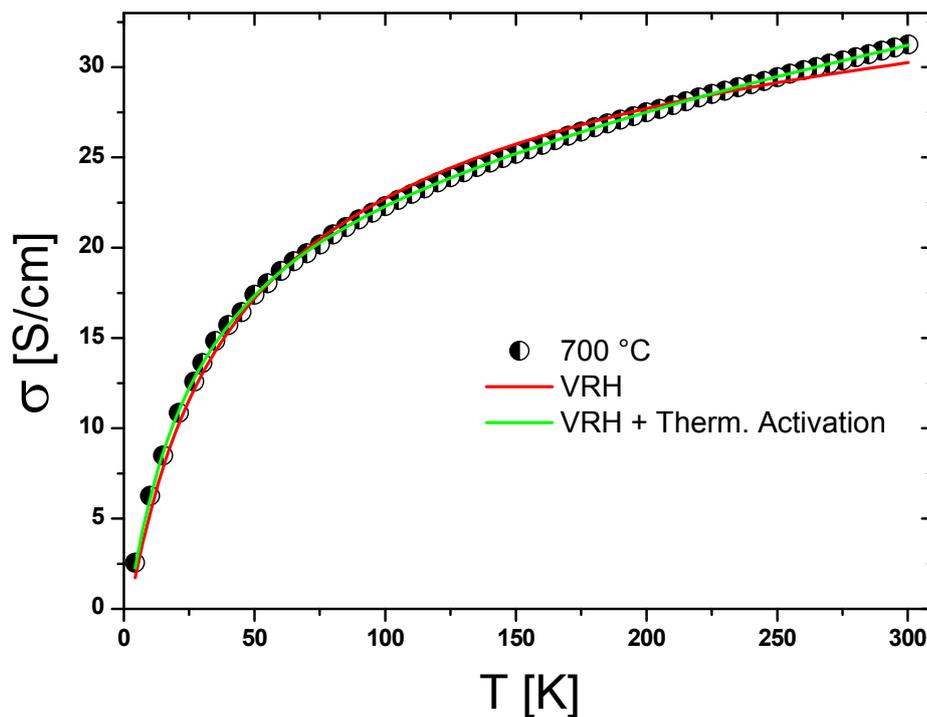


Diagramm 5-25: Normierte logarithmische Leitfähigkeit  $\ln \sigma$  aufgetragen über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  mit  $D = 1$ . Es werden die Auswirkungen des Sol-Gels auf die Temperatursensibilität der Leitfähigkeit für verschiedene Verdichtungsstufen gezeigt. Im Vergleich dazu ist das Sol-Gel freie CNT Netzwerk im Ausgangszustand dargestellt. Im Gegensatz zu dispergentbehafteten CNT Netzwerken fällt die temperaturabhängige Manipulation der elektrischen Leitfähigkeit der Proben untereinander deutlich signifikanter aus. Auch das Verhältnis der Leitfähigkeitsabnahme bis  $T = 4,3$  K ist stärker ausgeprägt.

Zur Bestimmung des Hopping Parameters  $T_0$  wurden die experimentellen Ergebnisse nach dem VRH Modell (Gleichung 2-14) gefittet. In Diagramm 5-26 ist der Leitfähigkeitsverlauf einer Sol-Gel penetrierten Probe, thermisch behandelt bei 700 °C, dargestellt. Wie bereits mit Hilfe von Diagramm 5-24 angedeutet, ist bei höheren Temperaturen eine leichte Abweichung des Fits (rote Kurve) von den experimentellen Daten ersichtlich. Eine Kombination der Fitting Parameter des VRH mit dem klassischen, thermischen Aktivierungsprozess nach Gleichung 2-13 hingegen kann den Kurvenverlauf sehr gut darstellen. Es ist anzumerken, dass sich der  $T_0$  Wert durch diese Erweiterung der Fittingparameter nicht signifikant ändert. Die Erweiterung durch Gleichung 2-13, welche maßgeblich ab einer Temperatur von ca. 250 °C Einfluss auf den in Diagramm 5-26 dargestellten Kurvenverlauf nimmt, ist ein Indiz für den Übergang zum direkten Hüpfprozess der Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband.



**Diagramm 5-26:** Anpassung der thermischen Abhängigkeit der Leitfähigkeit nach Gleichung 2-14 und in Kombination mit Gleichung 2-13 zur Ermittlung des Hopping Parameters  $T_0$ . Die Erweiterung durch den klassischen, thermisch aktivierten Anteil der elektrischen Leitfähigkeit erlaubt dabei eine Anpassung der experimentellen Daten höherer Temperaturbereiche.

Die aus der Anpassung an Diagramm 5-26 gewonnenen  $T_0$  Werte sind vergleichend in Diagramm 5-27 aufgetragen. Auch hier ist erwartungsgemäß eine Abnahme des  $T_0$

Wertes mit zunehmender elektrischer Leitfähigkeit (vergleiche Abschnitt 5.3.1.1) gegeben. Mit  $30 \text{ K} \leq T_0 \leq 100 \text{ K}$  fallen die Werte im Vergleich zum dispergentbehafteten System mit  $60 \text{ K} \leq T_0 \leq 140 \text{ K}$  etwas geringer aus. Ruft man sich in Erinnerung, dass ein hoher  $T_0$  Wert ebenfalls die Rate der Leitfähigkeitsabnahme für  $T \rightarrow 0$  erhöht, scheint zunächst dieser Umstand merkwürdig, da der Vergleich der Diagramme 5-25 mit 5-17 für dispergentfreie CNT Netzwerke (mit und ohne Sol-Gel) eine höhere Temperatursensibilität der elektrischen Leitfähigkeit aufweist. Ursachen hierzu sind in der unterschiedlichen Dimensionalität  $D$  zu suchen, welche einen maßgeblichen Einfluss auf den Wert des Zählers des Exponenten  $T_0$  in Gleichung 2-14 ausübt, sodass die  $T_0$  Werte ohne die Berücksichtigung der Dimensionalität nicht direkt miteinander verglichen werden können.

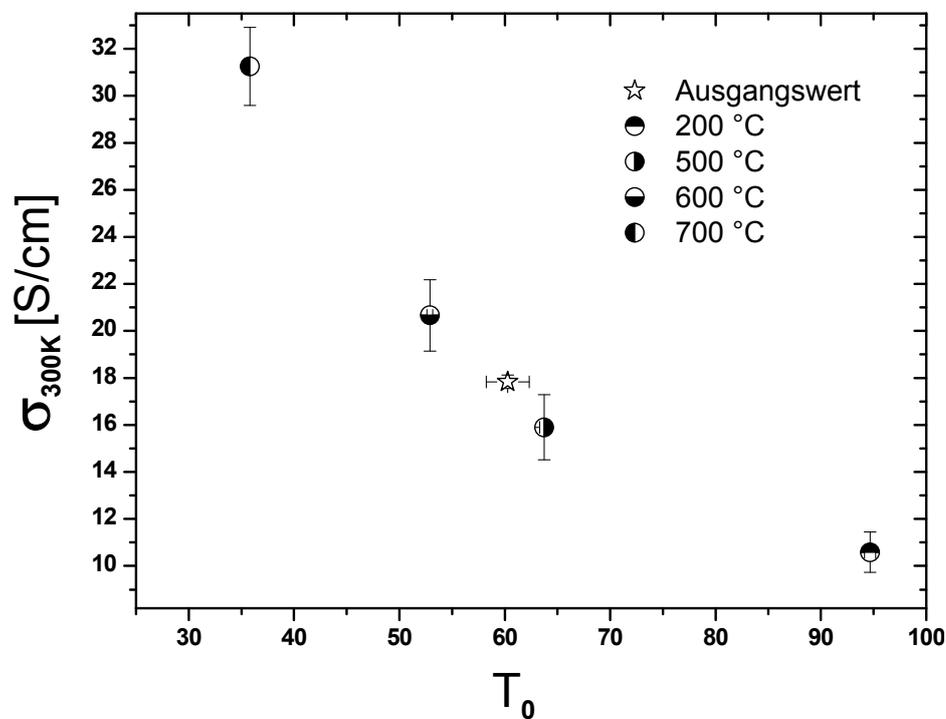


Diagramm 5-27: Dargestellt ist die elektrische Leitfähigkeit bei RT  $\sigma_{300K}$  über  $T_0$ , gewonnen durch die Anpassung an das VRH nach Gleichung 2-14 in Kombination mit Gleichung 2-13.

### 5.3.2.2 Anpassung der I-V Kennlinien an das VRH

Dispergentfreie CNT Netzwerke zeigen mit  $T \rightarrow 0$  bereits ab ca. 20 K einen nichtlinearen Strom- / Spannungsverlauf. In Diagramm 5-28 sind diese Kurvenverläufe für den Ausgangswert des Sol-Gel freien CNT Netzwerks, für das bei 200 °C getrocknete und das bei 700 °C verdichtete Komposit dargestellt. Anhand der I-V Charakteristik lassen sich die Prozessierungsschritte leicht erkennen. Während das Sol-Gel freie CNT Netzwerk ab 15 K eine deutliche Nichtlinearität aufweist, ist dies bei Sol-Gel penetrierten, 200 °C getrockneten Kompositen bereits ab 20 K ersichtlich. Die Aufweitung des CNT Netzwerks scheint in einer Verminderung lokalisierter Zustände innerhalb des Energiegaps zu münden, was bereits in Abschnitt 5.3.1.2 diskutiert wurde. Durch eine thermische Behandlung bei 700 °C wird wiederum bis 10 K ein ohmsches Verhalten der Probe beobachtet. Ein nichtlinearer Verlauf ist erst bei Temperaturen unter 10 K zu erkennen. Dies wird maßgeblich anhand von qualitativ besseren CNT-CNT Übergängen in Kombination mit einer teilweisen Regenerierung vormals getrennter CNTs erklärt.

Die Sol-Gel Penetration in CNT Netzwerke kann, in Verbindung mit entsprechenden thermischen Behandlungen, nach Diagramm 5-28 zur Manipulation von Strom- / Spannungskennlinien herangezogen werden. Während eine erste Sol-Gel Infiltration eine ausgeprägte Nichtlinearität hervorruft, kann eine thermische Behandlung einen Zustand schaffen, bei dem ein linearer Verlauf der I-V Kennlinie auch bei sehr niedrigen Temperaturen erzielt werden kann.

In Diagramm 5-29 ist eine normierte Darstellung der Strom- / Spannungskennlinien für den Ausgangswert eines CNT Netzwerks und für penetrierte CNT Netzwerke, thermisch behandelt bei 200 °C bis 700 °C widergegeben. Die Messtemperatur zur Kennlinienaufnahme lag bei ca. 4,3 K. Die Darstellung erlaubt den direkten Vergleich der Auswirkung des Sol-Gels auf die elektrischen Eigenschaften des Materials. Entsprechend Diagramm 5-25, bei dem eine Sol-Gel induzierte Modulation der thermischen Sensibilität der elektrischen Leitfähigkeit von CNT Netzwerken beobachtet werden konnte, ist in Diagramm 5-29 die Konsequenz für die I-V Charakteristik gegeben. Eine Trocknung des Komposits führt zunächst zu einer stärkeren Ausprägung der Nichtlinearität bzgl. des Ausgangswerts, wohingegen eine thermische Behandlung bis 700 °C über eine vollständige Regeneration des Kurvenverlaufs bis hin zu einer deutlich verminderten Nichtlinearität führt.

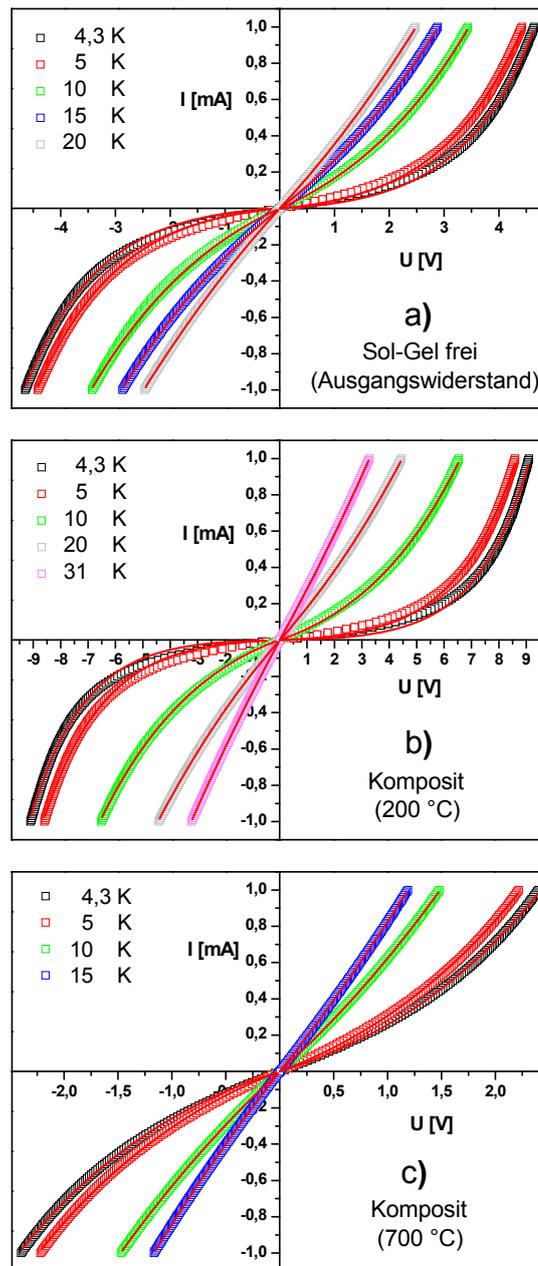
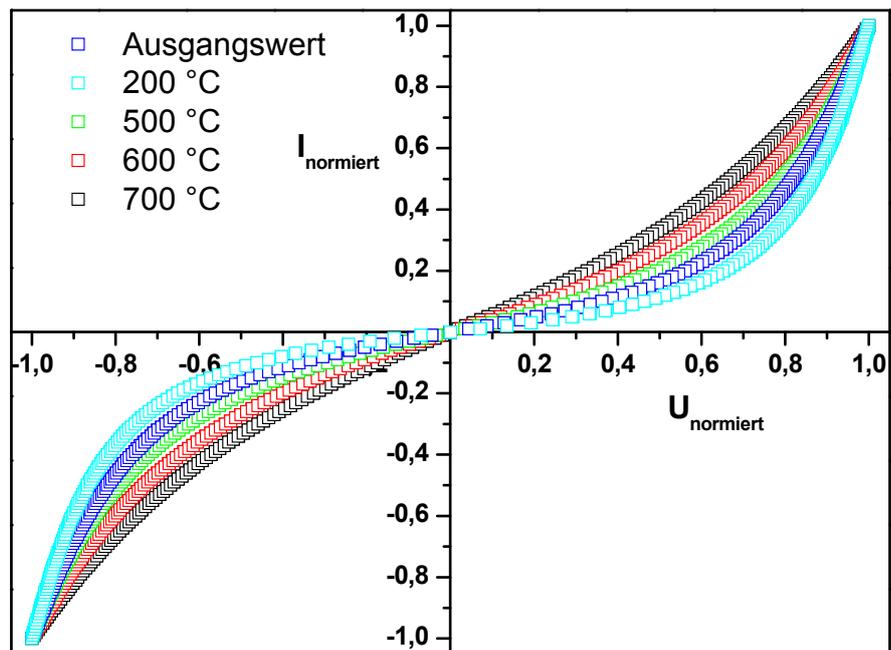


Diagramm 5-28: Anpassung der Strom- / Spannungskennlinien der Komposite nach einer thermischen Behandlung bei b) 200 °C und c) 700 °C sowie eines a) Sol-Gel freien CNT Netzwerks im Ausgangszustand an das VRH Modell. Der Einfluss der Sol-Gel Penetration und der anschließenden thermischen Behandlung des Komposit bei 700 °C sind deutlich im Kurvenverlauf der I-V Kennlinien zu erkennen. Während die erste Sol-Gel Penetration eine ausgeprägtere Nichtlinearität gegenüber dem Ausgangs CNT Netzwerk hervorruft, kommt es durch die thermische Behandlung bei 700 °C neben einer Regeneration des Verlaufs zu einer Herabsetzung der Temperaturen bei denen eine Nichtlinearität in der I-V Charakteristik auftritt.



**Diagramm 5-29:** Normierte Darstellung der Strom- / Spannungskennlinien Sol-Gel penetrierter, thermisch behandelter CNT Netzwerke im Vergleich zum Sol-Gel freien Ausgangswert einer CNT Beschichtung. Die Sol-Gel induzierte Manipulation der I-V Kennlinien hinsichtlich einer ausgeprägteren Nichtlinearität/Linearität im Vergleich zum Ausgangswert sind klar zu erkennen.

Die Anpassung der Strom- / Spannungsverläufe an Gleichung 2-15 erfolgte für alle nichtlinearen Kurven. Während das Sol-Gel freie CNT Netzwerk sowie die ab 500 °C behandelten Komposite eine gute Übereinstimmung des Fits mit den experimentellen Daten liefern, kommt es beim 200 °C getrockneten Komposit lediglich zu leichten Abweichungen bei 5 K und 4,3 K bei niedrigen Spannungen. Die gefundenen  $k_{4,3K}$  Werte, welche proportional zur Hüpfhöhe sind, sind in Diagramm 5-30 für eine Temperatur von 4,3 K zusammengestellt und mit den  $T_0$  Werten sowie der elektrischen Leitfähigkeit der Proben verglichen. Auch hier ist bei den Kompositstrukturen mit Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit eine Abnahme der Hüpfhöhe beobachtbar und ist damit konsistent mit Abschnitt 5.3.1.2, in dem derselbe Effekt für dispergentbehaftete Proben gefunden wurde. Darüber hinaus bestätigt sich die geringere Hüpfhöhe von Sol-Gel freien Netzwerken auch in diesem Beispiel. Weitere Parallelen zu Abschnitt 5.3.1.2 sind dadurch gegeben, dass das Sol-Gel freie Netzwerk trotz geringerer Hüpfhöhe weder spezifisch noch vom Oberflächenwiderstand her bessere Werte liefert, als die Komposite, welche thermischen Behandlungen, in diesem Fall bei 600 °C sowie 700 °C, ausgesetzt wurden. Darüber hinaus gibt es auch hier trotz der besseren Wechselwirkungsmöglichkeit des Sol-Gels mit den CNTs (es ist kein Dispergent vorhanden) keinen entscheidenden Hin-

weis darauf, dass eine Dotierung die Diskrepanz bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit und der ermittelten Hüpfhöhenunterschiede erklären könnte.

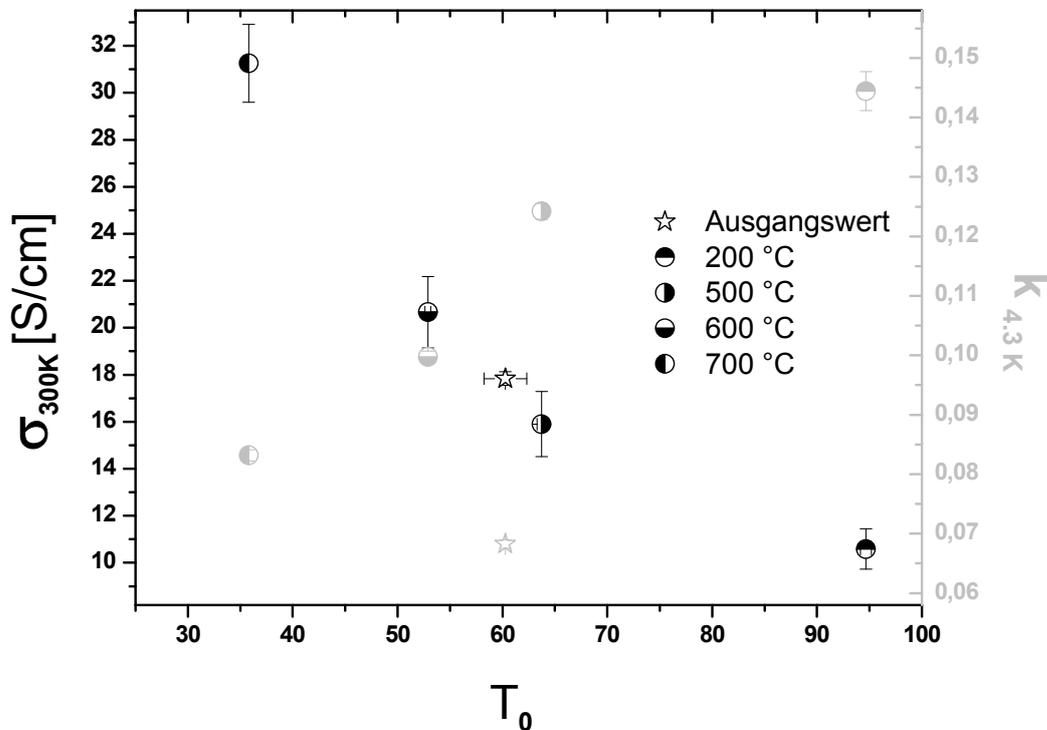


Diagramm 5-30: Vergleich der Parameter  $\sigma_{300K}$ ,  $k_{4,3K}$  sowie und  $T_0$ .

### 5.3.3 Zusammenfassung

In Abschnitt 5.3 wurden die temperaturabhängigen elektrischen Eigenschaften sowie die Strom- / Spannungscharakteristik der CNT/Sol-Gel Komposite untersucht und dem Sol-Gel freien Ausgangswert dispergentbehandelter und -freier CNT Netzwerke gegenübergestellt. Neben der Darlegung des Leitfähigkeitstyps der Beschichtungen, welche vornehmlich halbleitenden Charakter aufweisen, konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeitsmodulation der CNT Netzwerke infolge der Sol-Gel Penetration über große Temperaturbereiche erfolgt. Zur Ursachenklärung der gefundenen Diskrepanz in Abschnitt 5.2 bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit der Referenzschichten gegenüber den Kompositen wurden die  $R(T)$  Daten als auch die I-V Kennlinien durch theoretische Modelle, insbesondere das VRH nach N. F. Mott und E. A. Davis [56], angepasst. Anhand daraus gewonnener spezifischer Kennwerte konnte die Ursache für die verbesserte elektrische Leitfähigkeit der Komposite im Vergleich zur Sol-Gel freien Referenzschicht, nach einer

thermischen Behandlung bei 700 °C, gefunden werden. Insbesondere die gewonnenen Daten bzgl. der Elektronenhüpfängen legen eine in Abschnitt 5.2 bereits diskutierte qualitative Verbesserung bestehender CNT-CNT Übergänge mit einer teilweisen Regenerierung vormals elektrisch getrennter CNTs nahe (Bild 5-16). Einen Hinweis auf Dotierungseffekte des CNT Netzwerks durch den Sauerstoff des Sol-Gels gibt es sowohl für dispergentbehaftete als auch -freie CNTs nicht. Eine ausführliche Zusammenfassung der Ergebnisse ist in Kapitel 6 nachzulesen.

# Kapitel 6

## 6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

**Probenpräparation** Im ersten Teil dieser Arbeit wurde eine neue Präparationstechnik zur Herstellung von CNT/Sol-Gel Kompositen, speziell als Beschichtungsmaterial, vorgestellt. Die erstmals durchgeführte penetrationsbasierte CNT Netzwerkinfiltration mittels des Tauchbeschichtungsprozesses umgeht dabei elegant die meist stark erschwerte Einarbeitung von CNTs in das Sol-Gel Material und erlaubt, durch Beibehaltung gängiger Beschichtungsmethoden der einzelnen Materialien, Schichtverbunde effizient herzustellen. Neben signifikant verbesserten Haftungseigenschaften von CNT Netzwerken auf einem Ceranglassubstrat infolge der Sol-Gel Penetration kann darüber hinaus durch eine Variation der Herstellparameter eine Versiegelung des CNT Netzwerks erfolgen und damit ein Oxidationsschutz bei höheren Temperaturen realisiert werden. Durch licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Morphologie in Kombination mit Tests bzgl. der Haftungseigenschaften der hergestellten Beschichtungen sowie anhand von EDX-Analysen konnte eine vollständige Penetration der CNT Netzwerke mit dem Sol-Gel verifiziert werden. Darüber hinaus erlaubt das neue Verfahren eine äquivalente Prozessierung von Sol-Gel freien CNT Netzwerken, was erstmalig die Auswirkungen eines Sol-Gels auf die elektrischen Eigenschaften von CNT Netzwerken systematisch studieren lässt. Die Penetrationstechnik von CNT Netzwerken konnte durch den Einsatz Carboxylgruppen funktionalisierter CNTs sowohl an dispergentbehafteten

als auch dispergentfreien CNT Netzwerken erfolgreich angewendet werden, sodass parallel der Einfluss von Dispergenten untersucht werden konnte.

**Elektrische Eigenschaften bei RT** Um die Auswirkungen des Sol-Gels auf die CNT Netzwerke zu analysieren, wurden zunächst die äquivalent, aber ohne Sol-Gel, prozessierten CNT Beschichtungen untersucht. Die Bestimmung des Oberflächenwiderstandes, der Schichtdicke und des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Prozessschritte mit thermischen Behandlungen bis 700 °C bildeten dabei die zentralen Elemente und wurden durch morphologische Untersuchungen ergänzt. Die erhaltenen Daten für Sol-Gel Komposite wurden diesen systematisch gegenübergestellt. Dies war möglich, da sowohl Sol-Gel freie als auch penetrierte CNT Netzwerke vormals synchron mit CNTs beschichtet wurden und die Anzahl an CNTs pro Fläche damit konstant gehalten wurde. Es konnte festgestellt werden, dass die Sol-Gel Penetration zunächst einen negativen Effekt auf die elektrischen Eigenschaften der CNT Netzwerke ausübt. Diese Verschlechterung konnte anhand eines Schichtstärkenvergleichs mit einer Aufweitung des CNT Netzwerks begründet werden. Im Zuge einer thermischen Behandlung bis 700 °C konnten die elektrischen Eigenschaften des CNT Netzwerks jedoch mehr als regeneriert werden und wiesen letztlich um 25 % höhere elektrische Leitfähigkeiten auf als ihre Sol-Gel freien Äquivalente. Die Betrachtung der Schichtstärken zeigte hingegen, dass es bei den Kompositen zu keiner Regeneration dessen kam. Vielmehr wurden dort, bei gleicher Anzahl an CNTs pro Fläche, höhere Schichtstärken gemessen im Vergleich zum Sol-Gel freien Äquivalent. Diese Beobachtung konnte sowohl für dispergentbehaftete als auch dispergentfreie CNT Netzwerke gemacht werden. Um die Auswirkungen des Sol-Gels und die Diskrepanz der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zur Schichtstärke der Beschichtungen näher zu analysieren wurden temperaturabhängige Untersuchungen durchgeführt.

**Temperaturabhängige elektrische Eigenschaften** Neben der Analyse des Leitfähigkeitstyps (metallisch oder halbleitend), konnten mittels temperaturabhängigen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit prozessspezifische Unterschiede beobachtet und die Auswirkungen des Sol-Gels auf das CNT Netzwerk beschrieben werden. In allen Fällen wurde ein halbleitender Charakter der Proben gefunden mit  $\sigma \rightarrow 0$  für  $T \rightarrow 0$ . Während für das Sol-Gel kein Einfluss auf den grundsätzlichen Leitfähigkeitstyp beobachtet werden konnte, ist jedoch durch dessen Einsatz eine Leitfähigkeitsmodulation möglich. So erhöht die Penetration des CNT Netzwerks mit Sol-Gel nach dessen Trocknung zu-

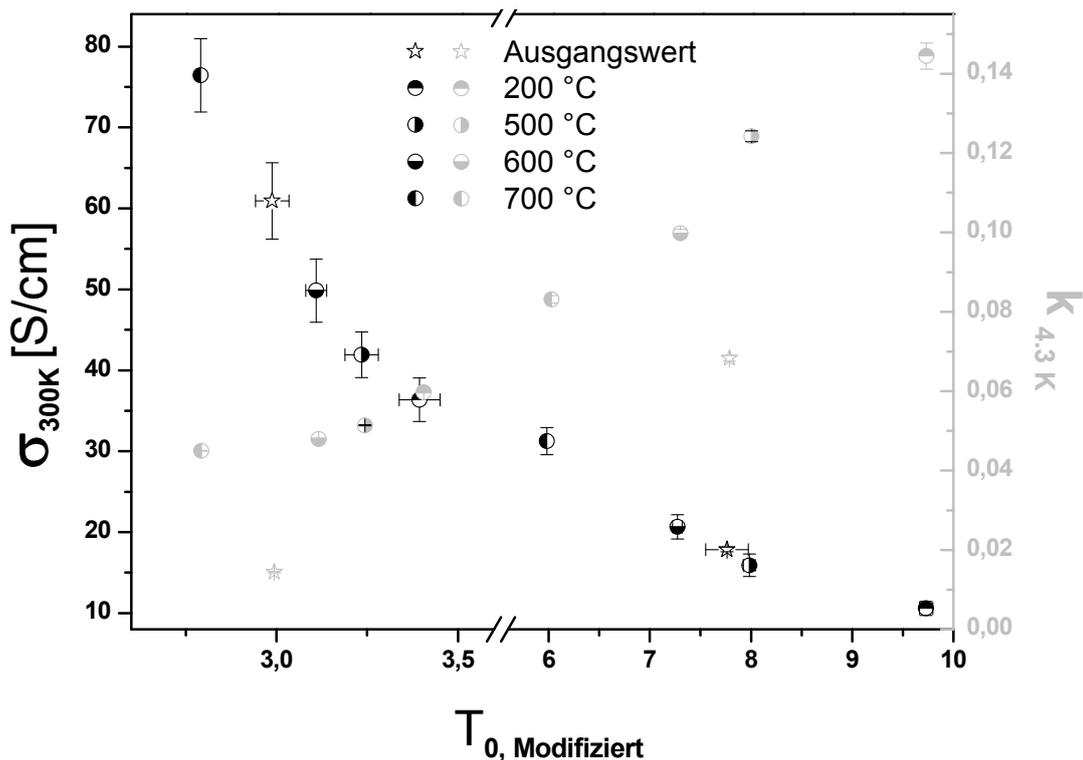
nächst den Widerstand des Ausgangsnetzwerks, wie es bereits zuvor beschrieben wurde. Eine thermische Behandlung der Komposite führt schließlich zu einer Regeneration der Leitfähigkeit bis hin zu einer verbesserten Leitfähigkeit gegenüber dem Ausgangsnetzwerk nach einer thermischen Behandlung bis 700 °C. Die Leitfähigkeitsmodulation erstreckt sich dabei über den gesamten gemessenen Temperaturbereich. Diese Beobachtungen wurden sowohl für dispergentbehaftete als auch für dispergentfreie CNT Netzwerke gemacht.

Durch eine Anpassung der experimentellen Daten an theoretische Modelle, in diesem Fall an das Variable Range Hopping (VRH) nach N. F. Mott [58], konnten charakteristische Kennwerte ermittelt werden. Für dispergentbehaftete Netzwerke wurde dabei eine dreidimensionale ( $D = 3$ ) elektrische Leitfähigkeit gefunden. Die Rate der Leitfähigkeitsabnahme mit fallender Temperatur (Hopping Parameter  $T_0$ ) lag zwischen 60 K bis 140 K, wobei ein geringer Wert eine geringere Temperatursensibilität der Leitfähigkeit widerspiegelt. Eine normierte logarithmische Anpassung der elektrischen Leitfähigkeit über  $T^{-\frac{1}{1+D}}$  ergab darüber hinaus, dass die thermische Sensibilität der Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen dominiert und durch die thermische Behandlung des Sol-Gels maßgeblich gesteuert werden kann.

Im Vergleich zu dispergentbehafteten Systemen konnte für dispergentfreie Systeme eine eindimensionale ( $D = 1$ ) elektrische Leitfähigkeit gefunden werden. Begründet werden kann dies mit der insgesamt geringeren Schichtdicke des Komposits im Verhältnis zur Moleküllänge der CNTs und den verstärkt auftretenden CNT Bündeln aufgrund der Abstinenz eines Dispergenten. Dies führt zu einer stark verminderten dendritischen zwei- und dreidimensionalen Ausprägung des CNT Netzwerks und resultiert schließlich in einer eindimensionalen Leitfähigkeit. Für die Rate der Leitfähigkeitsabnahme mit fallender Temperatur ( $T_0$ ) wurden Werte zwischen 30 K und 100 K gefunden. Ein direkter Vergleich der Werte mit dispergentbehafteten Äquivalenten ist aufgrund der unterschiedlichen Dimensionalität der elektrischen Leitfähigkeit zunächst nicht möglich, würde dies doch eine geringere Temperatursensibilität der Leitfähigkeit bei dispergentfreien Netzwerken bedeuten. Vielmehr zeigen diese eine deutlich ausgeprägtere Empfindlichkeit der Leitfähigkeit gegenüber thermischen Änderungen (Vergleich Diagramm 5-17 mit 5-25). Die Leitfähigkeitsmodulation durch das eingesetzte Sol-Gel ist ebenso signifikanter.

Um eine Vergleichbarkeit der  $T_0$  Werte dispergentbehafteter und dispergentfreier CNT Netzwerke zu erhalten, wurde in dieser Arbeit der Exponent von  $T_0$  (Gleichung 2-14) zusätzlich berücksichtigt. In Diagramm 6-1 sind die daraus resultierenden  $T_0$  Werte der elektrischen Leitfähigkeit bei RT sowohl für Sol-Gel penetrierte als auch für den Sol-Gel freien Ausgangswert der CNT Netzwerke gegenübergestellt. Zu beachten ist dabei die

Achsunterbrechung, auf deren linker Seite ursprünglich dispergentbehaftete und auf deren rechter Seite dispergentfreie CNT Netzwerke abgebildet sind. Es zeigt sich, dass nach der Normierung der  $T_0$  Werte diese in gutem Einklang stehen mit der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit. Wie theoretisch zu erwarten, sinkt die Temperatursensibilität (ausgedrückt durch  $T_0$ ) der Leitfähigkeit mit einer höheren Grundleitfähigkeit des Komposits.



**Diagramm 6-1: Vergleich der Parameter  $\sigma_{300K}$ ,  $k_{4,3K}$  sowie und  $T_{0, \text{Modifiziert}}$ . Auch für die Gesamtdarstellung aller Sol-Gel penetrierten Netzwerke gilt, dass mit Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit die Hüpfänge der Elektronen sinkt. Das Auftreten der geringsten Hüpfänge der Sol-Gel freien Ausgangswerte bei vergleichsweise geringeren spezifischen Leitwerten ist mit dem Aufweitmechanismus der Sol-Gel penetrierten CNT Netzwerke ohne eine quantitative Regenerierung, jedoch mit höheren qualitativen CNT-CNT Übergängen nach den thermischen Behandlungen zu erklären.**

Neben der temperaturabhängigen elektrischen Leitfähigkeit wurden für die hergestellten Proben die Strom- / Spannungscharakteristiken ermittelt. Für dispergentbehaftete Proben konnte lediglich bei ca. 4,3 K eine leichte Nichtlinearität und damit eine Abweichung vom ohmschen Gesetz gefunden werden. Der Einsatz des Sol-Gels ermöglichte dabei die Manipulation der Ausprägung der Nichtlinearität der I-V Kennlinien. Es konnte festgestellt werden, dass eine Sol-Gel Penetration mit anschließender Trocknung des Kom-

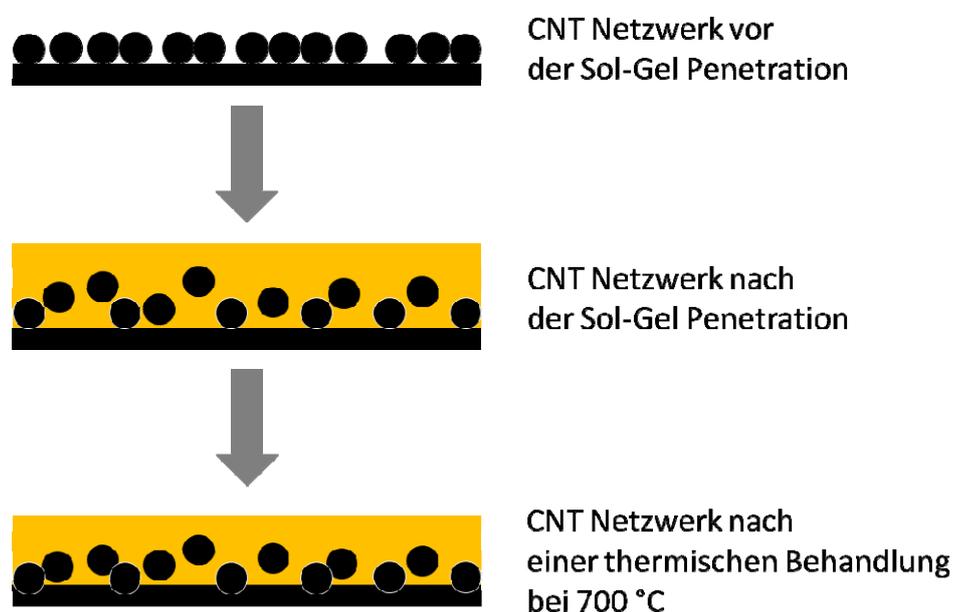
posits bei 200 °C zunächst eine ausgeprägtere Nichtlinearität gegenüber dem Ausgangswert hervorruft. Thermische Behandlungen bis 700 °C hingegen führen zu einer Regeneration des Kurvenverlaufs bis nahezu einer ohmschen Abhängigkeit der Kennlinie. Anpassungen der experimentellen Daten an theoretische Modelle erlaubten darüber hinaus die Bestimmung eines Parameters  $k_{4,3K}$ , der proportional zur Hüpflänge der Elektronen ist.

Dieselbe Vorgehensweise wurde gleichermaßen für die Untersuchung dispergenter CNT Netzwerke angewandt. Dabei ergaben sich jedoch bereits ab ca. 30 K Nichtlinearitäten der Strom- / Spannungskennlinien. Auch hier konnte durch die Sol-Gel Penetration maßgeblich Einfluss auf die Ausprägung der Nichtlinearitäten genommen werden.

Die Hüpflängenproportionale  $k_{4,3K}$  ist für eine Temperatur von 4,3 K in Diagramm 6-1 der elektrischen Leitfähigkeit bei RT und  $T_{0,Modifiziert}$  gegenübergestellt. Für die Komposite wurde eine Abnahme der Hüpflänge mit Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Temperaturempfindlichkeit der Leitfähigkeit festgestellt. Bemerkenswert ist dabei, dass die Sol-Gel freien Ausgangswerte im Vergleich zu ihren Sol-Gel penetrierten CNT Netzwerken durchgehend geringere Hüpflängen der Elektronen bei gleichzeitig schlechteren elektrischen Eigenschaften aufweisen. Legt man das in Abschnitt 5.2.2 dargestellte Bild 5-15 mit der schematischen Veranschaulichung des Aufweitungsmechanismus des CNT Netzwerks infolge der Sol-Gel Penetration zugrunde, kann zumindest die erhöhte Hüpflänge der Komposite begründet werden. Die Aufweitung des Netzwerks mit einer statistischen Sol-Gel Anlagerung zwischen vereinzelten CNT-CNT Übergängen scheint eine vollständige Regeneration der quantitativen CNT-CNT Übergänge unwahrscheinlich zu gestalten. Die dennoch höhere Leitfähigkeit der Komposite (insbesondere nach einer thermischen Behandlung bei 700 °C) bei vergleichsweise deutlich höheren Hüpflängen der Elektronen ist damit nicht zu erklären.

Eine Dotierung der CNTs durch den Sauerstoff der Matrix scheint ebenfalls nicht die hauptsächliche Ursache der verbesserten Leitfähigkeit bei höheren Hüpflängen der Elektronen zu sein, da dies zu zusätzlichen lokalisierten Zuständen innerhalb des Energiegaps und damit auch zu einer Verringerung der Elektronenhüpflänge führen müsste (auch im Vergleich zur jeweils Sol-Gel freien Referenz). Vielmehr ist von einer qualitativen Optimierung verbleibender CNT-CNT Übergänge in Kombination mit einer teilweisen Regenerierung vormals getrennter CNTs nach der Sol-Gel Penetration im Zuge der thermischen Behandlungen bis 700 °C auszugehen. In Bild 6-1 ist eine schematische Zeichnung dieses Effekts wiedergegeben. Vereinfacht dargestellt kreuzen sich vor der Sol-Gel Penetration viele CNTs miteinander, sodass es neben einer Vielzahl elektrischer Wechselwirkung auch zu geringeren Hüpflängen der Elektronen kommen kann. Wird das CNT Netzwerk mittels Sol-Gel penetriert kommt es zu einer bereits diskutierten

Aufweitung des Netzwerks, bei denen eine Vielzahl der vormals elektrisch wechselwirkenden CNTs gestört wird. Dies führt neben einer Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit auch zu der ermittelten Hüpfängenvergrößerung. Die folgenden thermischen Behandlungen bis 700 °C und die daraus resultierende Verdichtung des CNT/Sol-Gel Komposits sind nicht in der Lage eine vollständige Regenerierung der Ausgangssituation der CNT Positionierung zu erzielen. CNTs, die nach der Sol-Gel Penetration in ihrer elektrischen Wechselwirkung gestört wurden, bleiben größtenteils weiterhin durch eine Sol-Gel Einlagerung voneinander getrennt, wenngleich von einer Annäherung der Moleküle, jedoch ohne signifikanten Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit des Komposits, ausgegangen werden kann. CNT Strukturen, die während der Sol-Gel Penetration keinerlei oder nur geringe Verluste in der elektrischen Wechselwirkung mit kreuzenden Molekülen erfahren haben, spielen nach den thermischen Behandlungen die ausschlaggebende Rolle. Die thermisch induzierte Verdichtung des Sol-Gels drückt in Kontakt bzw. leicht versetzt stehende CNTs mechanisch derart zusammen, dass an CNT-CNT Übergängen die Möglichkeit einer erhöhten elektrischen Wechselwirkung durch größere Übergangsflächen zum Stromtransport zur Verfügung stehen und somit Übergangswiderstände stark verringert werden.



**Bild 6-1:** Modifizierte schematische Darstellung der Auswirkung einer Sol-Gel Penetration auf die qualitative und quantitative elektrische Wechselwirkung der CNTs innerhalb eines Netzwerks. Während die erste Sol-Gel Penetration eine signifikante Störung der Perkolationspfade hervorruft, werden nach einer thermischen Behandlung verbleibende CNT Übergänge qualitativ verbessert und weitere CNT Übergänge teilweise regeneriert.

## Ausblick

Das penetrationsbasierte Verfahren zur Herstellung von CNT/Sol-Gel Kompositfilmen stellt eine effiziente Methode zur Herstellung hochleitfähiger Hybridmaterialien dar. In dieser Arbeit lag die Fokussierung auf einem Ethylsilikat basierenden, teilkondensierten Sol-Gel. Forschungsbedarf ergibt sich hierbei sicherlich durch die Erprobung weiterer Sol-Gele, bspw. auf Basis von Titandioxid. Durch eine gezielte Beeinflussung der Benetzungseigenschaften der zur Anwendung kommenden Materialien könnte darüber hinaus versucht werden, die Einlagerung des Sol-Gels zwischen CNT Übergängen zu minimieren. Hierbei sind auch Sol-Gele mit homogener und definierter Partikelgröße denkbar, deren Diffusion zwischen CNT-CNT Übergänge aufgrund ihrer Größe erschwert wird. Dies könnte eine weitere Optimierung der elektrischen Eigenschaften nach einer thermischen Behandlung herbeiführen.

Um inerte Temperaturbehandlungen zu vermeiden könnten niedrig sinternde Sol-Gele verwendet werden, was zu einer nicht unwesentlichen Kostenreduktion innerhalb einer industriellen Fertigung führen würde. Ebenso könnten zukünftig rein metallische Netzwerke als Penetrationsmatrix für Sol-Gele verwendet werden. Während in dieser Arbeit Verbundschichtstärken von  $< 2 \mu\text{m}$  hergestellt wurden, könnten die maximalen Penetrationsdicken in Relation zur Eintauchdauer studiert werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*, Journal of Crystal Growth 32 (1976), S. 335-349.
- [2] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354 (1991), S. 56-58.
- [3] H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nanotubes as nano-probes in scanning probe microscopy*, Nature 384 (1996), S. 147-150.
- [4] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien - Eine Einführung*, Teubner Verlag (2007).
- [5] B. Hornbostel, *Laserunterstützte Synthese von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) und Applikationen in Polycarbonaten*, Stuttgart Dissertation (2008).
- [6] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Carbon Nanotubes - the Route Towards Applications*, Science 297 (2002), S. 787-792.
- [7] P. Kim, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes*, Physical Review Letters 87 (2001), S. 215502 1 - 215502 4.
- [8] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 84 (2000), S. 4613-4616.
- [9] H. Huang, C. Liu, Y. Wu, S. Fan, *Aligned Carbon Nanotube Composite Films for Thermal Management*, Advanced Materials 17 (2005), S. 1652-1656.
- [10] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fischer, *Carbon nanotube composites for thermal management*, Applied Physics Letters 80 (2002), S. 2767-2769.
- [11] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors*, Science 28 (2000), S. 622-625.
- [12] N. Sinha, J. Ma, T. W. Yeow, *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6 (2006), S. 573-590.
- [13] H. Erismis, *Machbarkeitsstudie zur Herstellung einer transparenten, elektrisch leitfähigen Schicht auf Basis von Carbon Nanotubes*, Fachhochschule Koblenz Diplomarbeit (2006).

- 
- [14] J. Li, L. Hu, J. Liu, L. Wang, T. J. Marks, G. Grüner, *Indium tin oxide modified transparent nanotube thin films as effective anodes for flexible organic light-emitting diodes*, Applied Physics Letters 93 (2008), S. 083306 1 -083306 3.
- [15] P. J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press (2001).
- [16] S. Praver, C. J. Rossouw, *Structural investigation of helium ion-beam-irradiated glassy carbon*, Journal of Applied Physics 63 (1988), S. 4435-4439.
- [17] R. Saito, , G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of CNTs*, 1. Auflage Imperial College Press (1998).
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Physics of Carbon Nanotubes*, Carbon 33 (1995), S. 883-891.
- [19] K. Bender, *Analyse und Optimierung von Carbon Nanotubes für deren Einsatz in aktuatorische Systeme*, Fachhochschule Zweibrücken Diplomarbeit (2005).
- [20] J. Han, *Structures and Properties of Carbon Nanotubes*, CRC Press LLC (2005), S. 1-21.
- [21] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, *Thermal conductivity of single-walled nanotubes*, Physical Review B 59-4 (1998), S. 2514-2516.
- [22] L. Forro, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, *Electronic and mechanical properties of carbon nanotubes*, Department de Physique EPF Lausanne
- [23] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*, Berlin-Heidelberg Springer-Verlag (2004), S. 40-98.
- [24] M. S. Dresselhaus, P. Avouris, *Introduction to Carbon Materials Research*, Topics in Applied Physics 80 (2001), S. 1-9.
- [25] H. Riedel, *Analyse und Optimierung von Carbon Nanotubes für deren Einsatz in aktuatorischen Systemen*, Universität Ulm Diplomarbeit (2006).
- [26] A. Hirsch, *Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen*, Angewandte Chemie 114, (2002).
- [27] U. Beierlein, *Functionalization of carbon nanotubes for the self-assembly of hybrid structures*, Department of Physics LMU München

- [28] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, Nature 388 (1997), S. 756-758.
- [29] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon*, Nature 347 (1990), S. 354-358.
- [30] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Smallest carbon nanotube*, Nature (1992) S. 220-222.
- [31] V. P. Dravid, X. Lin, Y. Wang, X. K. Wang, A. Yee, J. B. Ketterson, R. P. H. Chang, *Buckytubes and Derivatives: Their Growth and Implications for Buckyball Formation*, Science 259 (1993), S. 1601-1604.
- [32] S. Iijima, *Growth of carbon nanotubes*, Materials Science and Engineering: B 19 (1993), S. 172-180.
- [33] Y. Saito, M. Inagaki, *Optical Emission Studies on Chemical Species in an Arc Flame of Fullerene/Metallofullerene Generator*, Jpn. Journal of Applied Physics 32 (1993), S. L954-L957.
- [34] A.G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodríguez-Macías, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization*, Applied Physics A: Materials Science & Processing 67 (1998), S. 29-37.
- [35] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*, Science 26 273 (1996), S. 483-487.
- [36] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Self-Assembly of Tubular Fullerenes*, The Journal of Physical Chemistry 99 (1995), S. 10694–10697.
- [37] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene*, Journal of Catalysis 26 (1972), S. 51-62.
- [38] M. José-Yacamán, M. Miki-Yoshida, L. Rendón, J. G. Santiesteban, *Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure*, Applied Physics Letters 62 (1993), S. 657-659.

- 
- [39] M. Jung, K. Y. Eun, J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, J. W. Park, *Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition*, *Diamond and Related Materials* 10 (2001), S. 1235-1240.
- [40] A. Chambers, C. Park, R. T. K. Baker, N. M. Rodriguez, *Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers*, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), S. 4253-4256.
- [41] N. M. Rodriguez, *A review of catalytically grown carbon nanofibers*, *Journal of Materials Research* 8 (1993), S. 3233-3250.
- [42] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19 (2001), S. 1800-1805.
- [43] H. Kajiura, S. Tsutsui, H. Huang, Y. Murakami, *High-quality single-walled carbon nanotubes from arc-produced soot*, *Chemical Physics Letters* 364 (2002), S. 586-592.
- [44] E. Farkas, M. Elizabeth Anderson, Z. Chen, A. G. Rinzler, *Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography*, *Chemical Physics Letters* 363 (2002), S. 111-116.
- [45] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene*, *Journal of Catalysis* 30 (1973), S. 86-95.
- [46] R.T.K. Baker, *Catalytic growth of carbon filaments*, *Carbon* 27 (1989), S. 315-323.
- [47] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *A Formation Mechanism for Catalytically Grown Helix-Shaped Graphite Nanotubes*, *Science* 29 265 (1994), S. 635-639.
- [48] M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *The interaction of hydrocarbons with copper - nickel and nickel in the formation of carbon filaments*, *Journal of Catalysis* 131 (1991), S. 60-73.
- [49] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism*, *Carbon* 41 (2003), S. 539-547.
- [50] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*, *Chemical Physics Letters* 260 (1996), S. 471-475.

- [51] Y. Saito, *Nanoparticles and filled nanocapsules*, Carbon 33 (1995), S. 979-988.
- [52] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, *Physik für Ingenieure*, Berlin Heidelberg New York Springer-Verlag (2007).
- [53] E. Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Berlin New York Walter de Gruyter GmbH & Co. KG (2004).
- [54] S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2004).
- [55] P. Sheng, *Fluctuation-Induced Tunneling conduction in disordered materials*, Physical Review B 6 (1980), S. 2180-2195.
- [56] N. F. Mott, E. A. Davis, *Conduction in non-crystalline materials*, Philosophical Magazine 19 (1969), S. 835-852.
- [57] E. Koplín, *Aufbau und elektrische Charakterisierung zwei- und dreidimensionaler Nanopartikelsysteme*, Aachen Dissertation (2006).
- [58] N. F. Mott, *Electrons in Glass*, Cavendish Laboratory Cambridge, England, Nobel Lecture (1977).
- [59] M. S. Fuhrer, W. Holmes, P. L. Richards, P. Delaney, S. G. Louie, A. Zettl, *Nonlinear transport and localization in single-walled carbon nanotubes*, Synthetic Metals 103 (1999), S. 2529-2532.
- [60] V. Skákalová, A. B. Kaiser, Y.-S. Woo, S. Roth, *Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks*, Physical Review B 74 (2006), S. 085403 1-10.
- [61] Z. J. Han, K. Ostrikov, *Controlled electronic transport in single-walled carbon nanotube networks: Selecting electron hopping and chemical doping mechanisms*, Applied Physics Letters 96 (2010), S. 233115-1\_233115-3.
- [62] Y. Long, Z. Chen, X. Zhang, J. Zhang, Z. Liu, *Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/polypyrrole nanocables: percolation-dominated conductivity*, Journal of Physics D 37 (2004), S. 1965-1969.
- [63] Y. Long, Z. Chen, X. Zhang, J. Zhang, Z. Liu, *Synthesis and electrical properties of carbon nanotube polyaniline composites*, Applied Physics Letters 10 (2004), S. 1796-1798.

- 
- [64] D. R. Uhlmann, G. Teowee, *Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 13 (1998), S. 153-162.
- [65] M. E. Westwood, J. D. Webster, R. J. Day, F. H. Hayes, R. Taylor, *Oxidation protection for carbon fibre composites*, Journal of Materials Science 31 (1996), S. 1389-1397.
- [66] R. Sivakumar, S. Guo, T. Nishimura, Y. Kagawa, *Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/Silica-based nanocomposites*, Scripta Materialia 56 (2007), S. 265-268.
- [67] Y. Zhang, Y. Shen, D. Han, Z. Wang, J. Song, L. Niu, *Reinforcement of silica with single-walled carbon nanotubes through covalent functionalization*, Journal of Materials Chemistry 16 (2006), S. 4592-4597.
- [68] M. J. Andrade, A. Weibel, C. Laurent, S. Roth, C. P. Bergmann, C. Estournès, A. Peigney, *Electrical conductive double-walled carbon nanotube - Silica glass nanocomposite prepared by the Sol-Gel process and spark plasma sintering*, Scripta Materialia 61 (2009), S. 988-991.
- [69] S. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa, Y. Kagawa, *Electrical Properties of Silica-Based Nanocomposites with Multiwall Carbon Nanotubes*, Journal of American Ceramic Society 90 (2007), S. 1667-1670.
- [70] C. Xiang, Y. Pan, X. Liu, X. Shi, X. Sun, J. Guo, *Electrical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced Fused Silica Composites*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6, (2006) S. 3835-3841.
- [71] J. T. Han, J. S. Kim, H. D. Jeong, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, G.-W. Lee, *Modulating Conductivity, Environmental Stability of Transparent Conducting Nanotube Films on Flexible Substrates by Interfacial Engineering*, American Chemical Society 4 (2010), S. 4551-4558.
- [72] J. Ning, J. Zhang, Y. Pan, J. Guo, *Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO<sub>2</sub> matrix composites*, Ceramics International 30 (2003), S. 63-67.
- [73] M. J. Andradè, M. D. Lima, C. P. Bergmann, G. Ramminger, N. M. Balzaretto, T. M. H. Costa, M. R. Gallas, *Carbon nanotube/Silica composites obtained by sol-gel and high-pressure techniques*, Nanotechnology 19 (2008), 265607.
- [74] T. Seeger, G. Fuente, W. K. Maser, A. M. Benito, M. A. Callejas, M. T. Martinez, *Evolution of multiwalled carbon-nanotube/SiO<sub>2</sub> composites via laser treatment*, Nanotechnology 14 (2003), S. 184-187.

- [75] L. Berguiga, J. Bellessa, F. Vocanson, E. Bernstein, J. C. Plenet, *Carbon Nanotube silica glass composites in thin films by sol-gel technique*, *Optical Materials* 28 (2006), S. 167-171.
- [76] C. Xiang, X. Shi, Y. Pan, J. Guo, *Fabrication and Dielectric Properties of CNTs/SiO<sub>2</sub> Composites*, *Key Engineering Materials* 280-283 (2005), S. 123-126.
- [77] J. Wang, J. Guo, Y. Zhang, Y. Pan, J. Guo, *The Resistivity of a new Composite System: CNT-Ceramic*, Sanya, China Konferenzprotokoll (2008).
- [78] M. Atik, P. L. Neto, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, J. Zarzycki, *Protection of 316L stainless steel against corrosion by SiO<sub>2</sub> coatings*, *Journal of Materials Science Letters* 13 (1994), S. 1081-1085.
- [79] T. P. Chou, C. Chandrasekaran, G. Z. Cao, *Sol-Gel-Derived Hybrid Coatings for Corrosion Protection*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003), S. 321-327.
- [80] L. F. Francis, *Sol-Gel Methods for Oxide Coatings*, *Materials and Manufacturing Processes* 12 (1997), S. 963-1015.
- [81] M. Guglielmi, *Sol-Gel Coatings on Metals*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1997), S. 443-449.
- [82] M. G. Hocking, V. Vasantasree, P. S. Sidky, *Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties & Applications*, Longman London (1989).
- [83] J. Gallardo, A. Duran, I. Garcia, J. P. Celis, M. A. Arenas, A. Conde, *Effect of Sintering Temperature on the Corrosion and wear Behavior of Protective SiO<sub>2</sub>-Based Sol-Gel Coatings*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 27 (2003), S. 175-183.
- [84] A. B. Kaiser, V. Skàkalová, S. Roth, *Modelling conduction in carbon nanotube networks with different thickness, chemical treatment and irradiation*, *Physica E* 40 (2008), S. 2311-2318.
- [85] T. Seeger, *Synthese und Charakterisierung von Modellverbunden auf der Basis mehrwandiger Kohlenstoff Nanoröhren und SiO<sub>2</sub>*. Stuttgart Dissertation (2001).
- [86] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, *Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism*, *Carbon* 41 (2003), S. 539-547.

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Fraunhofer-Institut für Produktionstechnik und Automatisierung (IPA) in Stuttgart angefertigt. Ich möchte mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt haben und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Ein ganz besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Uwe Ritter, der meine wissenschaftliche Betreuung seitens der TU Ilmenau übernommen und stets die Zeit gefunden hat, kontinuierlich Zwischenergebnisse zu besprechen und kritisch zu beurteilen. Darüber hinaus bin ich Herrn Prof. Ritter dankbar für seine Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten im Zuge meiner Promotion an der TU Ilmenau.

Für die unermüdliche Betreuung meiner Arbeit vor Ort möchte ich mich in besonderem Maße bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Siegmund Roth bedanken. Er hat mir durch seinen außerordentlichen Erfahrungs- und Wissensschatz die Nanotechnologie näher gebracht und darüber hinaus die Möglichkeit geboten, die Infrastruktur des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung in Stuttgart zu nutzen. Ohne dessen zahlreiche Hilfestellungen wäre die vorliegende Arbeit in diesem Umfang nicht zu realisieren gewesen. Darüber hinaus möchte ich mich auch für die unzähligen Diskussionen über meine Arbeit bedanken, die mal persönlich oder auch mal über Skype stattfanden. Auch für sein stets offenes Ohr bei Problemen und Fragen sowie für das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich ihm sehr herzlich danken.

Herrn Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. Prof. h. c. Peter Scharff möchte ich für die Aufnahme als Doktorand an der TU Ilmenau und insbesondere in dessen Fachgebiet bedanken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Prof. e.h. Dr.-Ing. e.h. Dr. h.c. mult. Engelbert Westkämper möchte ich für die Aufnahme an sein Institut und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur erfolgreichen Anfertigung meiner Dissertation bedanken.

Herrn Ivica Kolaric möchte ich für die Aufnahme als wissenschaftlicher Mitarbeiter in seiner Abteilung am IPA und die sich daraus ermöglichte Mitarbeit an äußerst interessanten, zukunftsorientierten Themen bedanken.

Frau Prof. Dr. Viera Skákalová und Serhat Sahakalkan vom MPI in Stuttgart möchte ich für die Einführung in Gerätschaften zur Bestimmung von temperaturabhängigen Widerstandsänderungen und die Diskussion darüber bedanken.

Prof. Dr. Alan Kaiser von der Victoria University of Wellington möchte ich für seine Diskussionsbereitschaft während seines kurzen Aufenthalts am MPI in Stuttgart bedanken, was sicherlich nicht selbstverständlich war.

Ein ganz großer Dank gilt auch meinem direkten Vorgesetzten Herrn Dominik Nemeč, mit dem stets ein Spagat zwischen der Alltagsarbeit der Gruppe und meiner wissenschaftlichen Abhandlung möglich war. Sicherlich hat er meine beruflichen Hochs und Tiefs während meiner Zeit am IPA am intensivsten erlebt und hat es immer wieder verstanden mich zu motivieren und das wesentliche nicht aus den Augen zu verlieren. Auch für die gemeinsamen privaten Unternehmungen, durchzechten Nächte und das Fußball fachgesimple möchte ich mich sehr bei ihm bedanken.

Herrn Mehran Ghahremanpour vom Institut für Industrielle Fertigung und Fabrikbetrieb der Universität Stuttgart möchte ich sehr für die Bereitstellung der automatisierten CNT Sprühanlage danken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei all meinen Abteilungskollegen bedanken, die mir nicht nur bei der Durchführung von Messungen behilflich waren, sondern darüber hinaus maßgeblich zum schönen Arbeitsklima beigetragen haben: Mathias Maier, Michael Geiß, Christian König, Christof Wolf, Christoph Giers, Carsten Glanz, Friedemann Tonner, Urszula Kosidlo, Raphael Addinall, Stefan Gebauer, Axel Bindel, Daniel Georg Weis, Klaus Hying, Sven Barsch, Elmar Ruschak, Sheikh Minhaz Uddin, Zhiyu Fan sowie meinen Hilfwissenschaftlern Marius Theune, Tomislav Simatovic, Agnes Fros und Abdeluahab Tahiri.

Last but not least möchte ich mich bei meiner Frau bedanken, die mich seit einem knappen Jahrzehnt durch dick und dünn begleitet. Ohne ihre unermessliche Unterstützung und ihr Verständnis in sämtlichen Lebenssituationen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.