



**Design und Optimierung organischer Nanoröhrchen
(für die potentielle Anwendung in kostengünstigen
organischen Photovoltaik-Bauteilen)**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung eines Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Maren Rastedt

geboren am 01.06.1982 in Oldenburg

Gutachter: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery

Zweitgutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus

Tag der Disputation: 9. August 2013

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery für die Möglichkeit mein Thema in ihrem Arbeitskreis durchführen zu können und für ihre gute Betreuung.

Herrn Prof. Rüdiger Beckhaus danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und die hervorragende Zusammenarbeit.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich bei der Stiftung der Metallindustrie im Nord-Westen. Durch das dreijährige Vollstipendium war diese Arbeit erst möglich.

Der Heinz Neumüller Stiftung danke ich für die Gewährung eines halbjährigen Stipendiums, welches mir den Abschluss dieser vorliegenden Arbeit erleichtert hat.

Herrn Dr. Kai Schröder, Herrn Dr. Okko Frey sowie Timo Stalling danke ich für die Synthese der Tbf-Derivate und die gute Zusammenarbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. H.-G. Rubahn und Herrn Dr. Christian Maibohm möchte ich mich für die Unterstützung und die äußerst fruchtbare Kooperation auf dem Feld der Fluoreszenz und Wellenleitung und die zugehörigen Messungen bedanken.

Herrn Dr. Erhard Riehl, Frau Renate Kort, Frau Edith Kieselhorst, Frau Heike Oetting, Frau Marion Luttermann und Herrn Holger Koch danke ich für die Unterstützung und Einführung in die Elektronenmikroskopie (REM, TEM und FIB). Bei Herrn Dr. Karsten Thiel (IFAM) möchte ich mich für die Messungen am HR-TEM bedanken.

Des Weiteren danke ich Frau Andrea Tschirne und Herrn Dieter Neemeyer für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Natürlich möchte ich mich beim Arbeitskreis Al-Shamery bedanken, ganz besonders bei unseren „guten Feen“ Sabine Szefczyk, Susanne Bartel, Barbara Schröter-Schuller und Dr. Rainer Koch.

Ich danke meinen ehemaligen Master- und Bachelorstudentinnen Frauke Kutscher, Rebecca Horeis, Vanessa Maren Timmermann und Nina Buller für ihre Beiträge und die Weiterführung meiner Ideen.

Meiner Mannschaft, dem TuS Bloherfelde / Floorball, danke ich für den sportlichen Ausgleich.

Meinen Eltern, Andrea Rastedt, Hartmut Willhaus und Friedrich Rastedt, meiner Schwester Wiebke Rastedt sowie allen meinen Freunden möchte ich für die tolle Unterstützung während der letzten Jahre herzlichst danken.

Ganz besonderer Dank gebührt Arndt Schulze und Dirk Hoogestraat, die mich unendlich unterstützt und viel Verständnis für mich aufgebracht haben. Mit den ausgesprochen interessanten Diskussionen hat Dirk maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Abkürzungsverzeichnis

AAO	Aluminiumoxidmembran
Al₂O₃	Aluminiumoxid
Au	Gold
Bz	Benzylgruppe
CCD	Charge-coupled Device
CDCl₃	Chloroform, deuteriert
CIS	Cadmium-Indium-Schwefel(CuInS ₂)-Nanopartikel
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (carbonanotube)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
DCM	Dichlormethan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
EE	Erneuerbare Energien
FIB	Focused Ion Beam
GaAs	Galium-Arsenid
HR	hochauflösend (high resolution)
In₂O₃	Indiumoxid
ITO	Indiumzinnoxid

Li	Lithium
Lsg	Lösungsmittel / Lösung
LSM	Laser scanning microscope
Me₃SiCl	Trimethylsilylchlorid
MWCT	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (multiwalled carbonnanotubes)
n	negativ
NaOH	Natronlauge
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance Spektroskopie)
OPV	Organische Photovoltaik
p	positiv
PCBM	Phenyl-C ₆₁ -butylsäuremethylester
Pd	Palladium
PEDOT/PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)
PEMMA	Polymethylacrylat
P₃HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PIC	Pseudoisocyanin
PS	Polystyrol
PTFE	Teflon [®]

PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie/-mikroskop
SNOM	Scanning near field optical microscopy
SnS₂	Zinnsulfid
SPP	Surface plasmon polariton
SWNT	Einwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen (single walled carbonanotube)
Tbf	Tetrabenz[<i>a,c,g,i</i>]fluoren
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie/-mikroskop
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TiO₂	Titandioxid
TMS	Trimethylsilan / Trimethylsilyl
TUFT	Tubes by Fiber Templates
VUS	Vakuum-unterstütztes Saugsystem
ZnO₂	Zinkoxid

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden organische Nanoröhrchen mit Hilfe des Templat-Benetzungsvorgang aus unterschiedlichsten Verbindungsklassen hergestellt, optimiert und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Neben Nanoröhrchen aus Tetrabenzol[*a,c,g,i*]fluoren-Derivaten, die zu Wellenleitung und Fluoreszenz befähigt sind, wurden auch Nanoröhrchen aus (Laser-)Farbstoffen sowie aus Komponenten klassischer Bulk-Heterojunction-Solarzellen hergestellt. Für die letztgenannte Gruppe wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist, auch Core-Shell-Nanoröhrchen herzustellen. Dieses Vakuum-unterstützte Saugsystem (VUS) ist sowohl für Edukt-Schmelzen als auch für -Lösungen geeignet und ermöglicht die Herstellung nahezu defektfreier und uniformer Nanoröhrchen. Zudem ist mit Hilfe des VUSs die Befüllung von Nanoröhrchen mit Nanopartikeln durchaus einfach durchführbar. So wurden auch PCBM/P₃HT-Core-Shell-Nanoröhrchen hergestellt und für den Einsatz in organischen Bulk-Heterojunction-Solarzellen präpariert und optimiert. Der Aufbau eines solchen Photovoltaik-Devices wurde im Rahmen dieser Arbeit fast vollständig abgeschlossen.

Abstract

In the course of this work, organic nanotubes of different chemical assembly types have been synthesized by using the template wetting method. These nanotubes were optimized and their properties have been investigated. Next to the Tetrabenzol[*a,c,g,i*]fluorene-derivatives-nanotubes, which have shown waveguiding and fluorescence behavior, (laser-)dyes-nanotubes have been established. The assembly of nanotubes out of the compounds, which are used in classic Bulk-Heterojunction-Solarcells, was also succeeded. Therefore a device has been developed. With this element (vacuum-supported suction-system, VUS) it is also possible to synthesize Core-Shell-nanotubes, it can be used with educt melt as well as educt solution. An assembly of well-defined, uniform and almost defect-free nanotubes was hereby on display. The VUS facilitated a simple fabrication of nanotubes filled with nanoparticles. The PCBM/P₃HT-Core-Shell-Nanotubes have been synthesized in this way and have also been prepared and optimized for the application within Bulk-Heterojunction-Solarcells. The composition of such a photovoltaic-device has been thoroughly completed in context of this dissertation.

Inhaltsverzeichnis

1.0 Einleitung & Motivation.....	15
2.0 Theorie.....	18
2.1 Photovoltaik	18
2.1.1 Silicium-basierte Solarzellen	19
2.1.2 Organische Solarzellen	23
2.2 Nanoröhrchen	27
2.2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen: Eine Einführung	27
2.2.2 Herstellungsprozesse organischer Nanoröhrchen	34
2.3 Theorie der Charakterisierungsmethoden.....	41
2.3.1 Elektronenmikroskopie.....	41
2.3.2 Kernspinresonanzmikroskopie	47
2.3.3 Fluoreszenz(mikroskopie)	49
2.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie	57
3.0 Template.....	59
3.1 Kommerziell erhältliche Template	59
3.2 Herstellungsprozesse.....	62
4.0 Herstellung und Charakterisierung organischer Nanoröhrchen.....	69
4.1 17<i>H</i>-Tetrabenz[<i>a,c,g,i</i>]fluoren (Tbf) – Nanoröhrchen	69
4.1.1 Edukt: Tbf.....	69
4.1.2 Herstellung der Tbf-Nanoröhrchen.....	71
4.1.3 Charakterisierung der Tbf-Nanoröhrchen.....	77
4.2 17-Trimethylsilyl-Tetrabenz[<i>a,c,g,i</i>]fluoren (TMS-Tbf) – Nanoröhrchen.....	89
4.2.1 Edukt: TMS-Tbf	89
4.2.2 Herstellung der TMS-Tbf-Nanoröhrchen	90
4.2.3 Charakterisierung der TMS-Tbf-Nanoröhrchen	92
4.3 Benzyl-Tetrabenz[<i>a,c,g,i</i>]fluoren (Bz-Tbf) – Nanoröhrchen	101
4.3.1 Edukt: Bz-Tbf	101
4.3.2 Herstellung der Benzyl-Tetrabenz[<i>a,c,g,i</i>]fluoren-Nanoröhrchen	102
4.3.3 Charakterisierung der Benzyl-Tetrabenz[<i>a,c,g,i</i>]fluoren-Nanoröhrchen	103
4.4 Vergleich der Tbf-Derivat-Nanoröhrchen	109

4.5 Farbstoff-Nanoröhrchen.....	123
4.5.1 „Hitci“-Nanoröhrchen	124
4.5.2 Rubren-Nanoröhrchen	127
4.5.3 Coumarin 47-Nanoröhrchen	132
5 Präparation und Auswertung von Core-Shell-Nanoröhrchen	137
5.1 Herstellung von P₃HT-Nanoröhrchen.....	139
5.2 Herstellung von PCBM-Nanoröhrchen.....	151
5.3 Herstellung von C₆₀-Nanoröhrchen	161
5.4 Herstellung von Core-Shell (P₃HT/PCBM)-Nanoröhrchen	163
5.5 P₃HT-Nanoröhrchen, gefüllt mit Nanopartikeln.....	177
5.6 Anwendungsmöglichkeiten organischer Nanoröhrchen.....	181
6.0 Zusammenfassung & Ausblick	183
7.0 Anhang	185
7.1 Histogramme.....	185
7.2 Fluoreszenzintensitätsprofile und Fehlfarbenbilder.....	187
7.3 ¹H-NMR-Spektren.....	189
7.3.1 ¹ H-NMR-Spektrum von 17 <i>H</i> -Tbf-Nanoröhrchen	189
7.3.2 ¹ H-NMR-Spektrum von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen.....	189
7.3.3 ¹ H-NMR-Spektrum von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen.....	190
Abbildungsverzeichnis.....	191
Tabellenverzeichnis.....	197
Literaturverzeichnis.....	199

1.0 Einleitung & Motivation

In Deutschland war der Stromverbrauch in den letzten Jahren relativ konstant. Ganz anders sieht dies außerhalb der Bundesrepublik aus; der weltweite Verbrauch an Energie steigt stetig. Aus diesem Grund muss auch die Energieerzeugung angehoben werden. Aufgrund der Endlichkeit der Ressourcen (1) an fossilen Brennstoffen (dies ist für jeden Bürger in der Steigerung der Strom- und Gaspreise deutlich spürbar) ist die Entwicklung und Verbesserung kostengünstiger erneuerbarer Energien nötig (2). Momentan wird der Energiebedarf weltweit hauptsächlich durch fossile Energieträger wie Erdöl, -gas sowie Kohle abgedeckt (3). Das Ausmaß der Verknappung eben dieser Ressourcen ist in Tabelle 1 dargestellt. Aufgelistet sind Förderungen als auch die Reserven, unter Einbezug neu erschlossener Quellen. Unter Berücksichtigung des jährlichen Wachstums des Energiebedarfs wurden hieraus die Reichweiten der bestehenden Reserven berechnet (siehe Tabelle 1). Neben der Wind- und Wasserkraft ist die Photovoltaik eine der vielversprechendsten Kandidaten, um eine Alternative zu den fossilen Brennstoffen zu bilden und bildet einen wichtigen Teil der zukünftigen Energieversorgung, um den Wegfall der Kapazität bedingt durch den kürzlich beschlossenen Atomausstieg zu kompensieren.

Tabelle 1: Förderung und Reichweite von fossilen Energieträgern(3)(4)

	Erdöl		Erdgas		Kohle	
	2001	2008	2001	2008	2001	2008
Förderung [EJ/Jahr]	147	163	80	121	91	151
Reserven [EJ]	6351	6682	5105	7136	19620	21127
Reichweite [a]	43	41	64	59	215	140
Reichweite [a] (unter Berücksichtigung eines jährlichen Wachstums von 2,2 %)		30		38		65

Auch wenn momentan der größte Anteil des Energiebedarfs noch über fossile Ressourcen gedeckt wird, ist eine Änderung deutlich spürbar. Im Jahre 2011 lag der Anteil der erneuerbaren Energien (EE) für die Stromerzeugung bereits bei 27,3 %. Die prozentuale Aufteilung der EE zur Stromerzeugung in Deutschland im Jahre 2011 ist Abbildung 1 zu entnehmen, mehr als ein Drittel fällt hierbei auf die Windenergie.

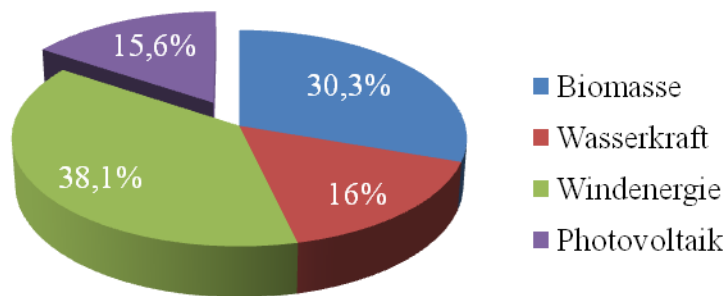


Abbildung 1: Prozentuale Aufteilung der erneuerbaren Energien zur Stromerzeugung in Deutschland im Jahre 2011

In den letzten 10 Jahren hat die Photovoltaik eine enorme Entwicklung durchlaufen. Waren die Solarzellen 2002 völlig unbeteiligt an der Stromerzeugung in Deutschland, so lag deren Anteil 10 Jahre später bereits bei 5,7 Prozent (siehe Abbildung 2). Dieser Anteil ist gerade in den letzten fünf Jahren deutlich gestiegen und die Prognose für die nächsten Jahre deutet auf ein weiteres starkes Wachstum hin.

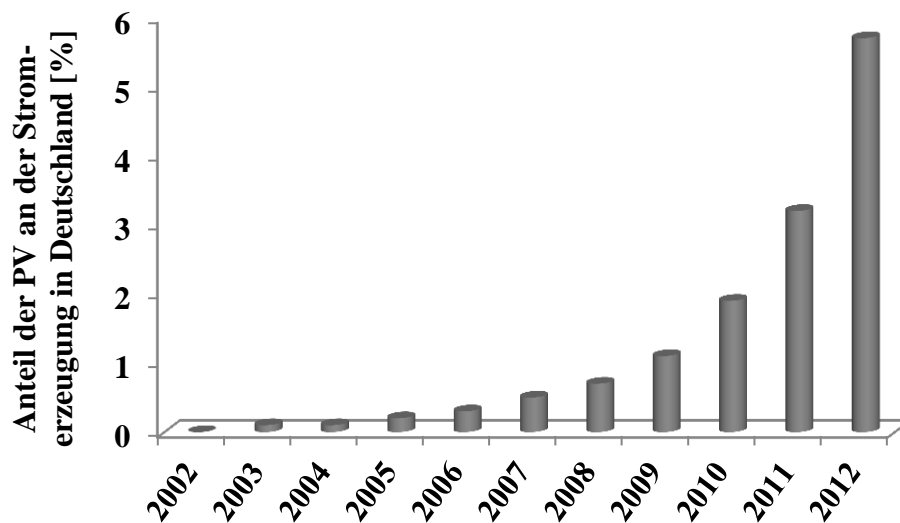


Abbildung 2: Photovoltaik-Anteil an der Stromerzeugung in Deutschland von 2002 bis 2012

Gerade aufgrund dieser Entwicklungen der letzten Jahre steht die Photovoltaik zu Recht im Fokus der Wissenschaft (siehe auch Kapitel 2.1). So wurden neben der Verbesserung und Entwicklungen von Variationen der klassischen Photovoltaik-Bauteile bereits gute Ergebnisse für organische Dünnschicht-Silicium-Solarzellen sowohl im Labormaßstab als auch in der Produktion erzielt. Wobei die organischen Solarzellen nicht die Wirkungsgrade der Silicium-basierten Photovoltaik-Bauteilen erreichen; bei ihnen handelt es sich um Wegwerf-Solarzellen. Sie sind aufgrund ihrer Flexibilität und ihrer

geringen Abmessungen geeignet, um als zusätzliche Energiequelle mitgetragen zu werden. Somit finden solche Solarzellen zum Beispiel einen Einsatz bei Outdoor-Bekleidung und als Ersatz-Energiequellen für kleinere mobile Elektronikgeräte wie Handys und MP3-Playern oder auch GPS-Geräten.

Ein weiteres Kernthema innerhalb des Fokus der Wissenschaft ist die Nanotechnologie, im Speziellen Nanoröhrchen, -fasern und -partikel. Kohlenstoffnanoröhrchen sind ein vielversprechender Verbundwerkstoff. Sie sind deutlich leichter als beispielsweise Stahl, aber belastbarer und um ein Vielfaches stabiler (siehe auch Kapitel 2.2.1). Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei Teilbereiche dieser Kernthemen kombiniert werden, zum einen die organischen Solarzellen und zum anderen die organischen Nanoröhrchen. Zwar ist die Herstellung organischer Solarzellen sehr günstig, allerdings bleibt deren Wirkungsgrad deutlich hinter dem der Silicium-Solarzellen zurück. Und genau hier kommen die organischen Nanoröhrchen zum Tragen. Grund für die relativ schlechten Wirkungsgrade bei organischen (im Speziellen Bulk-Heterojunction(BHJ)-) Solarzellen sind zu große Domänen innerhalb der aktiven Fläche. Um Strom zu erzeugen, müssen die durch Sonnenlicht in der Elektronen-Donor-Phase (oft Polymere) gebildeten Elektronen-Loch-Paare (Exziton), auf eine Grenzfläche zum Elektron-Akzeptor (bei BHJ-Solarzellen Fullerene) treffen, um getrennt zu werden. Allerdings haben die Exzitone eine geringe Diffusionslänge, die Domänengrößen müssen also entsprechend dieser Länge gewählt werden, damit nur wenige Exzitone kollabieren (siehe Kapitel 2.1.2). Diese geringen Phasenstärken können mit Hilfe von organischen Nanoröhrchen verwirklicht werden. Die für diesen Ansatz nötige Herstellung von Nanoröhrchen aus für die Photovoltaik geeigneten Materialien sowie die Synthese von Core-Shell-Nanoröhrchen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Der Beitrag von organischen Nanoröhrchen für die Effizienz-Verbesserung von organischen Solarzellen bildet die Motivation für diese Arbeit. Des Weiteren soll gezeigt werden, dass das Templat-Benetzungsverfahren für unterschiedlichste Verbindungsklassen für die Herstellung von Nanoröhrchen anwendbar ist.

Nach einer Einführung in die Kernthemen Photovoltaik und Nanoröhrchen sowie einer Vorstellung der Analysemethoden werden die Herstellung und Charakterisierung der Nanoröhrchen nach Eduktmaterialien sortiert aufgeführt. Innerhalb dieser Kapitel werden dann auch die jeweilig genutzten Herstellungs-Methoden bzw. die möglichen

Änderungen und Varianten entsprechend ihres Einsatzbereiches eingeführt. Anschließend werden die Anwendungsmöglichkeiten und Umsetzung definierter Nanoröhrchen in Photovoltaik-Bauteilen diskutiert.

2.0 Theorie

In diesem Kapitel sollen die drei Kernthemen Photovoltaik, Nanoröhrchen sowie die Theorie der Charakterisierungsmethodik nähergehend beschrieben werden.

2.1 Photovoltaik

Der Begriff der Photovoltaik lässt sich am ehesten mit „Lichtenergiequelle“ übersetzen und setzt sich aus dem griechischen Wort für Licht („phós/photos“) und dem Namen des Erfinders der ersten elektrochemischen Batterie, dem Physiker Alessandro Volta, zusammen (1). Die Definition der Photovoltaik beschreibt die Umwandlung der kurzwelligigen Strahlungsenergie des Sonnenlichtes in elektrische Energie. Diese Umwandlung basiert auf dem Photoeffekt, der 1839 von dem französischen Physiker Alexandre Edmond Becquerel (5) entdeckt wurde. Kernstück eines Photovoltaik-Bauteils ist die Solarzelle, in welcher die oben beschriebene Energieumwandlung stattfindet. Die möglichen Materialien für die Solarzellenkomponenten können sehr unterschiedlich sein (siehe Tabelle 2); allerdings soll an dieser Stelle nicht näher auf Farbstoff-basierte Solarzellen wie die Grätzelzelle eingegangen werden. Einige dieser Komponenten sowie die Funktionsweise dieser Solarzellen sollen in diesem Kapitel beschrieben werden, wobei das Hauptaugenmerk auf die Silicium-Solarzellen (Kapitel 2.1.1), wie sie heutzutage vielseitig eingesetzt werden, und die organischen Solarzellen (Kapitel 2.1.2) gerichtet ist.

Tabelle 2: Solarzelltypen

Dickschicht-Solarzellen							
Art	Mono-/Einkristalline Silicium-Solarzelle			Multi-/Polykristalline Silicium-Solarzelle			
Herstellung	Czochralski-Verfahren (6)			Blockgieß-Verfahren (7)			
Wirkungsgrad	17-25%			17-20%			
Dünnschicht-Solarzellen							
Art	Amorphes Silicium (a-Si)	Gallium-Arsenid (GaAs)	Cadmium-Tellurid (CaTe)	Kupfer-Indium-Schwefel (CuInS ₂)	Kupfer-Indium-Selen (CuInSe ₂)	Kupfer-Schwefel (Cu ₂ S)/Cadmium-Schwefel (CdS)	Kupfer-Indium-Gallium-Schwefel-Selen (CIGS)
Herstellung	Abscheidung aus der Gasphase auf ein Trägermaterial (z.B. Glas)						
Wirkungsgrad	8-12% (8)	>24% (9)	16% (9)(10)	7-12,5% (10)	9-12% (11)(10)	8-12% (12)	12 -20% (13)

2.1.1 Silicium-basierte Solarzellen

Innerhalb einer Solarzelle werden mit Hilfe von Absorption von Sonnenlicht frei bewegliche Ladungsträger erzeugt, dies basiert auf dem bereits oben genannten Photoeffekt (5). Für diese Art der Energieumwandlung wird zu mehr als 90% auf Silicium-basierte Solarzellen zurückgegriffen. Hierbei erfolgt die Umwandlung nicht zu 100%, nur ein Viertel der eingestrahnten Sonnenenergie in Form von Photonen wird zu nutzbarem elektrischen Strom umgesetzt (14).

Die Funktionsweise dieser Silicium-basierten Solarzelle basiert auf der Konversion von Sonnenlicht in Elektrizität. Dieses einstrahlende Sonnenlicht wird vom Halbleiter (Silicium) absorbiert und erzeugt ein Elektron-Loch-Paar (Exziton) (15)(16). Mit Hilfe der Elektroden werden die Ladungen getrennt, am jeweiligen Pol gesammelt und abgeleitet. Mit Hilfe von Abbildung 3 sollen im Folgenden die Abläufe innerhalb einer Solarzelle näher beschrieben werden:

Kernstück und aktiver Bereich einer Solarzelle ist das Silicium, dieses wird von einer Metallschicht (unten) und metallischen Kontaktfingern sowie einer Glasscheibe zum Schutz (oben) eingefasst. Die metallischen Bereiche dienen dabei als Elektroden. Um die

Leitfähigkeit des Halbleiters Silicium zu verändern, werden gezielt Fremdatome eingebracht, das sogenannte Dotieren. Im Falle der Photovoltaik werden mit Hilfe von Dotierungsatomen zwei spezielle Halbleiterschichten (n(egativ)- und p(ositiv)-Schicht) erhalten.

In der n-Schicht herrscht ein Elektronenüberschuss, dies wird durch die Dotierung des Siliciumkristallgitters mit Phosphor, das fünf Valenzelektronen aufweist, erreicht. Elektronen können sich in dieser Schicht relativ frei bewegen. In der p-Schicht ist das Silicium stattdessen mit Bor dotiert. Aufgrund der verminderten Valenzelektronenanzahl innerhalb des Kristallgitters (drei statt vier Elektronen, verglichen mit dem reinen Silicium) liegt ein Elektronenmangel und demzufolge ein Überschuss an Löchern vor.

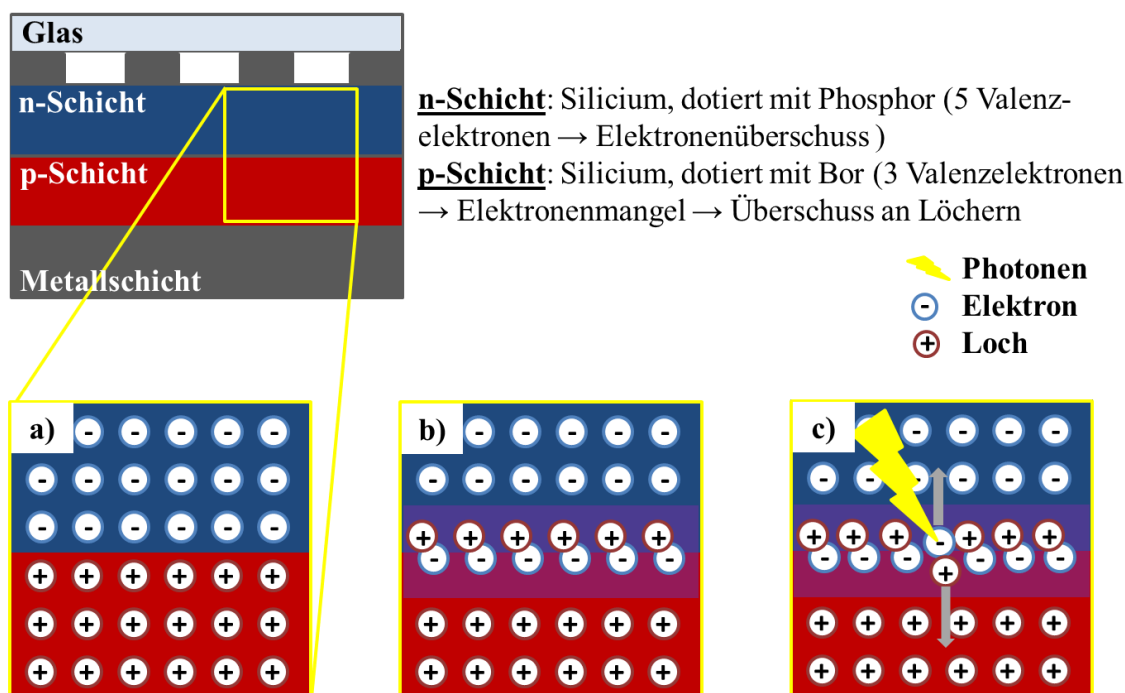


Abbildung 3: Funktionsweise einer Solarzelle

Werden die n- und p-Schicht zusammengefügt, wie es bei den Solarzellen der Fall ist, wandern Elektronen der n-Schicht nahe der Grenze in die Löcher der p-Schicht. Es entsteht eine Grenzschicht, die eine elektrische Spannung in dem Material erzeugt (siehe Abbildung 3). Wenn in diese Grenzschicht Sonnenlicht fällt, wird die Energie des Lichtes, die sogenannten Photonen, genutzt, um ein Elektron von seinem Atom zu separieren. Es entsteht ein zusätzliches freies Elektron und ein dazugehöriges Loch. Sowohl Loch als auch Elektron wandern entlang der elektrischen Spannung durch die Grenzschicht hin zum jeweiligen Pol. Am Pol werden die Elektronen über eine spezielle

Kontaktschicht abgeleitet, sie fließen durch einen elektrischen Leiter und erzeugen elektrischen Strom.

Zusammenfassend können die folgenden drei Bedingungen, die für die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie erforderlich sind, aufgestellt werden (17): Die Absorption des Sonnenlichtes muss möglich sein und diese Absorption eine Anregung beweglicher positiver und negativer Ladungsträger bewirken. Diese beiden Bedingungen werden durch den Einsatz von den bereits oben genannten Halbleitern (Silicium oder auch Galium-Arsenid (GaAs)) erfüllt. Die dritte Bedingung besteht in der Trennung dieser Ladungsträger; diese kann durch den pn-Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Halbleiterschichten (beispielweise bor- und phosphor-dotiertes Silicium) verwirklicht werden. Die Ladungstrennung soll nun mit Hilfe des Valenz-Leitungsband-Modells näher beschrieben werden (siehe Abbildung 4):

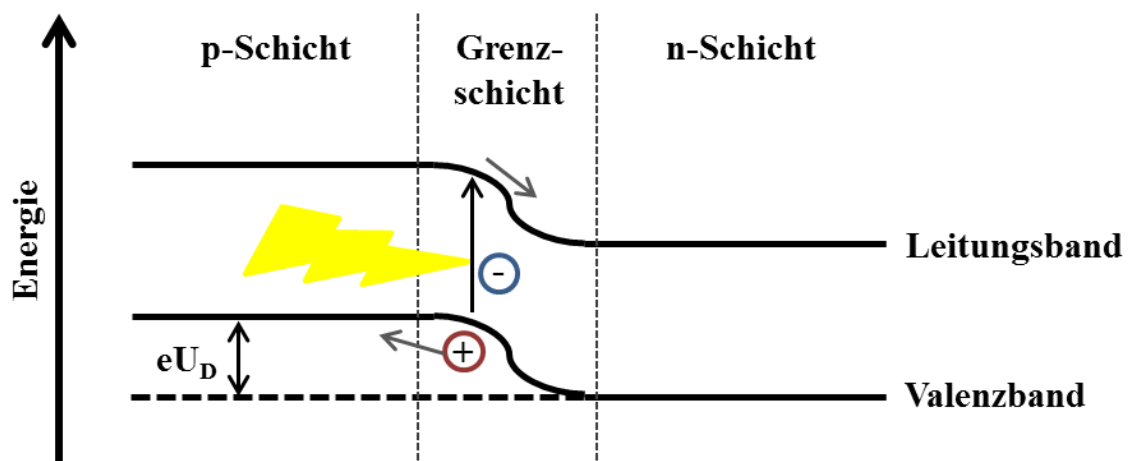


Abbildung 4: Energieniveauschema - Ladungstrennung innerhalb einer Solarzelle

In Abbildung 4 ist das Energieniveauschema der Elektronen, die an einem pn-Übergang beteiligt sind, dargestellt. Beim Vergleich der Energieniveaus der Leitungs- und Valenzbänder der n- und p-Schichten wird ein Gefälle deutlich, welches die Grenzschicht und das damit verbundene elektrische Feld, welches auf die Ladungsträger wirkt, symbolisiert. Das Gefälle des pn-Übergangs wird mit eU_D (Spannungsdifferenz multipliziert mit der Elementarladung) umschrieben. Aufgrund dieses Gefälles werden Exzitone, die innerhalb der Grenzschicht gebildet werden, sofort getrennt und zu den jeweiligen Polen geleitet.

Es gibt verschiedene Silicium-basierte Solarzellen-Typen, sie unterscheiden sich im Aufbau des Kristalls und in der Dicke der Silicium-Schichten. So gibt es Dickschicht- und Dünnschicht-Silicium-Solarzellen. Bei den Dickschicht-Zellen, die eine Silicium-Schichtdicke von 150 bis 250 μm aufweisen, wird zwischen Ein-/Monokristall- sowie poly-/multikristallinen Silicium-Solarzellen unterschieden (siehe auch Tabelle 2). Die monokristallinen Silicium-Solarzellen haben den höchsten Wirkungsgrad, allerdings auch den langsamsten und energieintensivsten Herstellungsprozess, der folglich mit hohen Kosten verbunden ist. Die polykristallinen Dickschicht-Solarmodule sind in der Herstellung deutlich kostengünstiger. Ihr Nachteil ist hingegen der etwas geringere Wirkungsgrad verglichen mit den monokristallinen Photovoltaik-Bauteilen.

Die Dünnschicht-Solarzellen machen mit einer Stärke von unter 10 μm ihrem Namen alle Ehre, aufgrund dieser geringen Dicke wird deutlich weniger Silicium verbraucht. Das verwendete Silicium ist in diesem Fall amorph (griechisch: ohne Struktur (3)); dieses ist die nicht-kristalline Form des Siliciums. Amorphes Silicium wird durch ein Plasma-unterstütztes Chemical Vapor Deposition-Verfahren hergestellt. Aufgrund der nicht-kristallinen Form des amorphen Siliciums liegen viele offene Bindungen, die sogenannten Dangling Bonds, vor, die als Rekombinationszentren für Exzitone dienen. Um diese unerwünschte Rekombination zu verhindern, werden diese offenen Bindungen durch Passivierung mit Wasserstoff geschlossen.

Ein weiterer Vorteil des amorphen Siliciums, neben der kostengünstigen Herstellung, liegt im deutlich höherem Absorptionskoeffizienten, verglichen mit kristallinem Silicium. Dies bewirkt eine ebenfalls höhere Photoempfindlichkeit, was den Einsatz geringerer Schichtdicken sowie den Einsatz bei diffusem Licht ermöglicht.

Der große Nachteil dieser amorphen Silicium-Solarzellen liegt ganz klar in den geringen Wirkungsgraden, die sie aufgrund geringer Beweglichkeit der Ladungsträger, aufweisen. Zudem stellen auch die enormen Degradationserscheinungen und der damit verbundene Effizienzverlust große Probleme dar.

2.1.2 Organische Solarzellen

Die momentan auf dem Markt befindlichen und im Focus der Wissenschaft stehenden Solarzellen lassen sich in drei Generationen unterteilen. Die Silicium basierten Dickschicht-Photovoltaik-Typen entstammen der ersten und die Dünnschicht-Solarzellen der zweiten Generation. Die dritte und jüngste Generation ist die der organischen Photovoltaik (OPV), sie steht im Zentrum dieses Kapitels.

Die Geschichte der organischen Solarzelle ist untrennbar von der Entwicklung der Photovoltaik. Die Entdeckung des pn-Übergangs war ein Wegbereiter für die Photovoltaik. Diese Entdeckung gelang William B. Shockley et al. Ende der 1940er Jahre (18). Durch die Kombination einer p- und einer n-Halbleiterschicht verwirklichte Tang die erste organische Solarzelle, eine sogenannte Hetero-Übergangszelle (19)(20). Ein weiterer großer Name in der Solarzell-Entwicklung ist Michael Grätzel. Grätzel entwickelte mit Brian O'Regan eine nur 10 µm dicke und in der Herstellung sehr günstige Farbstoff-Solarzelle, basierend auf porösen Titandioxid (TiO₂) und Nanopartikel-Filmen. Diese Zelle wurde 1991 in der Fachpresse vorgestellt (20)(21). Parallel zu weiteren Arbeiten von Grätzel et al. im Bereich der Farbstoff-basierten Solarzellen wurden in den folgenden Jahren Forschungsuntersuchungen mit organischen Halbleitern begonnen, in deren Zentrum das Fulleren stand. Diese organischen Halbleiter-Solarzellen wurden, ebenso wie die Grätzelzellen, durch Beschichtungsverfahren hergestellt.

Organische und insbesondere Bulk Heterojunction (BHJ) Polymer-Solarzellen sind in den letzten Jahren als alternative und erneuerbare Energiequelle aufgrund ihrer recht einfach durchführbaren und kostengünstigen Herstellung sowie ihrer Flexibilität und ihrem geringen Gewicht immer interessanter geworden (22). Aus diesem Grund steht die Entwicklung dieser organischen Photovoltaik-Bauteile neben der Verbesserung von anorganischen Silicium-Solarmodulen im Focus der Photovoltaik-Forschung (23). Diese organischen Photovoltaik-Systeme gehören zur Gruppe der exzitonischen Solarzellen (24). Die organischen Bereiche/Komponenten dieser Solarzellen weisen eine geringe Dielektrizitätskonstante auf; dies hat zur Folge, dass die gebildeten Exzitone nicht sofort in Elektron und Loch aufgetrennt werden können (24). Diese Dissoziation ist nur an den Grenzflächen zweier unterschiedlicher Komponenten möglich: In der Donorschicht wird das Exziton generiert und an der Grenzfläche zum Elektron-Akzeptor aufgetrennt. Hierin besteht ein großer Unterschied zu den Silicium-Solarzellen, in denen eine direkte Exziton-Dissoziation auftritt.

Aufgrund der für die Dissoziation nötigen Grenzflächen in organischen Halbleiter-Photovoltaik-Bauteilen spielt die Architektur und Zusammensetzung der aktiven Flächen eine große Rolle und soll an dieser Stelle am Beispiel der Fulleren-Polymer-Solarzelle näher erläutert werden:

Klassische Bulk-Heterojunction Solarzellen (BHJ) weisen eine aktive Schicht aus dem Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P_3HT) als Elektronen-Donor und dem Fulleren PCBM (Phenyl- C_{61} -butylsäuremethylester) als Akzeptor auf. In Abbildung 5 ist der Aufbau organischer Solarzellen unterschiedlicher Architekturen unter Verwendung von PCBM und P_3HT skizziert, a) zeigt eine Solarzelle im „Bilayer“-Aufbau mit einzelnen Gesamtschichten aus P_3HT und PCBM, sie verdeutlicht den ersten Ansatz einer organischen Solarzelle aus Halbleitermaterialien, bei b) hingegen handelt es sich um die klassische BHJ, mit deutlich verwobeneren PCBM- und P_3HT -Domänen und c) zeigt einen Aufbau mit einer vertikalen, schmalen Schichtung der n- und p-Halbleiterschichten im Zentrum der aktiven Schicht.

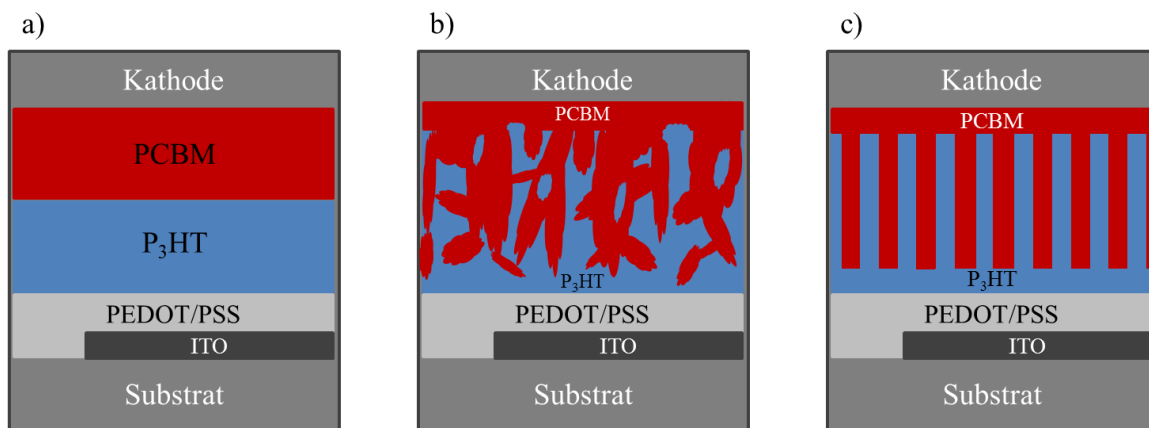


Abbildung 5: Mögliche Aufbauten von organischen Solarzellen unter Verwendung von PCBM und P_3HT (Sonneneinstrahlung über die Substratseite)

Wird die Solarzelle mit Sonnenlicht beschienen, so werden in der Elektronen-Donor-Schicht, dem P_3HT , Exzitone generiert. Diese Exzitone haben eine Reichweite von circa 10-60 nm (die Literatur ist sich in diesem Fall nicht einig (25)(26)(27)). Innerhalb dieser Reichweite müssen sie auf eine Grenzfläche zu einem Elektronen-Akzeptor, in diesem Fall PCBM, treffen, damit sich dieses Exziton auftrennen kann (siehe Abbildung 6b). Geschieht dies nicht, fällt das Elektron-Loch-Paar ungenutzt in sich zusammen. Für das Bilayer-System, in dem ein n- und ein p-Halbleiter gestapelt vorliegen, bedeutet dies, dass die Exziton-Bildung nahe der Grenzfläche PCBM/ P_3HT erfolgen muss, allerdings ist

dies durch die Sonnenstrahlung schwer steuerbar. Die BHJ mit ihren, dem Namen (Bulk) entsprechenden, verstrickten und leicht ungeordneten n- und p-Halbleiter-Domänen steigert die Effizienz, da durch den größeren Anteil an Grenzflächen, deutlich mehr Exzitone genutzt werden können (28). Allerdings sind die Domänen in ihrer räumlichen Ausbreitung noch recht groß. Eine weitere Anhebung der Effizienz eben solcher organischen Solarzellen kann durch die Anpassung der P₃HT-Domäne an die Exziton-Reichweite erreicht werden. Ein Ansatz für diese Anpassung ist in Abbildung 5c) zu sehen; mit Hilfe von Core-Shell-Nanoröhrchen aus den Halbleiter-Materialien können Domänen im Bereich der Exzitonen-Diffusionslänge verwirklicht werden. Dies ist Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Neben der Domänengröße ist auch die Dicke der aktiven Schicht und damit – im Fall der Nanoröhrchen-Solarzelle – die Länge der Core-Shell-Nanoröhren von großem Interesse.

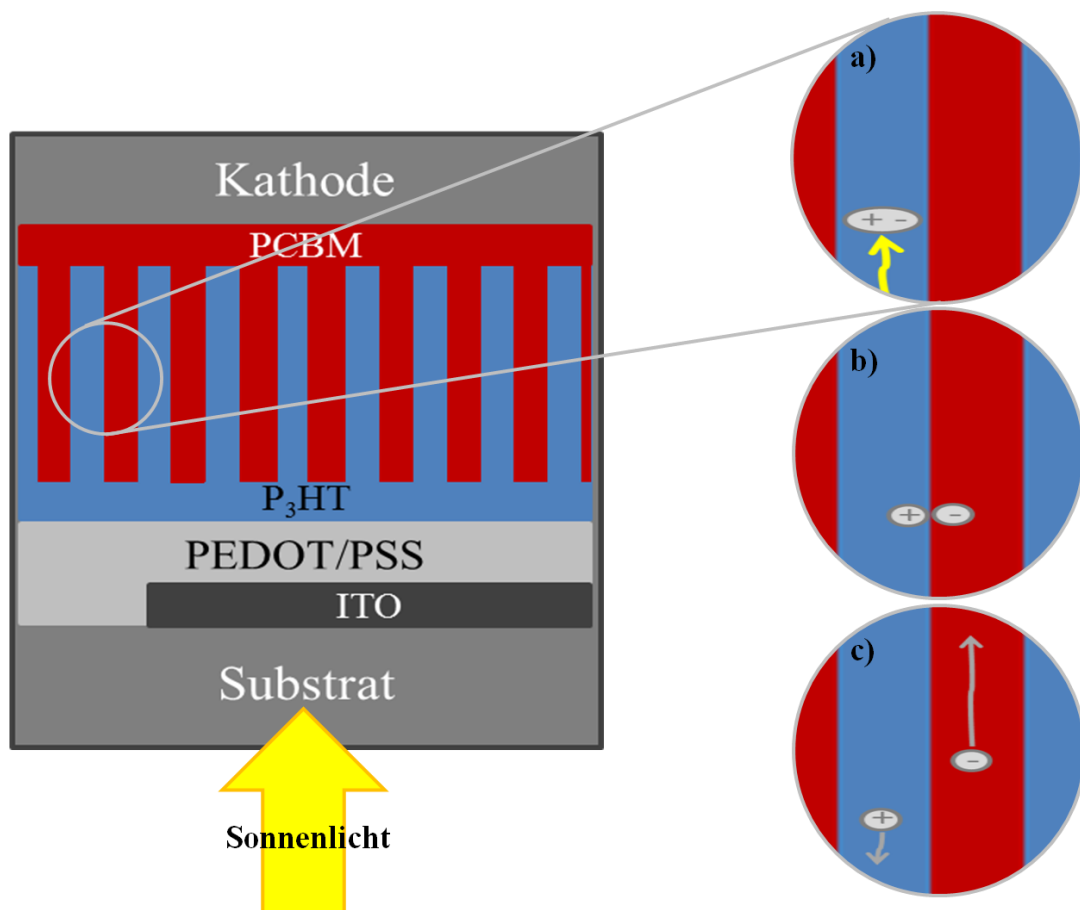


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Vorgänge innerhalb einer Nanoröhrchen-Solarzelle

2.2 Nanoröhrchen

Im Folgenden sollen die Nanoröhrchen, ihre Herstellung und Eigenschaften, umfassend beschrieben werden. Um ihren Ursprung aufzuzeigen, erfolgt zunächst eine Einführung der Kohlenstoffnanoröhrchen. Im zweiten Teil wird dann näher auf die organischen Nanoröhrchen eingegangen, deren Familie die Nanoröhrchen für die Anwendung in photovoltaischen Bauteilen entstammen.

2.2.1 Kohlenstoffnanoröhrchen: Eine Einführung

Als Kohlenstoffnanoröhrchen bezeichnet man Hohlkörper mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm. Um Röhrchencharakter zu erhalten, müssen die Durchmesser kleiner als die Längen sein.

Entdeckt wurden die Kohlenstoffnanoröhrchen 1991 von Sumio Iijima bei der Synthese von Fullerenen (29)(30). Er beobachtete die Bildung von winzigen Nadeln an den zur Fulleren-Herstellung verwendeten Elektroden. Bei diesen kleinen Nanostrukturen handelt es sich um mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCT: multiwalled carbonanotubes), welche aus koaxialen zylindrischen Einheiten bestehen (30)(31). Einwandige Nanoröhrchen aus Kohlenstoff hingegen wurden wenige Jahre später entdeckt. Aufgrund von Van-der-Waals-Kräften treten diese SWNT (singlewalled nanotubes) meist in Bündeln und Gruppierungen auf, wobei die jeweils einzelnen Röhrchen Durchmesser von nur einem Nanometer aufweisen können (32)(33).

Struktur & Nomenklatur

Kohlenstoffnanoröhrchen weisen in struktureller Hinsicht viele Gemeinsamkeiten mit den Fullerenen auf. So bestehen beide Nanostrukturen aus *aufgerollten* Graphenschichten. Vereinfacht gesprochen kann das Fulleren als Extremform eines geschlossenen Nanoröhrchens aufgefasst werden. Während das Fulleren eine Krümmung der Graphenlage in drei Dimensionen aufweist, ist die Krümmung bei den zylindrischen Nanostrukturen nur zweidimensional. Je nachdem wie die Graphenlagen, die aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffbindungen aufgebaut sind (34), aufgerollt werden, können unterschiedliche Modifikationen von Nanoröhrchen unterschieden werden.

Kohlenstoffnanoröhren können dabei in drei Klassen eingeteilt werden (siehe auch Abbildung 7 und Tabelle 3) (35).

Tabelle 3: Klassen der Kohlenstoffnanoröhren

Zickzack-Nanoröhren (zigzag carbonanotubes)	Entsteht beim Aufrollen einer Graphenschicht an den Röhrenenden eine zickzack-förmige Kante, so wird diese Nanostruktur als Zickzack-Nanoröhren bezeichnet. Mathematisch bedeutet dies, dass der Vektors \vec{a}_1 des Einheitsgitters in Umfangsrichtung zeigt.
Armchair-Nanoröhren	Bei diesen Nanoröhren sind die Sechsringe (zum Beispiel Benzolringe) der Graphenschicht an der Öffnung des Nanoröhren so angeordnet, dass „eine Kante aus den Seiten der letzten Sechsringreihe entsteht“ (36). Im Vergleich mit den Zickzack-Nanoröhren wird die Graphenschicht vor dem Aufrollen um 30° gedreht.
Chirale Nanoröhren	Die Zickzack- und die Armchairstruktur bilden die beiden Extreme. Liegt der Winkel, um den die jeweilige Graphenschicht vor dem Aufrollen gedreht wird, zwischen 0° (zigzag) und 30° (armchair), so bildet sich ein chirales Nanoröhren.

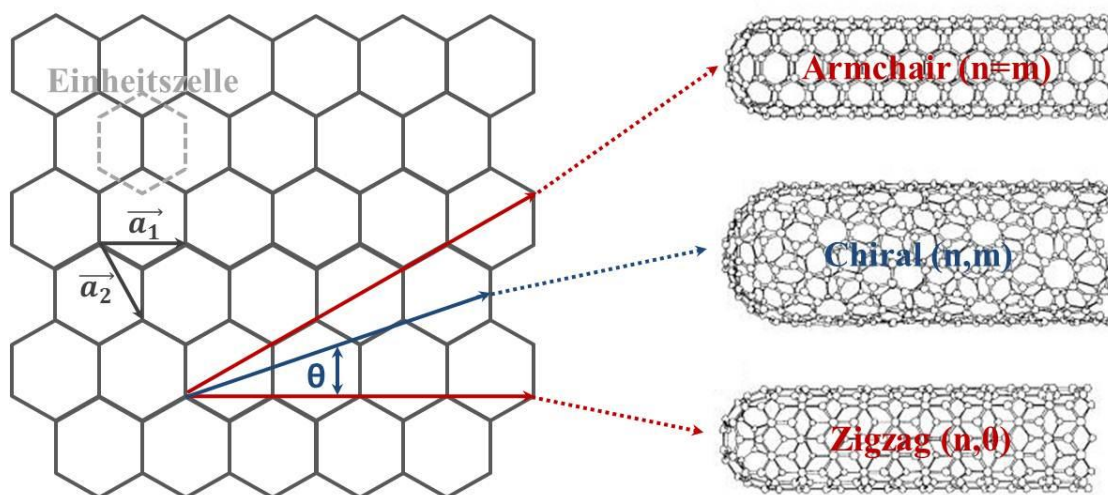


Abbildung 7: Klassifikation von Carbonanotubes nach Dresselhaus et al. (35)

Bei denen in Abbildung 7 gezeigten Vektoren handelt es sich um die Einheitsvektoren der Graphenschicht. Diese beschreiben die beiden Vorzugsrichtungen innerhalb der

Graphitlage, in welche das Graphen aufgerollt wird: \vec{a}_1 entlang der Graphenlage und \vec{a}_2 längs der Winkelhalbierenden (37)(38)(35). Erfolgt das Aufrollen entsprechend des Vektors \vec{a}_1 , so werden Zigzag-Nanoröhrchen erhalten, entlang der Winkelhalbierenden (also \vec{a}_2) hingegen Armchair-Kohlenstoffnanoröhrchen. Der Winkel zwischen den beiden Einheitsvektoren beträgt 30° , \vec{a}_1 entspricht demnach 0° und \vec{a}_2 30° . Liegt der Winkel zwischen 0° und 30° (Chiralitätswinkel θ), so bewirkt das Aufrollen des Graphens chirale Nanoröhrchen (siehe auch oben). Mit Hilfe der Notation nach Dresselhaus und der Einführung des Deskriptoren-Paares (n,m) lässt sich jede beliebige Struktur eines Kohlenstoffnanoröhrchens eindeutig beschreiben. Hierbei stellt n das Vielfache des Einheitsvektors \vec{a}_1 und m den Multiplikator von \vec{a}_2 dar. Der Umfang kann mit Hilfe der folgenden Vektorgleichung (37)(38)(35)(16) beschrieben werden:

$$\vec{C} = n * \vec{a}_1 + m * \vec{a}_2 \equiv (n, m) . \quad (1)$$

Der Betrag dieses Vektors \vec{C} entspricht hierbei dem Umfang des Nanoröhrchens. Aus diesem wiederum kann nun einfach der Durchmesser d der betrachteten Struktur bestimmt werden (37)(38)(35)(16):

$$|\vec{C}| = \vec{a} * \sqrt{n^2 + nm + m^2} , \quad (2)$$

$$d = \frac{1}{\pi} |\vec{C}| = \frac{\vec{a}}{\pi} * \sqrt{n^2 + nm + m^2} . \quad (3)$$

Für die beiden Spezialfälle Zickzack-Nanoröhrchen ($m=0$) und Armchair-Nanoröhrchen ($n=m$) vereinfachen sich diese Gleichungen den Deskriptoren entsprechend. Der Winkel zwischen diesen beiden Grenzformen beträgt 30° und alle weiteren möglichen Strukturen liegen zwischen diesen Spezialformen. Für die Bedingung $n \neq m$ weisen Kohlenstoffnanoröhrchen eine helicale Chiralität auf. Diese wird mit Hilfe des Chiralitätswinkel θ beschrieben:

$$\theta = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \right) . \quad (4)$$

Hierbei werden keine Enantiomere unterschieden, da lediglich die Drehrichtung einen Unterschied aufweist.

Herstellungsprozesse von Kohlenstoffnanoröhrchen

Für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) steht eine Vielzahl von Verfahren zur Auswahl. An dieser Stelle soll auf die drei verbreitetesten Methoden näher eingegangen werden: Die Lichtbogenentladung, die Laser-Ablation sowie die chemische Gasphasenabscheidung.

Die Lichtbogenentladung

Die Lichtbogenmethode wurde von Krätschmer et al. entwickelt und diente ursprünglich zur Herstellung von Fullerenen (39). Dieses Verfahren eignet sich durch Auswahl definierter Parameter zur Synthese von ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen.

Wichtigster Schritt bei diesem Herstellungsverfahren ist die Verbrennung bzw. Verdampfung der graphitischen Anode im elektrischen Lichtbogen. Die Anode muss somit während des Herstellungsprozesses kontinuierlich nachgeführt werden (siehe Abbildung 8). Zudem muss der Anode ein Katalysator, meist ein heterogener Übergangskatalysator wie zum Beispiel Nickel/Cobalt, zugesetzt werden.

Die Wachstumsphase (und damit die Vorschubgeschwindigkeit der Anode), der Inertgasdruck sowie der Abstand der Elektroden zueinander entscheiden darüber, welche Kohlenstoffnanostrukturen erhalten werden. So werden beispielsweise bei zu schneller Anodennachführung Fullerene an der Kathode gewonnen. Zudem lässt sich der Durchmesser der Nanoröhrchen im gewissen Maße mit Hilfe der Temperatur, die Länge hingegen durch den Katalysator variieren. Die erhaltenen Strukturen im Nanomaßstab scheiden sich an der Kathode ab. Eine schematische Zusammenfassung der Versuchsanordnung ist in Abbildung 8 dargestellt.

Die typischen Einstellungen zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen nach Krätschmer werden in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Parameter für die CNT-Herstellung via Lichtbogenentladung

Druck des Inertgases	450 Torr
Abstand der Elektroden	3 mm
Stromdichte des Lichtbogens	230-300 A/cm ²
Produktionsausbeute	100 g/h

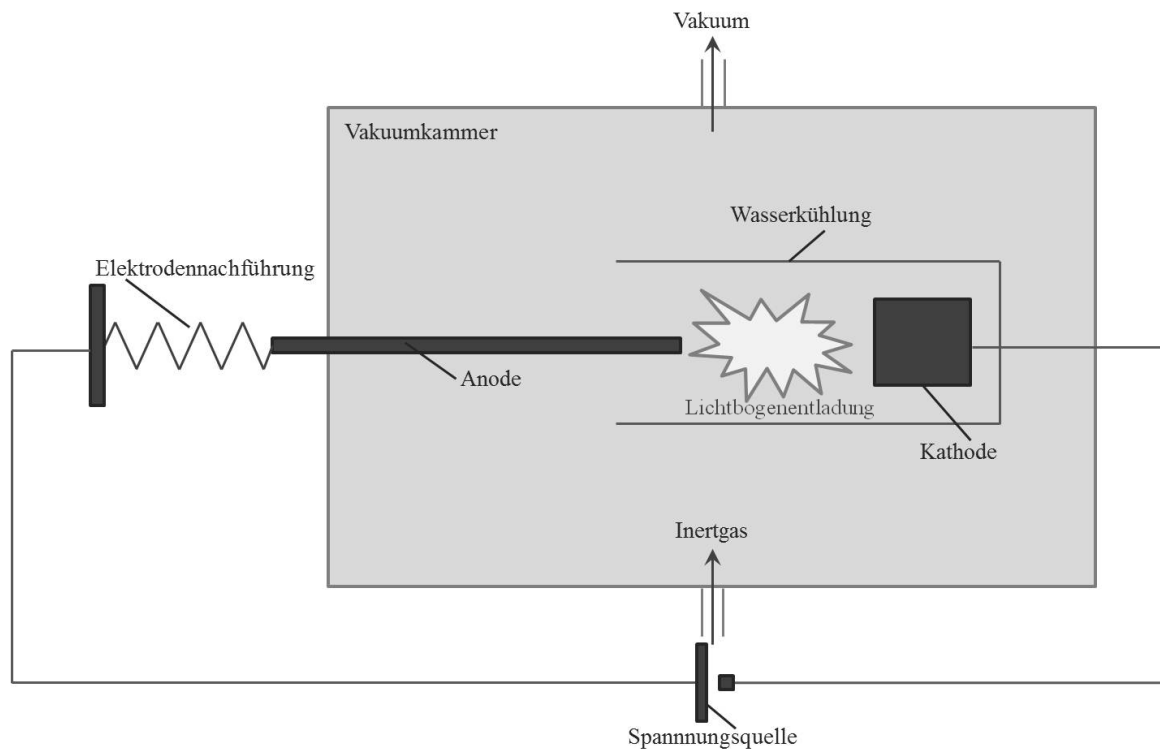


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Lichtbogenmethode

Laserablation

Ebenso wie bei der Lichtbogensynthese wird auch bei dem Laserablationsverfahren Graphit zur Herstellung der Kohlenstoffnanoröhren verbrannt. Im Gegensatz zur Lichtbogenmethode wird in diesem, 1996 von Richard E. Smalley entwickeltem Verfahren ein Laser zur Verbrennung des Kohlenstoffes eingesetzt (40)(41). Dies geschieht durch fokussieren des Laserstrahls auf ein Graphit-Target, welches sich innerhalb eines mit einem Quarzrohr versehenen Ofens befindet. Die Prozesstemperaturen liegen hier bei bis zu 1200 °C. Die bei der Verbrennung entstehenden Kohlenstoffnanoröhrchen scheiden sich an einem, oft aus Kupfer bestehendem, Kühlfinger ab; dieser ist in Abbildung 9 rot eingefärbt. Wie auch bei der Lichtbogenmethode wird bei der Laserablation dem Graphit-Target ein Katalysator beigemischt, um die Nanoröhrchenausbeute zu verbessern.

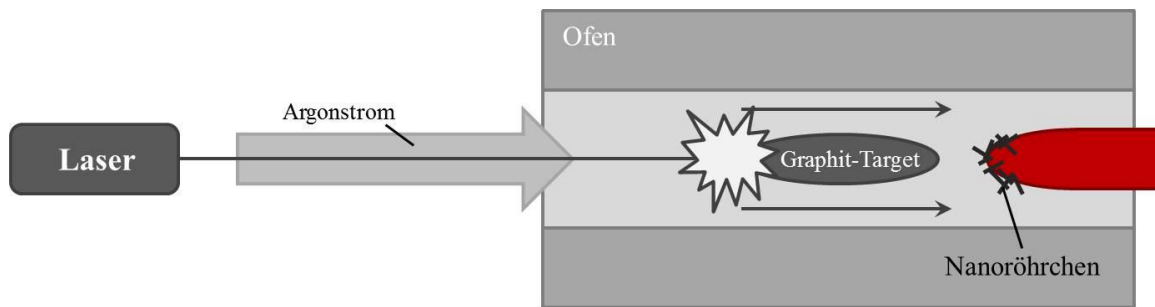


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Laser-Ablation

Chemische Gasphasenabscheidung – Chemical Vapour Deposition (CVD)

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung handelt es sich um ein Verfahren, welches zur Beschichtung verwendet wird. Es ermöglicht das Aufbringen extrem dünner Schichten sowie die Erzeugung von Kohlefasern und -filamenten. Werden Kohlenwasserstoffe katalytisch zersetzt, so entstehen große Areale von Nanoröhren; eine parallele Ausrichtung dieser ist hierbei möglich.

Abbildung 10 zeigt den schematischen Aufbau eines möglichen Versuchsaufbaus für die chemische Gasphasenabscheidung:

Im Zentrum des Aufbaus steht auch hier ein Ofen, in dem sich das temperaturbeständige Substrat mit dem Katalysator befindet. Der Ofeninnenraum ist evakuierbar und erlaubt das Durchlaufen eines Eduktgasstroms. Während der katalytischen Reaktion zwischen dem Kohlenwasserstoffgas und dem geträgerten Katalysator, scheiden sich Kohlenstoffnanoröhren auf dem Substrat ab. Die verwendeten Temperaturen liegen zwischen 500°C und 1000°C. Das Verfahren ist sowohl für die Herstellung von SWNT (einwandige Kohlenstoffnanoröhren) als auch MWNT (mehrwandige Nanoröhren) anwendbar (42)(43).



Abbildung 10: Schematische Darstellung der chemischen Gasphasenabscheidung

Die Kohlenstoffnanoröhren sind die typischen und klassischen Vertreter der Gruppe der Nanoröhren, doch gibt es neben diesen graphitebenenbasierten Strukturen noch viele weitere Mitglieder dieser Klasse. Sie können beispielsweise aus Polymeren bestehen, die mit den unterschiedlichsten Heteroatomen wie Stickstoff, Halogenen, Schwefel, etc. bestückt sind. Zudem gibt es reine Metallnanoröhren oder auch anorganische Strukturen wie Zinnsulfid (44)(45)(46). Diese Arbeit beschäftigt sich mit Nanoröhren aus organischen Basismolekülen, die strukturell und chemisch eng mit den Kohlenstoffnanoröhren verwandt sind, und mit Nanoröhren auf Basis von Farbstoffmolekülen, die bei Laseranwendungen zum Einsatz kommen.

2.2.2 Herstellungsprozesse organischer Nanoröhrchen

Neben den ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen gibt es eine Vielzahl an organischen Nanoröhrchen. Die Herstellung eben dieser organischen Nanoröhrchen weisen in Teilen deutliche Parallelen zu der der SWCNTs und MWCNTs auf, allerdings gibt es auch weitere Syntheseprozesse:

Im Gegensatz zu den thermischen verdampfungs- und zersetzungsbasierenden Syntheserouten klassischer Kohlenstoffnanoröhrchen kann die Herstellung und Synthese von Nanoröhrchen und -fasern aus komplexeren Bausteinen auf sehr unterschiedliche Weisen erfolgen. Als Beispiele für die Herstellungsprozesse sollen an dieser Stelle Elektrosponning, Tubes by Fiber Templates (TUFT) sowie Template Wetting genannt und im Folgenden kurz beschrieben werden.

Elektrosponning

Mit Hilfe des Elektrosponningverfahrens, das 1934 von Formhals (47)(48) entwickelt wurde, ist es theoretisch möglich, endlos lange Nanofasern und -röhrchen herzustellen.

Der Prozess des Elektrosponnens beruht auf der Anwendung eines starken elektrostatischen Feldes auf eine Kapillare/Düse, die mit einem Flüssigkeitsreservoir, welches eine Polymervorläuferlösung enthält, verbunden ist. Durch den Einfluss eben diesen Feldes wird an der Spitze der Kapillare bzw. Düse ein Tropfen generiert (siehe Abbildung 5). Dieser Tropfen wird aufgrund der angelegten Spannung kegelförmig verformt und bildet somit den Taylor-Kegel (49).

Wenn diese Spannung einen bestimmten Grenzwert überschreitet, überwiegen die elektrostatischen Kräfte die Oberflächenspannung und es bildet sich ein feiner (Polymer-) Faden aus. Dieser flüssige Polymerfaden bewegt sich auf eine Art Sammelplatte zu, welche als Gegenelektrode fungiert, und verjüngt sich dabei (50). Direkt nach Bildung

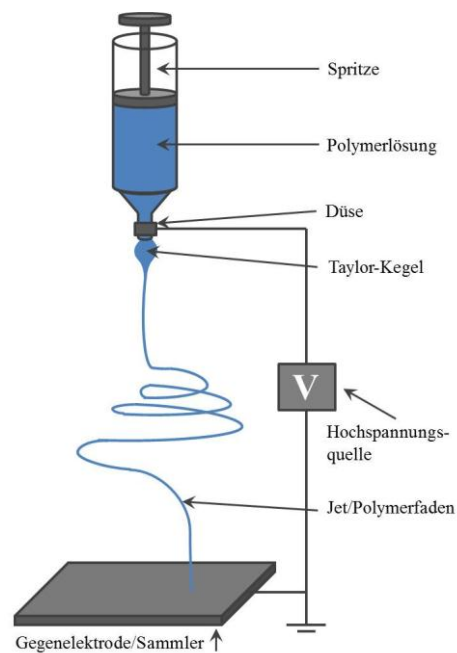


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Elektrosponning-Verfahrens

des Fadens verdampft das Lösungsmittel, der Faden bleibt stabil und sammelt sich an der Gegenelektrode (51)(52)(53)(54)(55).

Tubes by Fiber Templates (TUFT)

Bei dem Tubes-by-Fiber-Templates-Verfahren werden Nanofasern als Templat verwendet. Diese Templatfasern können per Elektrospinning oder auch durch andere chemische und physikalische Verfahren erzeugt werden. Diese Fasern werden dann als Schablone verwendet und mit geeigneten Vorläuferverbindungen/Precursormaterialien beschichtet. Dies kann durch Besprühen, Gasphasenabscheidung oder Spincoating geschehen. Der Templatdraht wird anschließend durch Herauslösung, Erhitzen oder chemische Ätzprozesse entfernt - übrig bleiben Nanoröhrchen aus den eingesetzten Wandmaterialien (siehe Abbildung 12).

Auch Mehrfachbeschichtungen sind möglich und ermöglichen mehrwandige bzw. Core-Shell-Nanoröhrchen. Core-Shell-Nanoröhrchen besitzen, wie der Name schon sagt, eine Hülle und einen Kern, die aus völlig unterschiedlichen Materialien bestehen können.

Durch die Wahl geeigneter Templatfasern können auch Nanoröhrchen mit sehr kleinen Innendurchmessern oder spezieller interner Wandtopographie synthetisiert werden. Für nähere Informationen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen(56)(57)(58)(59).

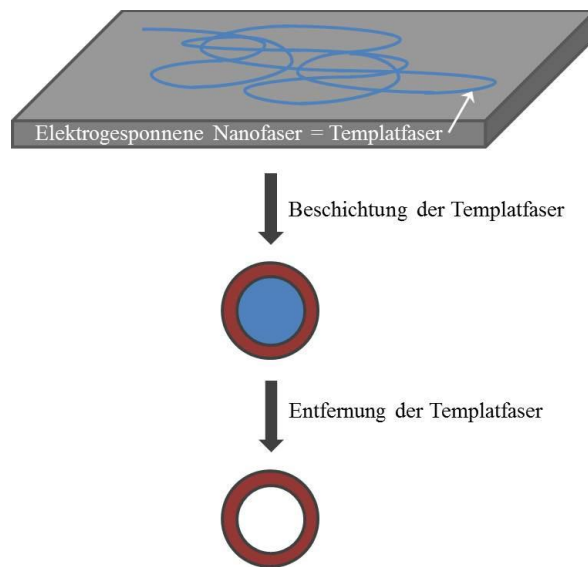


Abbildung 12: Schematische Darstellung des TUFT-Verfahren

Template-Wetting

Die Templat-Benetzung (engl. Template Wetting) ist ein Verfahren, welches von Martin Steinhart et al. für die Herstellung von Polymer-Nanoröhrchen und -Nanofasern entdeckt wurde (60). Beeinflusst wird die Templat-Benetzung von den Grundprinzipien der Oberflächenbenetzung und der Kapillarwirkung. Eine Benetzung tritt immer dann auf, wenn eine niederenergetische Flüssigkeit (beispielsweise eine Polymer-Lösung oder auch -Schmelze) auf ein festes und/oder poröses Substrat mit einer hohen Oberflächenenergie trifft. Ob diese Benetzung partiell oder vollständig erfolgt, ist von dem Spreitungs(Benetzung)-Koeffizienten S abhängig (61)(62). S ist die Differenz der Grenzflächenspannungen des Substrates, der Flüssigkeit und des Gases:

$$S = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \quad (5)$$

mit γ_{sg} – Grenzflächenspannung solid-gas

γ_{sl} – Grenzflächenspannung solid-liquid

γ_{lg} – Grenzflächenspannung liquid-gas.

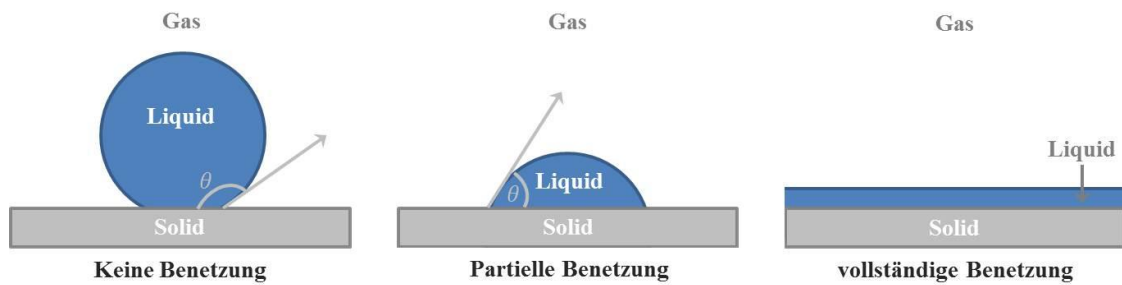


Abbildung 13: Benetzungsverhalten eines Flüssigkeitstropfens

Folgende Beziehungen bestehen:

$$S \geq 0 \text{ vollständige Benetzung}$$

$$S < 0 \text{ partielle Benetzung}$$

Vollständige Benetzung tritt dann auf, wenn eine Flüssigkeit bei Kontakt mit einem festen oder porösen Substrat spontan einen dünnen Film ausbildet, welcher das Substrat komplett bedeckt. Bei der partiellen Benetzung wird das Substrat nur unvollständig, beispielsweise in Form von Inseln, benetzt (Abbildung 13).

Die Benetzung von planaren Substraten und nanoporösen Material verläuft analog und kann sowohl mit Lösungen als auch durch Schmelzen erfolgen. Wenn das Vorläufermaterial mit den porösen Templaten in Kontakt kommt, so benetzt die Lösung bzw. die Schmelze die Nanoporen oder -kanäle entweder vollständig oder partiell, ebenso wie bei einer planaren Oberfläche. Eine vollständige Benetzung bringt Nanoröhrchen hervor, eine partielle hingegen Nanostäbchen und Nanofasern. An Hand von Polymernanoröhrchen und -fasern soll der Nanostruktur-Bildungsprozess näher und mathematisch erläutert werden. Die treibende Kraft für die Benetzung von nanoporösen Templaten und Materialien ist stark von der Grenzflächenspannung der eingesetzten Polymer-Lösung bzw. -schmelze und dem Radius der Nanoporen abhängig. Die Antriebskraft p ist gegeben durch (63):

$$p = \frac{2(\gamma_{sg} - \gamma_{sl})\cos\theta}{R} \quad (6)$$

Dabei stellt R den hydraulischen Radius dar, welcher angenähert ungefähr der Hälfte des Nanoporenradius entspricht. Die Oberflächenspannung einer Polymerschmelze ist stark

von der Temperatur abhängig, somit kann der Benetzungsprozess durch die Variation der Benetzungstemperatur kontrolliert werden: Wird ein Polymer weit über seinen Glaspunkt (Übergangstemperatur von spröde zu weich) erhitzt, so ist die Triebkraft sehr groß und Nanoröhrchen werden in den Templatporen innerhalb eines sehr kurzen Zeitfensters (Sekunden bis Minuten) gebildet. Es erfolgt demnach eine vollständige Benetzung der Porenwände. Wird hingegen das Polymer nur bis knapp oberhalb seiner Glasübergangstemperatur erwärmt, so resultiert daraus eine niedrigere Triebkraft und die Porenwände werden nur partiell benetzt. Es entstehen innerhalb eines deutlich größeren Zeitraumes, von Stunden bis hin zu Tagen, Nanofasern und -stäbe.

Auch das Molekulargewicht des eingesetzten Polymers hat Einfluss auf die Nanoröhrchen- und -faser-Bildung: So bevorteilt der Einsatz von Vorläufermaterialien mit niedrigem Molekulargewicht Nanofasern, bei einem hohen hingegen Nanoröhrchen (61)(64)(65).

Die Länge der Nanofasern wird durch zwei Faktoren gesteuert bzw. begrenzt. Zum einen natürlich durch die Porenlänge und damit der Dicke der eingesetzten Template, zum anderen durch Überwachung der Benetzungszeit. Die Zeit, welche benötigt wird, um eine bestimmte Nanofaserlänge zu erreichen, kann durch den Volumenstrom der Polymerschmelze in die Poren abgeschätzt werden und wird durch die folgende Gleichung beschrieben (62)(66):

$$\frac{dz}{dt} = \frac{R\gamma_{lg}\cos\theta}{4\eta z} \quad (7)$$

Wobei t – Zeit

z – Distanz, welche das Polymer innerhalb der Pore zurückgelegt hat

η – Viskosität der Polymerschmelze oder -lösung

R – hydraulischer Radius (s.o.).

Bei der Verwendung von Polymerschmelzen kann die Viskosität durch Variation der Temperatur der Schmelze kontrolliert werden, bei Einsatz von Lösungen durch die Änderung der Konzentration.

Als formgebende Strukturen für das Templat-Benetzungsverfahren (siehe Abbildung 14) nach Steinhart et al. eignen sich poröses Aluminiumoxid sowie mesoporöses Silicium.

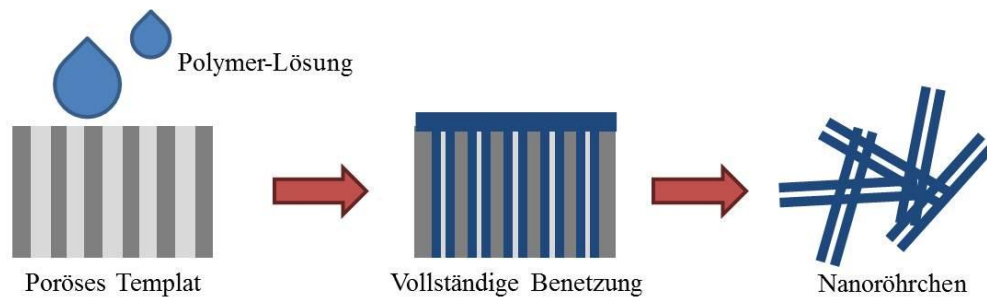


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Templat-Benetzungsverfahrens

Die Template, bei denen es sich häufig um Durchflussmembranen handelt, werden auf der Oberseite mit dem Pulver des gewünschten Wandmaterials im Überschuss bzw. einer Lösung dieser Verbindung beladen. Das so präparierte Templat wird in einen Ofen gegeben, wo es bis knapp über die Schmelztemperatur des Vorläufermaterials bzw. die Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels erhitzt und getempert wird. Dabei bildet sich, je nach Benetzungsverhalten (s.o.), ein dünner Film auf den Porenwänden des Templates (67)(68), welcher durch das kontrollierte Abkühlen erstarrt bzw. auskristallisiert. Durch selektives Entfernen des Templates, beispielsweise durch einen Ätzprozess, werden die Nanoröhrchen bzw. Nanofasern freigelegt.

Durch geschickte Wahl guter nanostrukturierter Template sind diesem Verfahren kaum Grenzen gesetzt, so wurden mit Hilfe der Templat-Benetzung Nanoröhrchen und -fasern aus den unterschiedlichsten Materialien hergestellt (69)(70)(71)(72)(64)(61)(73)(74)(75)(76)(77). An dieser Stelle seien nur einige wenige Beispiele genannt und auf die Literatur verwiesen: Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Teflon (PTFE) oder auch Polystyrol (PS) als Vertreter der Polymere (78)(79)(80)(81)(82)(83)(84)(85)(86) sowie aus dem Bereich der anorganischen Chemie (87)(88)(89)(90)(91)(92)(93)(94)(95)(96)(97)(98) Zinkoxid (ZnO), Zinnsulfid (SnS₂) Indiumoxid (In₂O₃) und Titandioxid (TiO₂). Von besonderem Interesse sind auch metallische Nanoröhrchen und -fasern (99), beispielsweise aus Palladium oder Platin (100)(101)(102)(103)(104)(105)(106). Es ist zudem möglich, mehrschichtige Nanoröhrchen mit unterschiedlichen Wandmaterialien, den sogenannten Core-Shell-Nanoröhrchen, herzustellen (107). Im Zentrum dieser Arbeit stehen Nanoröhrchen aus organischen Basismolekülen, Beispiele hierfür sind Pentacen (108) und Tetrabenzofluoren (Tbf) (109).

2.3 Theorie der Charakterisierungsmethoden

2.3.1 Elektronenmikroskopie

„Die Elektronenmikroskopie ist einer der bedeutendsten Erfindungen des [20.] Jahrhunderts“, so die Aussage des Nobelpreis-Komitees von 1986. Ernst Ruska, welcher zusammen mit Gerd Binnig und Heinrich Rohrer für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops geehrt wurde, entwickelte das erste Transmissionselektronenmikroskop (TEM). Basierend auf dem Erkenntnis de Broglies (111), dass sowohl Licht als auch Elektronen Wellen- und Teilcheneigenschaften besitzen, verwendet die Elektronenmikroskopie Elektronenstrahlen, um vergrößerte Abbildungen von den zu untersuchenden Objekten, den Proben, darstellen zu können. Verglichen mit der konventionellen Lichtmikroskopie ist die Auflösung bei Verwendung von Elektronen statt Licht (112) um ein Tausendfaches besser. Es können somit kleinste Details erkannt und unterschieden werden; so können beispielsweise atomare Strukturen aufgeklärt, Bakterien und Viren identifiziert und Zellstrukturen sichtbar gemacht werden (110). Daher findet dieses analytische Verfahren in fast allen naturwissenschaftlichen Bereichen Anwendung.

In der Elektronenmikroskopie werden zwei Haupttypen unterschieden, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll: die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie ist die Probenpräparation deutlich aufwendiger und es wird im Hochvakuum gearbeitet.

2.3.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Das erste Transmissionselektronenmikroskop wurde 1931 von Max Knoll und Ernst Ruska konstruiert – das sogenannte *Übermikroskop* (112). Ernst Ruska entwickelte 7 Jahre später auch das erste kommerzielle TEM, welches von der Firma *Siemens* vertrieben wurde.

Ein Transmissionselektronenmikroskop lässt sich mit einem Durchlichtmikroskop vergleichen, allerdings nutzt ein TEM einen hochenergetischen Elektronenstrahl (100 keV – 1 MeV)(113), um eine Probe abzubilden bzw. Strukturinformationen dieser Probe

zu gewinnen. Sowohl bei der Verwendung eines Elektronenstrahls als auch eines Lichtstrahls muss die Probe ausreichend dünn sein (zwischen 100 und 200 nm sind für das TEM ideal), damit diese durchstrahlt werden kann. Allerdings ist die Bilderzeugung beim TEM nicht mit der eines Lichtmikroskops zu vergleichen. Die Vergrößerung, welche mit Hilfe eines TEMs erreicht werden kann, liegt im niedrigen Millionenbereich, wobei eine Auflösung von weit unter einem Nanometer erreicht werden kann.

Die Bilderzeugung der Transmissionselektronenmikroskopie unterliegt den klassischen Prinzipien der Optik und das zugehörige Auflösungsvermögen ist nach De Broglie von der Wellenlänge der im Mikroskop genutzten Energiequelle abhängig und wie folgt definiert:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (8)$$

mit λ - Wellenlänge

h - Planck'sche Konstante

m - Masse eines Teilchens

v - Geschwindigkeit dieses Teilchens.

Dieser Beziehung nach De Broglie ist zu entnehmen, dass die Wellenlänge eines Teilchens durch die Erhöhung seiner Geschwindigkeit und damit durch die Vergrößerung der Beschleunigungsspannung abnimmt. Das Auflösungsvermögen hingegen wird durch die Gleichung von Ernst Carl Abbe aus seiner 1867 vorgeschlagenen Theorie zum Auflösungsvermögen optischer Systeme beschrieben:

$$g = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha} \quad (9)$$

mit g - Auflösungsvermögen

α - Apertur ($n \sin \alpha$ = numerischen Apertur)

n - Brechzahl des Mediums.

Sowohl De Broglie als auch Abbe zeigten somit, dass zum einen das Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge der verwendeten Energiequelle/Elektronenquelle begrenzt ist und zum Anderen, dass neben der

Geschwindigkeit auch die Masse des Teilchens Einfluss auf die Wellenlänge hat. Auf die minimierende Wirkung der Linsenfehler auf das Auflösungsvermögen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Für den weiteren Verlauf sei erwähnt: Abbes und De Broglies Gleichungen sind für Licht und Elektronen anwendbar. Die Wellenlänge eines Elektrons (0,005 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 50 kV) ist um den Faktor 100.000 kleiner als die des sichtbaren Lichtes (circa 500 nm). Die tatsächlich erreichte Verbesserung des Auflösungsvermögens liegt allerdings nur bei 1000, was auf die Linsenfehler zurückzuführen ist (114).

Im Folgenden sollen der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und seine einzelnen Komponenten kurz beschrieben werden (hierzu siehe auch Abbildung 15).

Sowohl das TEM als auch das Lichtmikroskop besitzen eine Strahlungsquelle, die den Elektronenstrahl bzw. das optische Licht emittiert. Beim TEM werden in der Kathode, der Elektronenquelle, die Elektronen generiert und in Richtung der tiefer liegenden Anode beschleunigt. Kondensoren bzw. Elektronenlinsen sind mit den Glaslinsen im Lichtmikroskop zu vergleichen und fokussieren den Elektronenstrahl auf die Probe; sie sorgen dafür, dass der Elektronenstrahl gleichgerichtet und mit gleichmäßiger Dichte auf das zu untersuchende Objekt trifft und dieses gradlinig durchstrahlt wird. Dieser auf die Probe treffende Elektronenstrahl kann aufgrund der Wechselwirkungen mit den Atomen des Ultradünnschnittes unterschiedlich gestreut werden. „Durch die Streuung der Elektronen können sowohl Informationen bezüglich der Abbildung, der Spektroskopie als auch der Beugung von der Probe erhalten werden. Für diese Informationen wird der Welle-Teilchen-Dualismus der Elektronen herangezogen, der Wellencharakter des Elektrons für die Beugungseffekte und der Teilchencharakter für die Spektroskopie. Die Abbildung der Probe hängt von der Streuung der Elektronen ab.“ (115) Die verschiedenen Möglichkeiten der Elektronenstreuung sind in Abbildung 16 dargestellt.

Das Objektiv produziert ein Beugungsbild der Probe und liefert somit die Hauptvergrößerung. Dieses reelle Bild (Beugungsbild, s.o.) wird vom Projektiv erneut vergrößert und auf einen Beobachtungsschirm, häufig ein fluoreszierender Leuchtschirm, projiziert (116)(117).

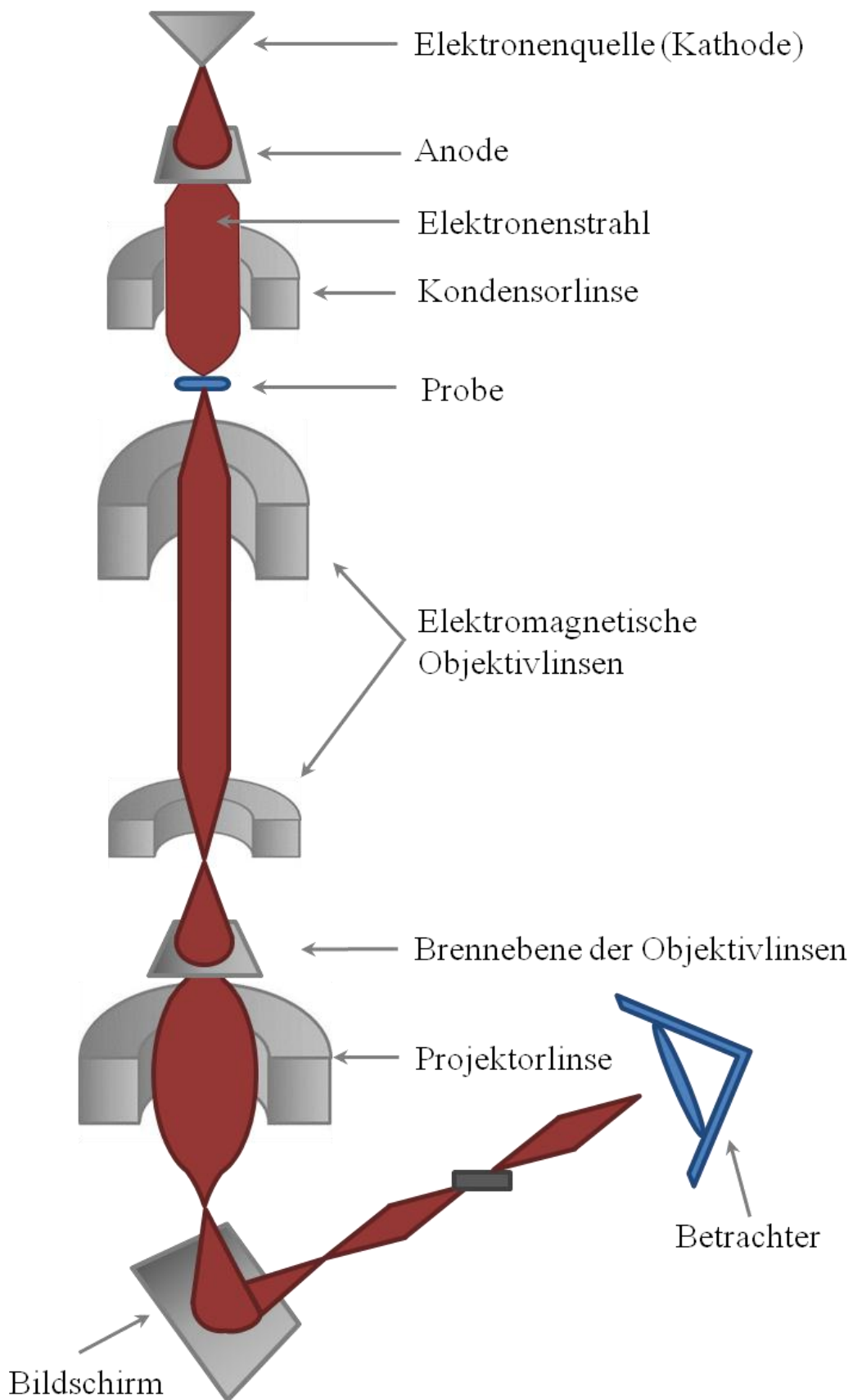


Abbildung 15: Aufbau eines TEMs

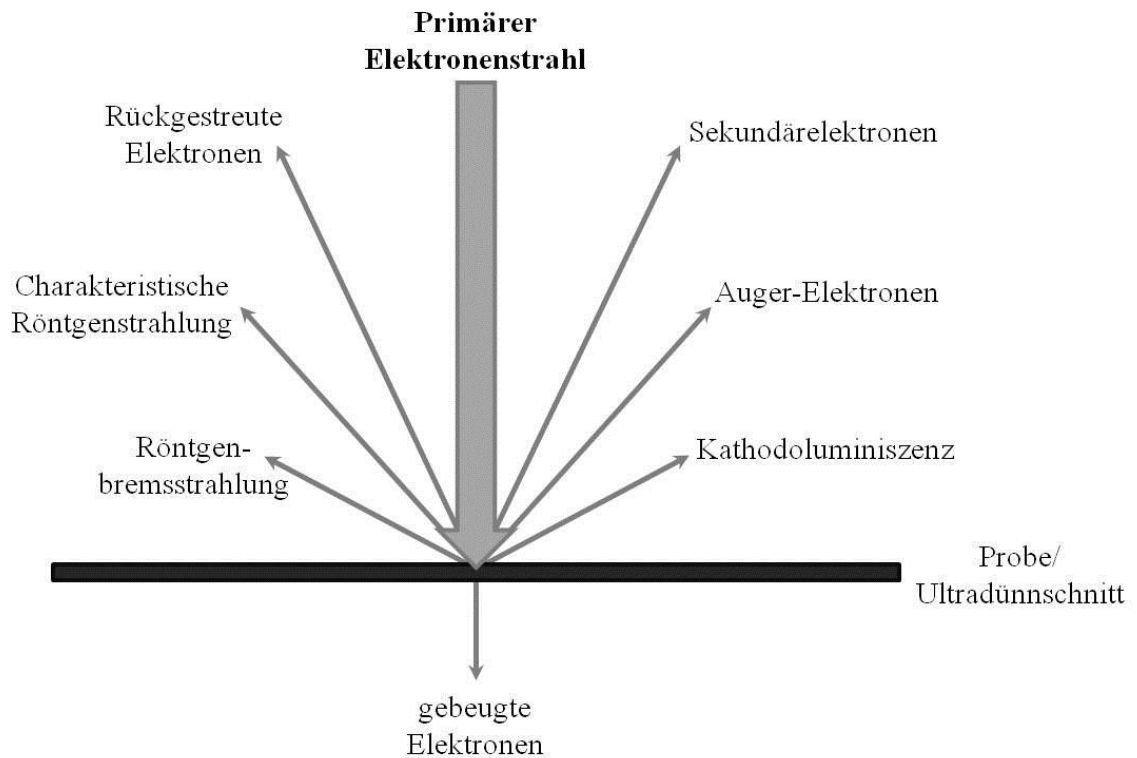


Abbildung 16: Mögliche Arten der Elektronen-Streuung

2.3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) erreichte seine Marktproduktreife 1965 und unterscheidet sich vom Transmissionselektronenmikroskop dadurch, dass es Proben nicht durchstrahlt, sondern abrastert. Während die TE-Mikroskopie über einen Probenquerschnitt gemittelte Informationen liefert, tastet der Elektronenstrahl in einem REM die Oberfläche ab und gewinnt Informationen über die Topografie der untersuchten Probe. Hierin liegt auch der große Vorteil des REM: Die nötige Probenpräparation fällt deutlich einfacher aus, da keine Ultradünnschnitte benötigt werden. Es können deutlich größere und vor allem dickere Probenkomplexe untersucht werden. Der Vergrößerungsbereich eines Rasterelektronenmikroskops ist extrem breit und liegt üblicher Weise zwischen zehn und 100000, abhängig vom Gerät können aber auch noch deutlich höhere Vergrößerungen erreicht werden. Das typische Auflösungsvermögen liegt bei circa 10 nm und ist damit schlechter als das des TEMs.

Der Aufbau eines REM ist, ähnlich wie beim TEM und Durchlichtmikroskop, mit einem Auflichtmikroskop zu vergleichen.

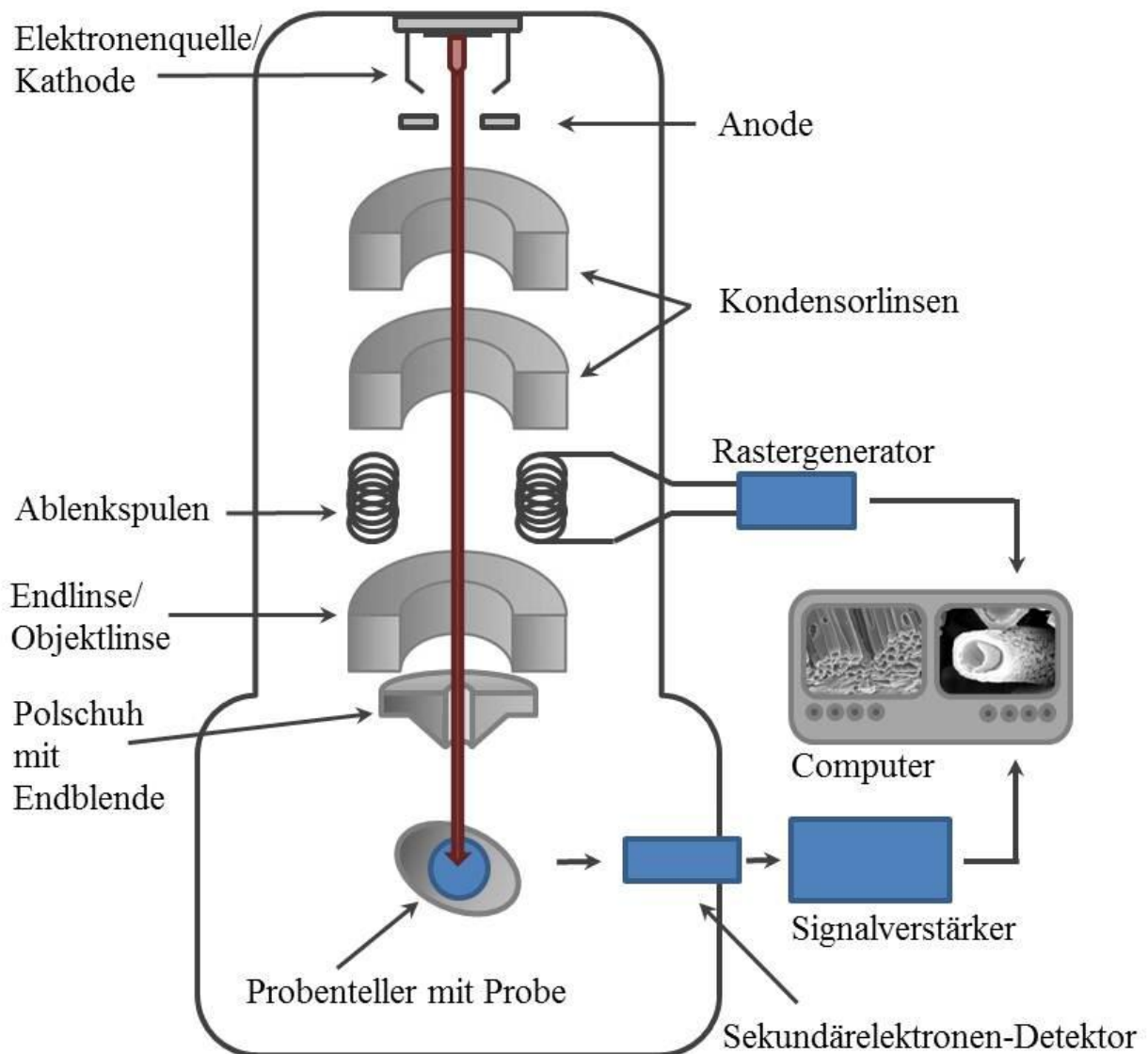


Abbildung 17: Schema des Aufbaus eines REMs

Innerhalb der Elektronenkanone wird der Elektronenstrahl erzeugt. Der doppelte Kondensator (elektromagnetische Spulen) bündelt diesen Elektronenstrahl, welcher von der Objektivlinse bzw. Endlinse punktförmig auf die Probe fokussiert wird. Die Ablenkspulen sorgen, aufgrund einer variablen Spannung und des so erzeugten Magnetfeldes, dafür, dass der Elektronenstrahl die Probenoberfläche abrastert. Bei diesem Rasterungsprozess kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Atomen der Probenoberfläche. Diese Wechselwirkungen haben zur Folge, dass Sekundärelektronen austreten. Diese werden detektiert und zur Informationsgewinnung bezüglich der Probentopografie genutzt (114).

Eine direkte Alternative zur Rasterelektronenmikroskopie ist der Focused Ion Beam (FIB). Dessen Funktionsweise ist die gleiche wie beim REM, nur werden statt der Elektronen schwere Ionen (meist Gallium-Ionen) verwendet. Hinzu kommt, dass der Ionenstrahl genutzt werden kann, um Proben zu manipulieren; der FIB kann zum Beispiel zum kontrollierten Schneiden von TEM-Lamellen (Ultradünnschnitte) verwendet werden. Allerdings kann so auch bei der Aufnahme normaler Bilder die Oberfläche der Probe abgetragen und somit zerstört werden. Sehr häufig treten REM und FIB als „dual-beam plattform“- Kombinationsgerät auf, sodass mit einmaliger Evakuierung des Probenraums die Vorteile beider Mikroskope genutzt werden können. Auch viele der für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit genutzten Mikroskope sind Kombinations-Analysegeräte.

2.3.2 Kernspinresonanzmikroskopie

Bei der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR, engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) handelt es sich um ein Verfahren, mit dem es möglich ist, die Wechselwirkungen von Nachbaratomen innerhalb eines Verbundes/Moleküls in einem starken magnetischen Feld zu untersuchen. Somit lässt es Rückschlüsse auf die Molekülstruktur zu und ist das Mittel der Wahl zur Strukturanalyse in der organischen und anorganischen Chemie, sowie auch in der Biochemie.

Der Ursprung dieser Methode geht auf die Entdeckung der kernmagnetischen Resonanz durch Purcell und Bloch im Jahre 1946 zurück (118)(119).

Subatomare Teilchen wie Protonen, Elektronen und Neutronen rotieren um ihre Achsen und erzeugen somit ein magnetisches Feld. In einigen Atomen sind diese sogenannten Spins entgegengesetzt gepaart, so dass das magnetische Moment dann gleich null ist. Ein Beispiel hierfür ist der ^{12}C -Kohlenstoff.

Allerdings gibt es auch Atome, welche einen Kernspin $I \neq 0$ und somit auch ein magnetisches Moment aufweisen. Dies gilt für alle Atome, die eine ungerade Ordnungszahl und/oder eine ungerade Massenzahl besitzen. Um bei dem Beispiel des Kohlenstoffs zu bleiben, sei an dieser Stelle das ^{13}C -Atom zu nennen.

Für die Bestimmung des Kernspins I eines Atomkerns lassen sich die folgenden Regeln aufstellen:

- $I=0$: Der Kern weist keinen Gesamt-Spin I auf, wenn die Anzahl der Protonen und die der Neutronen gerade sind.
- $I=1/2, 3/2, \dots$: Der Kern-Spin ist gebrochenzahlig, wenn die Summe der Neutronen- und der Protonenanzahl ungerade ist.
- $I=1, 2, 3, \dots$: Sind hingegen sowohl die Anzahl der Protonen als auch die Anzahl der Neutronen gerade, so ist der Gesamtspin I ganzzahlig.

Der Kernspin I gibt an Hand der Beziehung $2I+1$ Auskunft über die möglichen Orientierungen des Spins; ein Kern mit einem Spin von $\frac{1}{2}$ hat somit zwei mögliche Orientierungen. Diese sind in Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes energetisch identisch (Entartung in der Quantenmechanik). Durch Anlegen eines magnetischen Feldes wird das Energiefeld aufgespalten und somit jeder Orientierung eine magnetische Kernspinquantenzahl m zugeordnet (Zeemann-Effekt).

Diese durch Anlegen eines magnetischen Feldes generierten Energiedifferenzen macht sich die NMR-Spektroskopie zu Nutze. Die zu untersuchende Probe wird als Lösung (meist ist CDCl_3 das Lösungsmittel der Wahl) zwischen die Pole eines Magneten gegeben. Die Spektren, welche so erhalten werden, können zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Wichtig hierbei sind zwei Effekte: Die chemische Verschiebung und die Spin-Spin-Kopplung.

Die chemische Verschiebung δ beschreibt den Abstand der Resonanzlinie der zu untersuchenden Probe zu der Resonanzlinie eines Standards, welche gleich null gesetzt wird. Als Standard wird häufig Tetramethylsilan (TMS, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) verwendet.

Es gibt in der ^1H -NMR-Spektroskopie charakteristische chemische Verschiebungen für bestimmte Strukturelemente.

Die Elektronen, welche das Atom umgeben, können den Einfluss des Magnetfeldes abschwächen. Ist das Atom Teil eines Molekülverbandes, so haben seine Nachbaratome Einfluss auf die das Atom umgebende Elektronendichte und damit auf den Grad der Abschirmung: Elektronenakzeptierende Substituenten verringern die magnetische Abschirmung, Elektronendonatoren hingegen haben die gegenteilige Wirkung und erhöhen die Abschirmung.

Neben der chemischen Verschiebung spielt auch die Wechselwirkung zweier Kerne A und B eine große Rolle. „Chemisch und magnetisch äquivalente Protonen zeigen untereinander keine magnetische Wechselwirkung, jedoch tritt eine Kopplung der magnetischen Momente (Spin-Spin-Kopplung) zwischen chemisch nicht äquivalenten Protonen benachbarter C-Atome auf.“ (120) Der Spin des Bindungselektrons richtet sich entsprechend des Kernspins des Atoms A entweder parallel oder antiparallel aus. Nach Pauli ist der Spin des zweiten Bindungselektrons dem des ersten entgegengesetzt (Pauli'sches Ausschlussprinzip). Das gleiche gilt für den Kern B, so dass sich für die beiden betreffenden Kerne folgende Spinpaarungsmöglichkeiten ergeben: $(\uparrow\uparrow)(\downarrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\downarrow\uparrow)$. Das Vorliegen bzw. Nichtvorliegen einer chemischen Äquivalenz entscheidet über das Aufspalten des durch chemische Verschiebung erhaltenen Maximums in mögliche Multiplett-Strukturen (Dublett, Triplet, etc.). Zur weiteren Information soll an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen werden (121)(122)(123)(124)(125). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die NMR-Spektroskopie genutzt, um zu untersuchen, ob das Edukt/Wandmaterial während des Röhrchenbildungsprozesses eine Änderung erfahren hat oder neue Bindungen ausgebildet wurden.

2.3.3 Fluoreszenz(mikroskopie)

Die Fluoreszenz gehört zur großen Familie der Lumineszenzphänome, in denen ein physikalisches System beim Übergang von einem angeregten Zustand zurück in den Grundzustand optische Strahlung emittiert. Die Anregung eines solchen Systems kann dabei durch unterschiedliche Reize geschehen, wie etwa eine chemische Reaktion (\rightarrow Chemolumineszenz), durch Injektion von Elektronen (\rightarrow Elektrolumineszenz) oder auch Photonen (\rightarrow Photolumineszenz). Die Photolumineszenz der organischen Basismoleküle und der daraus geformten Nanoröhrchen ist für diese Arbeit von Bedeutung.

Die Fluoreszenz beschreibt die Emission von Licht (Photonen), sie bezeichnet einen Spin-erlaubten Übergang. Dieser Übergang hat somit eine kurze Lebensdauer und endet mit Abschalten des anregenden Lichtes sofort.

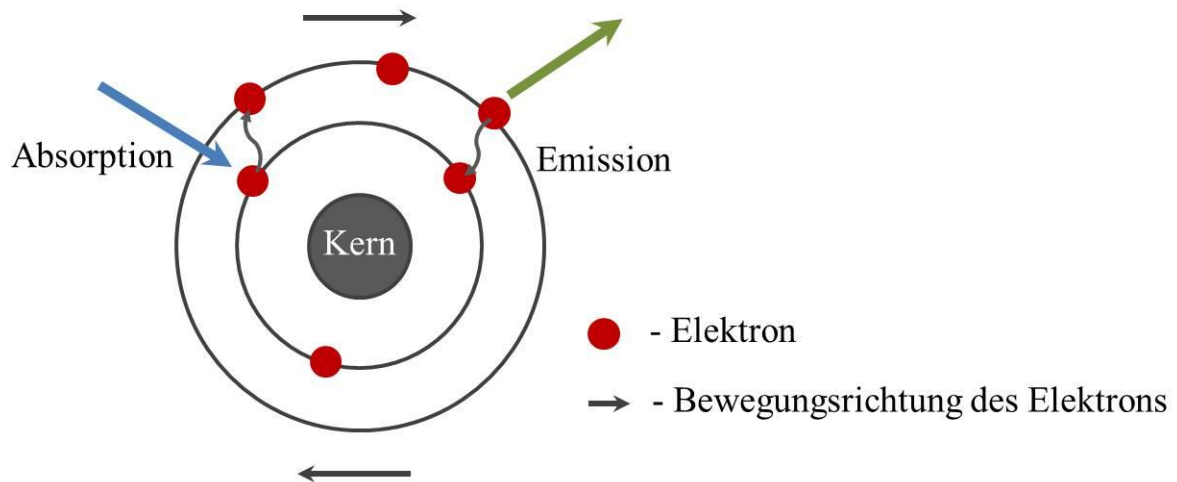


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Fluoreszenz

Leuchtet der Stoff nach Erlöschen der Anregungsquelle und damit Beendigung der Absorption noch nach, was je nach Molekül zwischen Sekunden bis hin zu mehreren Stunden betragen kann, so wird dieser Vorgang als Phosphoreszenz bezeichnet. Sie beschreibt Spin-verbotene Übergänge.

Allerdings ist sowohl der Phosphoreszenz als auch der Fluoreszenz gemein, dass das emittierte Licht, verglichen mit dem anregenden Licht, zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben ist.

In Abbildung 18 ist der Vorgang der Absorption, welche das System in einen elektrisch angeregten Zustand versetzt, und Emission/Fluoreszenz schematisch dargestellt. Durch Absorption eines Photons wird das Elektron angeregt und auf ein höheres Energieniveau angehoben. Diese erhöhte Energie wird allerdings nicht lange gehalten und das Elektron fällt zurück in den Grundzustand: Es kommt zur Emission.

Die Fluoreszenzspektroskopie bzw. deren bildgebende Variante, die Fluoreszenzmikroskopie, ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von Substanzen, die auf der spektralen Auswertung der Absorptions- und Fluoreszenzprozesse der zu untersuchenden Probe basiert. Durch zeitaufgelöste Messungen, beispielsweise durch gepulste Anregung und zeitversetzte Detektion, lassen sich auch dynamische Prozesse untersuchen. Als Abgrenzung zu ähnlichen Effekten in anorganischen Festkörpern, wird die Fluoreszenz im Folgenden zunächst auf Systeme mit diskreten Energieniveaus, also einzelne Atome oder Moleküle begrenzt.

Absorption und Emission

Die Absorption von Licht wird durch einen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen innerhalb des Moleküls (bzw. Atoms) hervorgerufen. Das Gesetz zur Erhaltung der Energie erfordert, dass die Energiedifferenz dieser Zustände genau der Energie des absorbierten Lichtquants mit der Frequenz ν entspricht:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (9)$$

wobei E_1 und E_2 die Energieniveaus der beteiligten Zustände N_1 und N_2 darstellen.

Die Rate, mit der eine Absorption erfolgen kann, hängt von der Besetzung des unteren Zustandes (hier N_1), der Übergangswahrscheinlichkeit und der Energiedichte des Lichtes $\rho(\nu)$ ab. Die Besetzung ist abhängig von der Temperatur T , der Energie des Zustandes E_i und der Gesamtzahl der Zustände N . Sie lässt sich durch die Boltzmann Verteilung beschreiben:

$$N_i = N e^{\frac{E_i}{k_B T}} \quad (10)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit wird durch den Einsteinkoeffizienten der Absorption B_{12} beschrieben, der sich wiederum quantenmechanisch aus den beteiligten Wellenfunktionen und dem Übergangsdipolmoment ergibt (Fermis Goldene Regel (15)). Es ergibt sich somit:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}N_1\rho(\nu) \quad (11)$$

Der umgekehrte Vorgang, die Emission, kann entweder spontan, oder ebenfalls durch einen Photon induziert, ablaufen. Sämtliche Prozesse sind schematisch in Abbildung 19 gezeigt. Auch für diese Vorgänge lassen sich entsprechende Ratengleichungen aufstellen. Für die spontane Emission mit dem Einsteinkoeffizienten der Emission A_{21} gilt:

$$\frac{dN_2}{dt} = -A_{21}N_2 \quad (12)$$

Durch Integration ergibt sich:

$$N_2(t) = N_2(t=0)e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (13)$$

Hier ist $\tau = \frac{1}{A_{21}}$ die natürliche Lebenszeit des angeregten Zustandes.

Im stationären Zustand muss die Geschwindigkeit der Absorption gleich der Summe der Geschwindigkeiten der Emissionsprozesse sein.

Für einen Übergang muss somit zunächst ein Photon mit passender Energie zur Verfügung stehen. Des Weiteren muss das Übergangsdipolmoment von Null verschieden sein. Hierfür gibt es eine Reihe von Auswahlregeln für die Änderung der entsprechenden Quantenzahlen bei einem erlaubten Übergang. Sie sind in Tabelle 5 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zusammengefasst. Zusätzlich muss sich die Parität der beiden beteiligten Zustände unterscheiden (Symmetrieeigenschaft der Orbitale). Schließlich muss sich eine Komponente des Übergangsdipolmomentes parallel zum Feldvektor der elektrischen Komponente des eingestrahlten Lichtes befinden. In Lösungen, in denen die Moleküle frei rotieren können, stellt dies keine Einschränkung dar. Im Gegensatz dazu ist dieser Effekt bei der Untersuchung der Nanoröhrchen von Bedeutung.

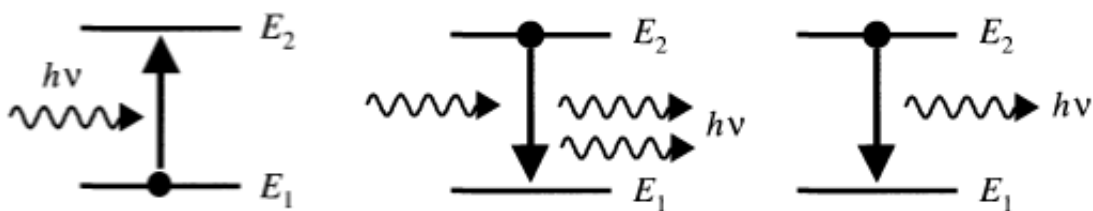


Abbildung 19: Übergänge, links: Absorption, Mitte: induzierte Emission und rechts: spontane Emission(15)

Tabelle 5: Auswahlregeln

Quantenzahl	Änderung	Ausnahme
Gesamtbahndrehimpuls L	$0; \pm 1$	Verboten $L=0 \rightarrow 0$
Gesamtdrehimpuls J	$0; \pm 1$	Verboten $J=0 \rightarrow 0$
Gesamtspin	0	

Für weitere Informationen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (126)(127)(128)(129)(130).

Elektronenübergänge

Übergänge finden in der Regel vom elektronischen Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 statt. Aber auch Anregungen in höhere Niveaus können beobachtet werden. Die Vorgänge finden unter der Born-Oppenheimer Näherung statt, die eine unabhängige Bewegung der Elektronen und der Kerne, bedingt durch ihren großen Massenunterschied annimmt. Das Franck-Condon Prinzip beruht auf dieser Näherung. Es sagt aus, dass ein elektronischer Übergang so schnell abläuft, dass sich das Molekül währenddessen nicht auf den Gleichgewichtsabstand des Zielzustandes einstellen kann. Es befindet sich somit nach dem Übergang in einem angeregten Schwingungsniveau, von dem es durch nicht strahlende Wechselwirkungen, also der Abgabe von Energie, zurück in den Schwingungsgrundzustand übergeht. In einem kompletten Photolumineszenzprozess geschieht dies sowohl bei der Absorption also auch bei der anschließenden Emission (siehe Abbildung 20 links). Das Spektrum der Fluoreszenz ist somit zu größeren Wellenlängen verschoben. Neben der Schwingungsrelaxation wird häufig auch die Energie, die durch Anregung in höhere elektronische Niveaus absorbiert wurde, in nicht strahlenden Prozessen dissipiert (Interne Konversion). Die strahlende Rückkehr erfolgt auch hier hauptsächlich aus dem S_1 Niveau (Kasha-Regel). Diese Vorgänge werden in Jablonski Diagrammen dargestellt (Abbildung 20 rechts).

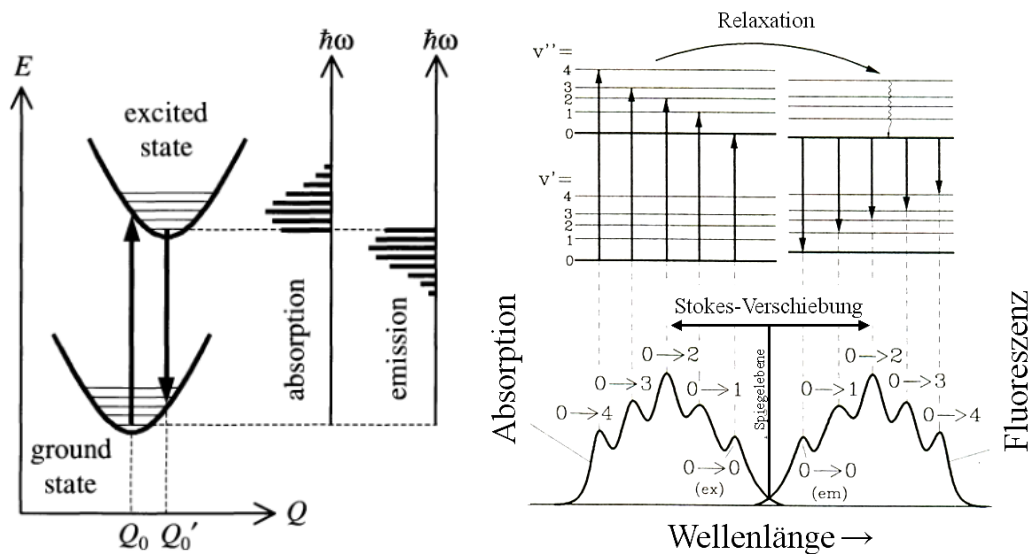


Abbildung 20 links: Vereinfachte Darstellung des Franck-Condon Effekts (131); rechts: Beispiel eines Jablonski-Diagramms (132)

Die Wahrscheinlichkeit, welchen Schwingungszustand das System bei einem elektronischen Übergang einnimmt und somit die Intensität der entsprechenden Bande, hängt vom Überlappungsintegral der beteiligten Wellenfunktionen ab. In einem gut aufgelösten Spektrum zeigen sich die verschiedenen Absorptionsübergänge, wie in Abbildung 20 links angedeutet, als eigenständige Banden. Für den Emissionsprozess gelten dieselben Wahrscheinlichkeiten, das Emissionsspektrum entspricht somit in etwa dem zu größeren Wellenlängen verschobenen Spiegelbild des Absorptionsspektrums. Der Abstand zwischen beiden, wird als Stoke-Shift bezeichnet, da er, wie bei der Ramanspektroskopie, die internen Energieverluste durch Schwingungsanregung repräsentiert.

Die zuvor eingeführte natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes ist ein Faktor der die Gesamtfluoreszenzlebensdauer bestimmt. Daneben beeinflussen natürlich auch die übrigen Prozesse, die in Abbildung 20 rechts aufgeführt sind, das zeitliche Verhalten. Überträgt man die Ratengleichung der spontanen Emission auf die Konzentration angeregter Moleküle im Vergleich zur Gesamtkonzentration der Fluorophore, lässt sich ein entsprechender Ausdruck aufstellen, in dem sich die Gesamtabklingzeit additiv aus den reziproken Geschwindigkeitskonstanten k der Teilprozesse zusammensetzt:

$$\frac{1}{\tau} = k = k_f + k_{IC} + k_{ISC}$$

Wie ebenfalls Abbildung 20 rechts zu entnehmen, kann der Rückgang in den S_0 Grundzustand auch strahlungslos erfolgen. Die Zahl der emittierten Photonen ist somit in der Regel kleiner als die der absorbierten. Ein Maß für die Fluoreszenzstärke eines Moleküls ist somit die Quantenausbeute, also das Verhältnis eingestrahelter zu emittierter Photonen.

Quenching und Auslösung

Neben den internen Wechselwirkungen findet ein Energieaustausch auch mit benachbarten Molekülen statt. Hierunter fällt u.a. auch die Lösemittelrelaxation. Nach einem Franck-Condon Übergang befindet sich nicht nur das Molekül selber in einem Nichtgleichgewichtszustand, auch die umgebenen Lösemittelmoleküle befinden sich nicht im thermischen Gleichgewicht mit dem intermediären Zustand. Entsprechend der Schwingungsrelaxation findet darauf eine Umlagerung der Lösemittelmoleküle statt, die

dem angeregten Zustand Energie entzieht und das Emissionsspektrum zu höheren Wellenlängen verschiebt (Bathochrome Verschiebung).

Daneben treten auch weitere Energietransfermechanismen auf, wobei das ursprüngliche Fluorophor als Donor (D) die elektronische Anregung auf einen Akzeptor (A) überträgt. Dies wird auch als Fluoreszenzauslöschung oder Quenching bezeichnet:



Die bedeutendsten sind der Försterenergie transfer, eine direkte Dipolwechselwirkung über größere Distanzen und der direkte Elektronentransfer. Letzter findet nur auf sehr kurzen Längenskalen statt, wenn sich die Orbitale der beteiligten Moleküle überlappen.

H- und J-Aggregate

In gesättigten organischen Molekülen sind die Elektronen in festen Bindungen zwischen den Atomen lokalisiert. Wechselwirkungen mit Licht finden nur im UV Bereich statt. Konjugierte Systeme mit einem großen π -System zeigen dagegen eine Vielzahl interessanter optischer Eigenschaften im sichtbaren Bereich. Durch funktionelle Gruppen, die die Mesomerie des Systems beeinflussen, lassen sich die optischen Eigenschaften variieren (Auxochrome). Bathochrome Gruppen verursachen dabei eine Rot-Verschiebung, hypsochrome Gruppen verursachen einen gegenteiligen Effekt.

Organische Festkörper können eine kristalline Struktur aufweisen, in den meisten Fällen sind sie aber amorph und fallen in den Bereich der weichen Festkörper. Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen beruhen auf vergleichsweise schwachen Van-der-Waals Kräften, die elektronischen Zustände sind somit stark bei den konstituierenden Molekülen lokalisiert und die optischen Eigenschaften entsprechen im Wesentlichen denen der einzelnen Verbindungen.

Im Gegensatz dazu stehen die J- oder Scheibe-Aggregate. Sie wurden unabhängig voneinander zwischen 1936 und 1937 von E. Jelley und G. Scheibe entdeckt (133)(134).

J-Aggregate zeichnen sich durch eine im Gegensatz zum Monomer scharfe und rot-verschobene Absorptionsbande mit einem hohen Absorptionskoeffizienten aus. Auch die dazugehörige Emission kennzeichnet sich durch eine geringe spektrale Halbwertsbreite und einer nur kleinen Stoke-Verschiebung. Zurückgeführt wird dieses Verhalten auf die Bildung einer supramolekularen Struktur. Im Gegensatz dazu zeigen H-Aggregate einen

hypsochromen Effekt. Die schmalbandige Absorption beruht auf kohärent gekoppelte Übergangsdipolmomente die sich über größere Moleküldomänen verteilt. Die Lage und Intensität der J-Banden hängt von Lösemittleigenschaften, Konzentrationen und zugesetzten Additiven ab. Vornehmlich bilden sich derartige Supramoleküle in Lösungen und an Grenzflächen. Die Strukturen verschiedener Systeme unterscheiden sich stark und sind häufig nicht vollständig aufgeklärt. Beim klassischen Vertreter dem Pseudoisocyanin (PIC), das ursprünglich von Scheibe und Jelley untersucht wurde, bilden sich Stäbchenartige Strukturen. Die Anregung des J-Bandes erfolgt hier parallel zur Längsachse des Aggregats.

Auch in kristallinen Festkörpern können sich derartige Aggregate ausbilden. Eine Reihe von Stearyl substituierter Cyanin Farbstoffe bilden Schichten, die an den Aufbau einer Ziegelsteinmauer erinnern(135).

J-Aggregate sind ein aussichtsreicher Kandidat als „Light-Harvesting Antenna“ in organischen Photovoltaik Anwendungen.

2.3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl.: **Differential Scanning Calorimetry, DSC**) kann das thermisch-dynamische Verhalten von Verbindungen untersucht und analysiert werden. Bei der Differenzkalorimetrie wird die spezifische Wärme eines Systems/einer Verbindung in Abhängigkeit der Temperatur gemessen (136).

Hierzu werden ein verschlossener Tiegel mit wenigen Milligramm der zu untersuchenden Probe sowie ein leerer Tiegel als Referenz der DSC-Apparatur beigesetzt und durchlaufen ein definiertes Temperaturprogramm. Der Probenraum wird während der Durchführung mit einem Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, geflutet, um so mögliche oxidative Reaktionen zu unterbinden. Die Temperaturveränderungen in Form von Ab- oder Zufuhr von thermischer Energie, welche die Probe erfährt, beispielsweise durch Schmelzen, werden aufgezeichnet. Aus diesem Grund eignet sich die DSC gut zur Bestimmung von Schmelzpunkten, welche für die Herstellung von Nanoröhrchen mit Hilfe des Templat-Benetzungs-Verfahrens aus Schmelze unabdingbar sind.

3 Template

3.1 Kommerziell erhältliche Template

Die Ergebnisse des unter 2.2.2 beschriebenen Templat-Benetzungs-Verfahrens sind stark von der Qualität der verwendeten Formen (Template) abhängig. Diese Template mit makro- oder mikroporösen Strukturen können aus unterschiedlichen Materialien wie beispielsweise Aluminiumoxid oder Silicium bestehen. Die Parameter dieser Strukturen sind über weite Bereiche einstellbar.

Template wie Diblock Copolymere, Track Etched Polymere und besonders nanoporöse Aluminiumoxidmembranen (AAO) sowie mesoporöse Siliciummembranen sind für die Nanoröhrchen/-faser-Herstellung anwendbar und hervorragend geeignet. Während Track Etched Membranen nur bis circa 40°C verwendbar sind, zeichnen sich die AAO durch hohe Beständigkeit gegenüber unterschiedlichsten organischen Lösungsmitteln sowie hohen Temperaturen aus. Zudem können sie mit einer hohen Porendichte sowie Uniformität bezüglich dieser Poren kostengünstig hergestellt werden.

Bei der Verwendung von Elektrolyten aus dem basischen oder sauren Milieu hingegen kann die anodische Oxidation genutzt werden, um eine auf Aluminium gebildete Aluminiumoxidschicht zu strukturieren, so dass sich nanoporöses Material ausbildet. Durch Wahl der richtigen Bedingungen kann diese Schicht hochgeordnete, uniforme und hexagonal angeordnete Poren ausbilden, welche als Templat für die Herstellung von Nanomaterialien genutzt werden können.

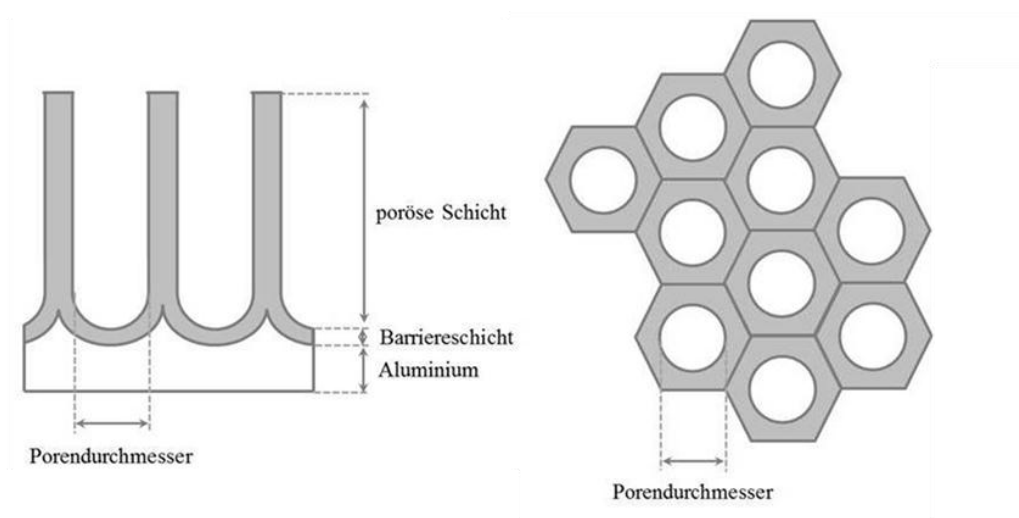


Abbildung 21: Schema einer nanoporösen Aluminiumoxid-Schicht

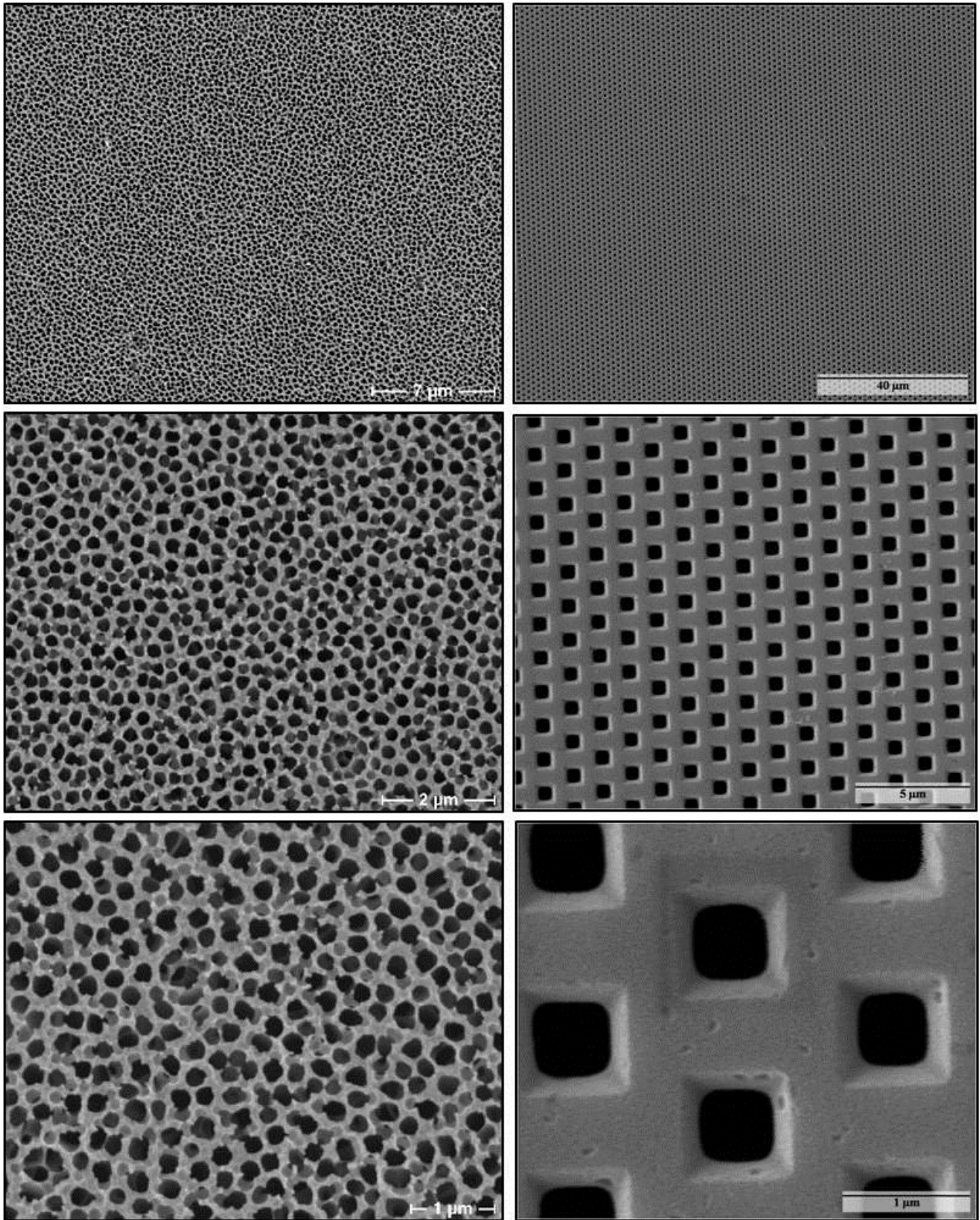


Abbildung 22: REM-Aufnahmen von Aluminiumoxid-Membranen (links) und Silicium-Membranen (rechts)

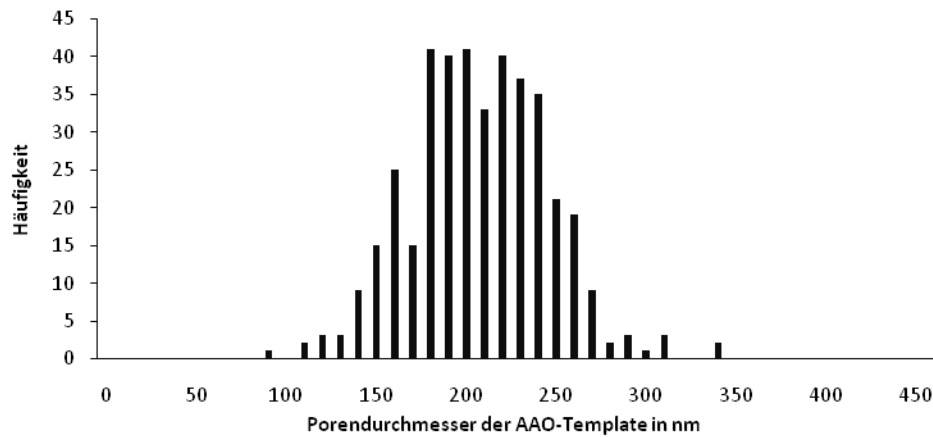


Abbildung 23: Histogramm über die Porendurchmesser einer Aluminiumoxid-Membran

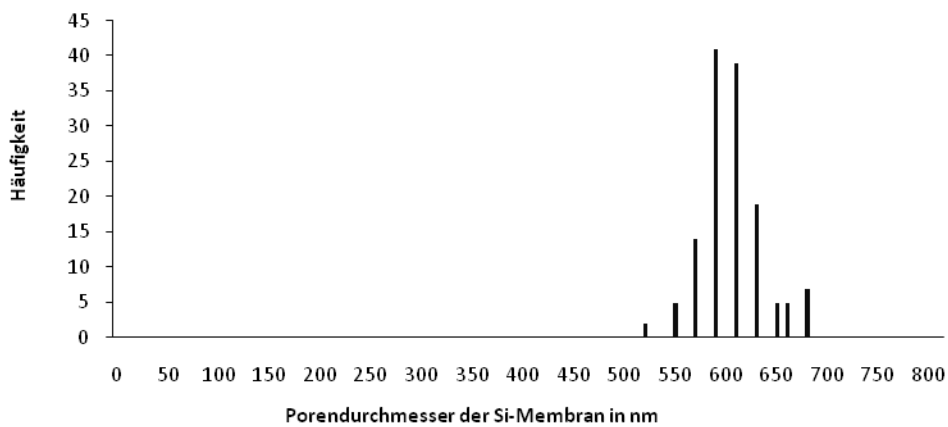


Abbildung 24: Histogramm über die Porengrößen eines Silicium-Templates

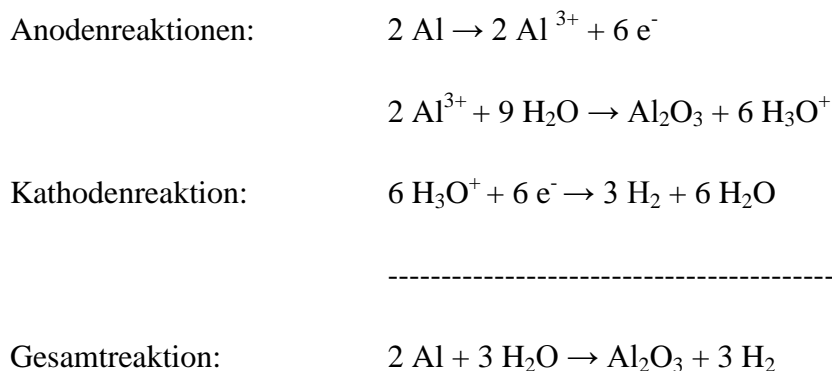
Abbildung 22 zeigt die kommerziell erhältlichen Template, die zur Verfügung standen: Links Aluminiumoxidmembranen (Anodisc 13) der Firma Whatman und rechts Silicium-Template der Firma Smart Membranes. Der größte Unterschied dieser Template ist augenscheinlich und wird durch die Histogramme in Abbildung 23 und Abbildung 24 unterstrichen. Während die Aluminiumoxidmembranen Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von circa 210 nm aufweisen, sind die Siliciummembranen eher makroporös (Porendurchmesser: ~ 630nm). Neben der Varianz der Porengröße fällt auch die unterschiedliche Ordnung und Porosität der Membranen auf. Im Vergleich zu den AAO sind die Siliciummembranen geordneter und uniformer.

Das makroporöse Silicium kann beispielsweise mit Hilfe von Lithographie oder auch durch elektrochemisches Ätzen (unter Verwendung von Flusssäure) hergestellt werden. Die Aluminiumoxidmembranen eignen sich aufgrund ihres deutlich günstigeren Preises (weniger als ein Zehntel, verglichen mit den Siliciummembranen bei gleicher Größe) für die Massenproduktion von Nanoröhrchen und -fasern.

3.2 Herstellungsprozesse

Ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von nanoporösem Aluminiumoxid (60)(137)(138)(139)(140)(141) ist der simultane Aufbau und die Auflösung der Oxidschicht auf einer metallischen Aluminiumelektrode (142). Durch die Auswahl und die Anpassung der Reaktionsbedingungen (143) (Temperatur, Spannung, eingesetzter Elektrolyt sowie Versuchs-/Durchführungsdauer) kann die Struktur/Bildung der Aluminiumoxidphase gesteuert werden.

Die Ausbildung des Aluminiumoxides geschieht durch die anodische Oxidation: Hierbei entstehen an der Aluminium-Anode Al^{3+} -Kationen, an der Kathode (beispielsweise aus Blei) hingegen Wasserstoff:



Die Herstellung von Aluminiumoxid unterteilt sich in vier Phasen, die in Abbildung 25 verdeutlicht sind. Hier wird die Stromdichte in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt und die einzelnen Phasen den bestimmten Stadien zugeordnet.

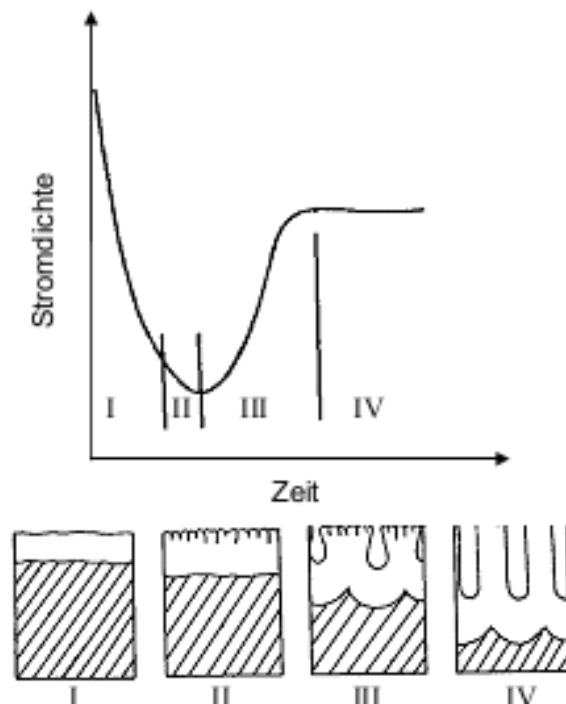


Abbildung 25: Verlauf der Stromdichten bei der Herstellung von nanoporösem Aluminiumoxid (142)(143)

So entsteht zu Beginn der anodischen Oxidation eine sehr kompakte Barrierschicht und die Stromdichte fällt stark ab (Phase I).

In Phase II bilden sich Risse und Defekte in der Oxidoberfläche, da die Auflösung des Oxides beginnt. In diesen Rissen und Hohlstellen herrscht ein erhöhtes elektrisches Feld. Dies hat zur Folge, dass sowohl der Strom als auch die Auflösung des Oxides ansteigen. Als Folge daraus entstehen aus den Rissen Poren (Phase III).

Da in Phase IV nicht alle Poren erhalten werden, einige *sterben* ab, kommt es zu einer kurzfristigen latenten Absenkung des Stromflusses. Sobald eine stabile Porendichte erreicht wurde, pendelt sich auch die Stromdichte auf einen konstanten Wert ein.

Die Entstehung des nanoporösen Aluminiumoxides ist von vielen Faktoren wie Temperatur, Zeit, Spannung und des eingesetzten Elektrolyten (Art und Konzentration) abhängig. Für den genauen Einfluss dieser Parameter sowie für die ausführliche Unterscheidung zwischen harter (niedrige Temperatur → dicke und feste kompakte Al_2O_3 -Schichten) und sanfter (Temperaturen zwischen 60 und 80 °C → dünnes und weiches Aluminiumoxid) Anodisierung sei auf die Bachelorarbeit von Nina Buller (142) sowie die Literatur (137) verwiesen.

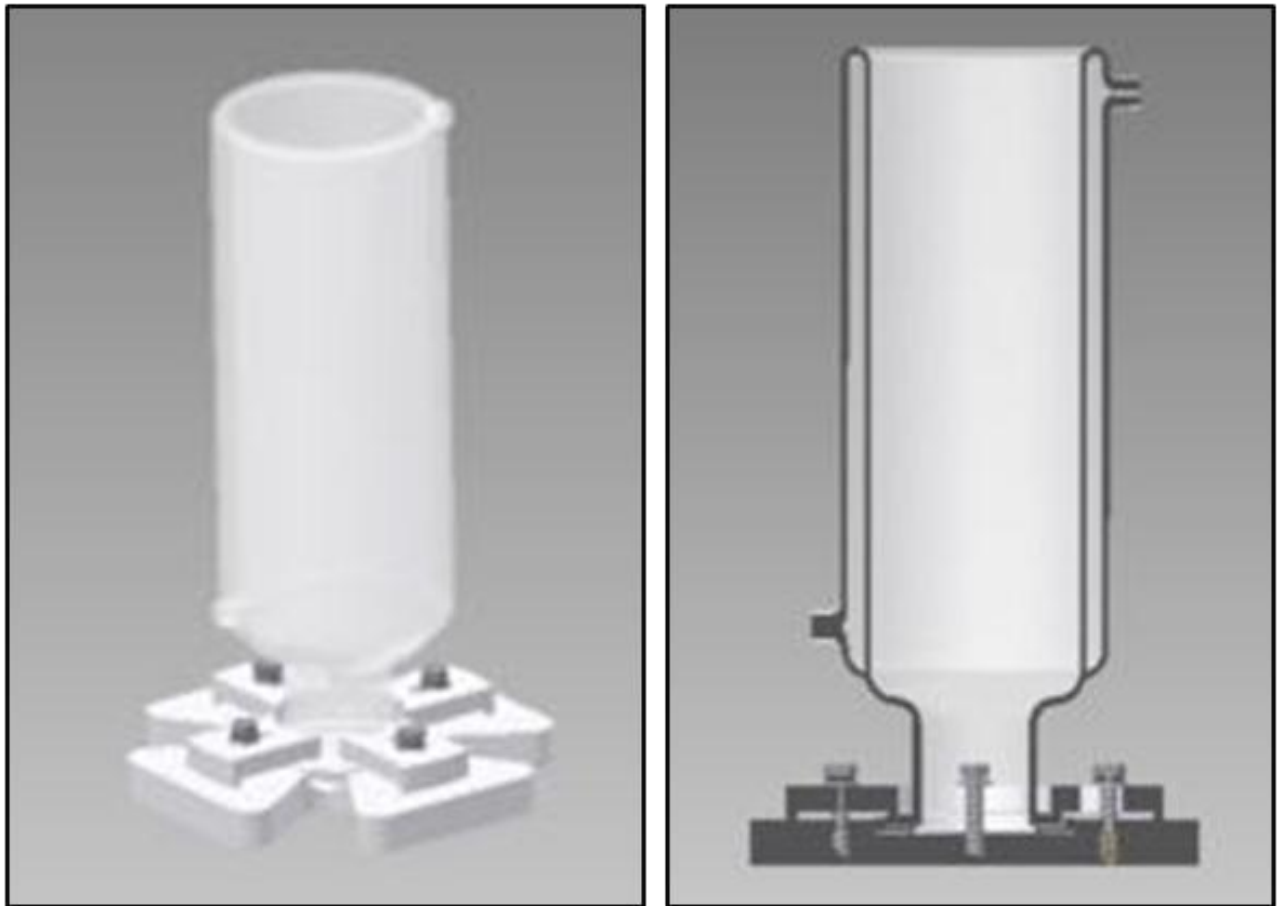


Abbildung 26: Skizze der Oxidationskammer zur Herstellung von Aluminiumoxid-Membranen

Bei der Herstellung der Aluminiumoxidmembranen mit Hilfe der anodischen Oxidation wird Aluminiumfolie mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99% (Firma Goodfellow, Dicke: 0,1 mm, gegläht) als Substrat verwendet. Das Aluminium-Substrat wird auf 7,5 cm * 7,5 cm zugeschnitten und vor dem Einsetzen in den Fuß der Oxidationskammer in heißer Chromsäure und Phosphorsäure gereinigt (und somit die natürliche Passivierungsschicht entfernt), und sowohl mit destilliertem Wasser als auch mit Aceton gespült. Die Aluminiumfolie ist nicht nur das Substrat sondern auch die Anode. Als Gegenelektrode wird sowohl bei den Anodisierungsschritten als auch bei der vorgeschalteten Elektropolierung eine Kathode aus Blei verwendet. Durch das Elektropolieren wird die Oberfläche des Aluminiums geglättet. Als Elektrolyt wird eine Mischung aus Phosphorsäure (1100 ml) und Schwefelsäure (700 ml), die auf 70 bis 80 °C erwärmt wird, verwendet. Die Elektropolierung dauert lediglich eine Minute und wird bei einer Spannung von 15 V durchgeführt. Vor dem ersten Schritt der anodischen Oxidation

wird das Substrat erneut in einer Mischung aus heißer Chrom- und Phosphorsäure gereinigt und mit Wasser und Aceton gespült.

Der gesamte Prozess erfolgt in der Oxidationskammer, die in Abbildung 26 dargestellt ist. Diese Synthesekammer wurde mit der Hilfe von Dipl. Ing. Nustedt entwickelt und in den Werkstätten der Universität Oldenburg hergestellt.

Für diesen ersten Schritt der Anodisierung wird wie bei der Elektropolarisation eine Spannung von 15 V angelegt. Die Elektroden sind die gleichen wie zuvor: Die Anode, die vorbehandelte Aluminiumfolie, befindet sich im Fuß der Kammer und die Blei-Kathode wird oben in den Probenraum eingehängt. Durch den Kühlmantel der Oxidationskammer kann mit Hilfe eines durch einen Kryostaten/Thermostaten geführten Kühlmittels der Elektrolyt auf ein bis zwei Grad Celsius abgekühlt werden. Es folgen Spülungen mit Wasser und Aceton sowie die Entfernung des zuvor gebildeten ungeordneten Oxides durch ein erneutes 30-minütiges Bad in heißer Chromsäure. Das Aluminium ist nun vorstrukturiert und im zweiten Anodisierungsschritt kann nun das geordnete Aluminiumoxid ausgebildet werden. Die Bedingungen für den zweiten Durchgang der anodischen Oxidation entsprechen denen des ersten Schrittes, lediglich die Dauer erhöht sich auf 21 Stunden. Auch dieser Prozessschritt wird durch Spülen mit destilliertem Wasser und Aceton abgeschlossen.

Als Elektrolyt wurden zum einen Chromsäure und zum anderen Schwefelsäure in unterschiedlichen Konzentrationen eingesetzt. Auch die Spannungen, Temperaturen und Anodisierzeiten wurden variiert. Zwei der anschaulichsten Ergebnisse sind in Abbildung 27 gezeigt: Oben eine Draufsicht und in der unteren eine REM-Aufnahme eines Schliffs. Um die Auflösung zu verbessern, wurden die Aluminiumoxidschichten mit 15 nm dicken Goldschichten bedampft. Für nähere und vollständige Ausführungen der Ergebnisse sei an dieser Stelle auf die Literatur, im speziellen auf die von mir betreute Bachelorarbeit von Nina Buller (142) verwiesen.

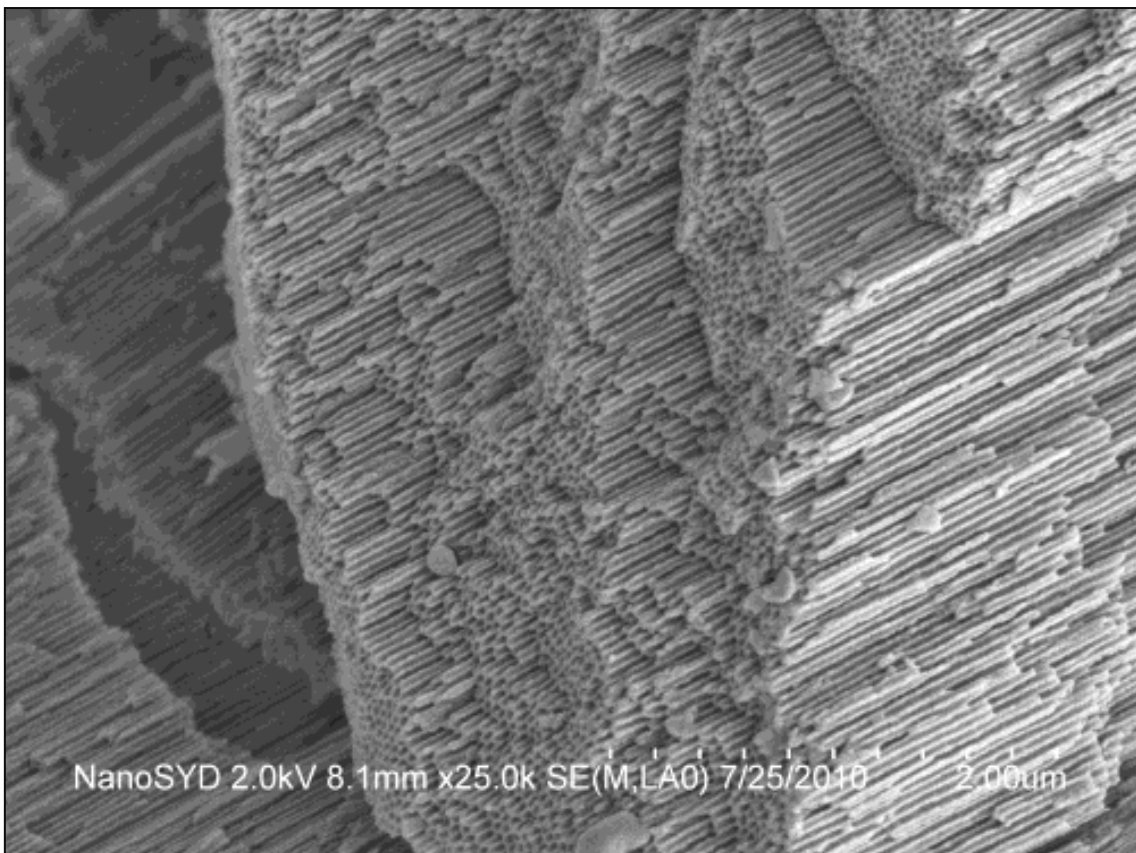
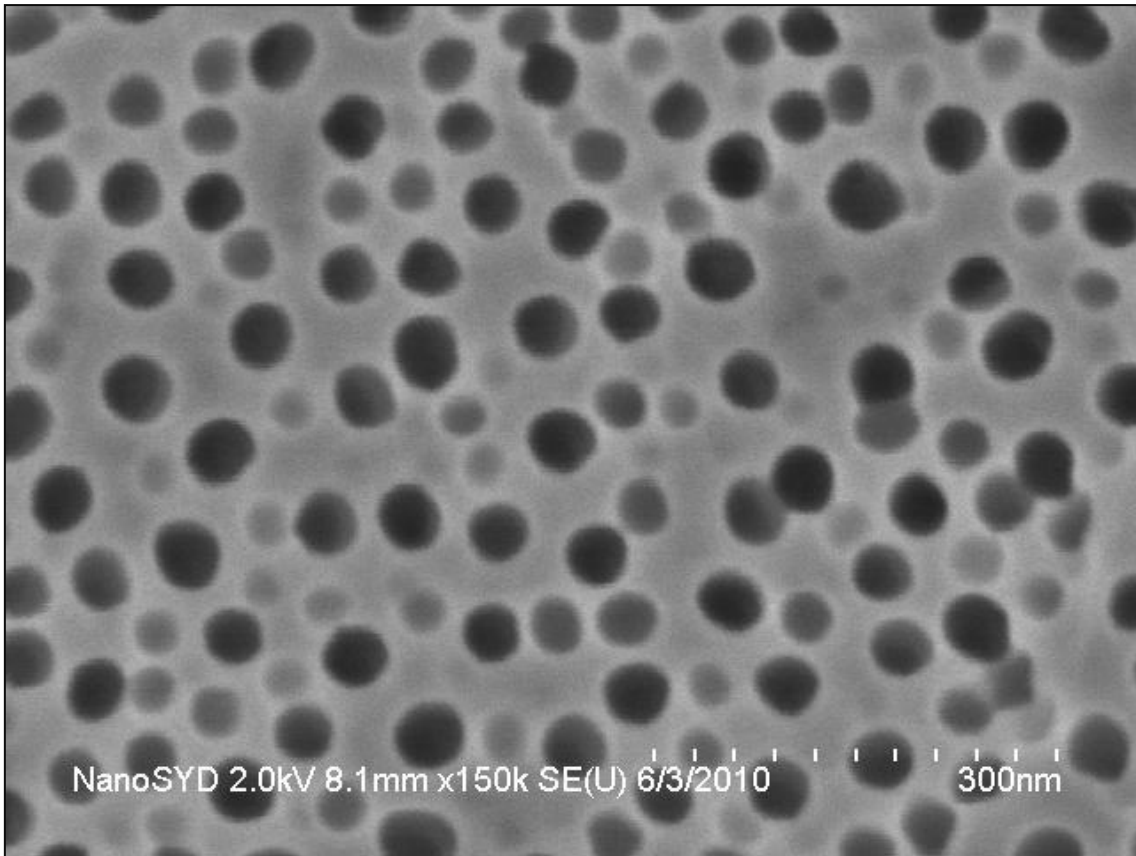


Abbildung 27: REM-Aufnahmen von Aluminiumoxid-Membranen, hergestellt durch anodische Oxidation (142)

Die Porenstruktur und -größe kann in Abhängigkeit von Spannung, Zeit, Beschaffenheit des Elektrolyten als auch von der Temperatur variiert werden. Allerdings zeigen zum jetzigen Zeitpunkt die kommerziell erhältlichen Template noch eine deutlich höhere Ordnung. Die Möglichkeiten zur maßgeschneiderten Synthese von oxidischen Membranen sind in Hinblick auf mögliche Spezialanwendungen, wie das Aufbringen auf flexible oder bimetallische Substrate, von großer perspektivischer Bedeutung.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen wird in Anbetracht des Zeit- und Kostenaufwands, welcher mit der Herstellung und der notwendigen Optimierung des Präparationsprozess verbunden ist, auf Template von Drittanbietern zurückgegriffen.

4 Herstellung und Charakterisierung organischer Nanoröhrchen

4.1 17*H*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (Tbf) – Nanoröhrchen

Die Herstellung der 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen war bereits Gegenstand der vorangegangenen Diplomarbeit (115). Die Herstellung dieser Nanoröhrchen wurde im Rahmen dieser Arbeit weiter optimiert und es wurden zwei weitere Derivate dieser Verbindungsklasse als Edukt (siehe 4.2 und 4.3) eingeführt und etabliert. Die Nanoröhrchen dieser neuen Derivate werden im Folgenden aufgeführt und mit den etablierten Tbf-Derivat Produkten verglichen. Zur besseren Übersicht und Verständlichkeit werden an dieser Stelle zunächst auch die Herstellung, Aufarbeitung und Analysen dieser 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen erläutert.

4.1.1 Edukt: Tbf

Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (Tbf) findet Anwendung als Schutzgruppe bei der Synthese von Proteinen, Peptiden und Oligonucleotiden und zeichnet sich durch seine Affinität zu Aktivkohle aus. Zudem wird es in der Herstellung des Antibiotikums Ciprofloxacin verwendet. Das Grundgerüst dieser Verbindung wurde im Jahre 1992 von Ramage et al.(144) hergestellt. Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus und seine Mitarbeiter erkannten das Potential dieses Verbindungstypus für die Organometallchemie und entwickelten 2006 zum ersten Mal Tbf-stabilisierte Lithium- und Titan-Komplexe (109)(145).

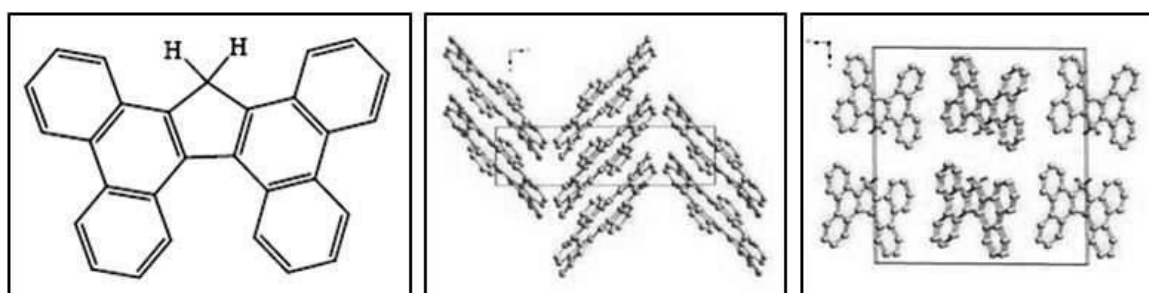


Abbildung 28: Strukturformel und Kristallstruktur des Tbf (109)(145)

Zusätzlich weist das Tbf eine hohe Kristallisationsfähigkeit auf, was die Verwendung von Tbf als Wandmaterial organischer Nanoröhrchen interessant macht.

Das eingesetzte Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren wurde von Okko Frey und Dr. Kai Schröder, Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. Beckhaus, Universität Oldenburg, synthetisiert.

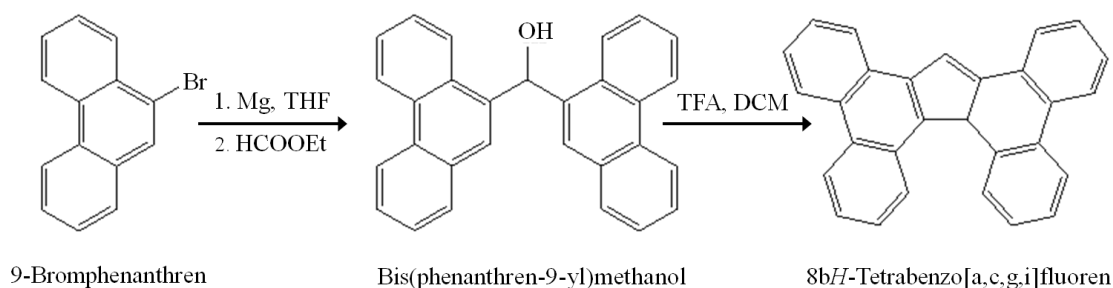


Abbildung 29: Reaktionsgleichung der 8bH-Tbf-Synthese (109)(145)

Die Synthese des Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens erfolgte nach Schröder et al. (145).

Hierzu wird 9-Bromphenanthren in Tetrahydrofuran (THF) gelöst, wobei durch Umsetzung mit Magnesium eine Grignard-Verbindung entsteht, welche in-situ mit Ameisensäureethylester weiterreagiert. Das Quenchen des Zwischenprodukts mit einmolarer Salzsäure führt zu Bis(phenanthren-9-yl)methanol (siehe Abbildung 29). Durch Reaktion mit Trifluoressigsäure (TFA) in Dichlormethan schließt sich der Pentaring, da Wasser abgespalten und der Ringschluss durch die Elektrocyclisierung erreicht wird.

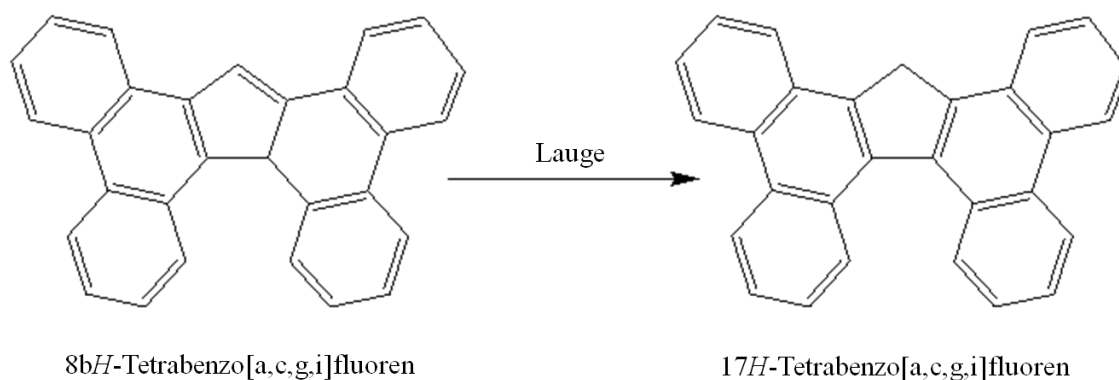


Abbildung 30: Isomerisierung von 8bH-Tbf zu 17H-Tbf (109)(145)

Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorene haben zwei Isomerisierungsmöglichkeiten, zum Einen das 8bH-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren, welches das kinetische Produkt darstellt und zum Anderen 17H-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren, das thermodynamisch stabil ist. Der

Unterschied dieser beiden Isomere liegt in der Position eines sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatoms.

Das 8b*H*-Tbf kann irreversibel durch baseninduzierten sigmatropen 1,3-Protonenshift in das 17*H*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren, beispielsweise durch Hilfe einer Thermolyse, überführt werden.

An dieser Stelle sei für nähere Informationen, die das Tbf und dessen Synthese betreffen, auf Veröffentlichungen des Arbeitskreises Beckhaus, Universität Oldenburg, verwiesen (145)(109).

4.1.2 Herstellung der Tbf-Nanoröhrchen

Die Synthese von 17*H*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen erfolgt durch Templat-Benetzung nach Steinhart (60).

Das Edukt, das in der fertigen Nanoröhre das Wandmaterial bildet, kann hierbei sowohl als Feststoff oder auch in Lösung vorliegen. Zunächst soll die Herstellung von 17*H*-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren(Tbf)-Nanoröhrchen aus pulverförmigen Feststoffen beschrieben werden.

Als strukturgebendes Templat wurden Aluminiumoxid-Durchflussmembranen(AAO) (siehe Kapitel 3) der Firma Whatman mit nominellen Porendurchmessern von 100 nm und 200 nm verwendet, wobei die tatsächlich gemessenen Porendurchmesser deutlich größer sind als von der Herstellerfirma angegebenen.

Auf die Oberfläche der Template wird das 17*H*-Tbf als Pulver gegeben und gleichmäßig verteilt.

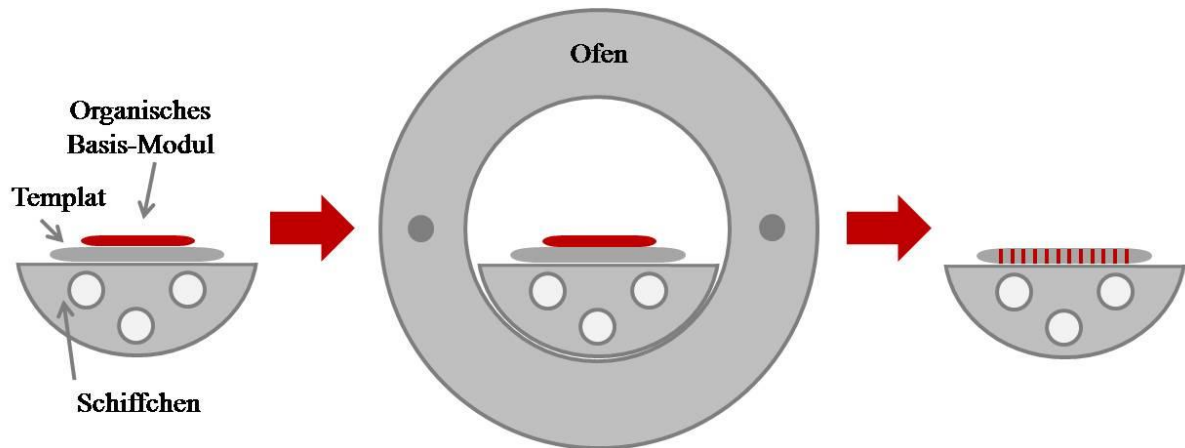


Abbildung 31: Schema der Nanoröhrchen-Synthese

Abbildung 32 und Abbildung 33 zeigen Fotos bzw. eine schematische Darstellung des bei der Herstellung von Nanoröhrchen eingesetzten Ofens bzw. Schiffchens.

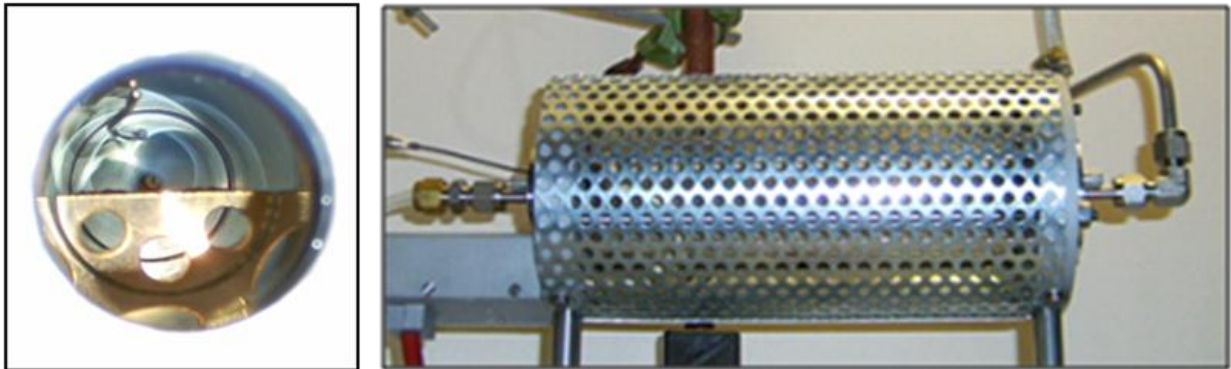


Abbildung 32: Fotos des verwendeten Ofens (115)

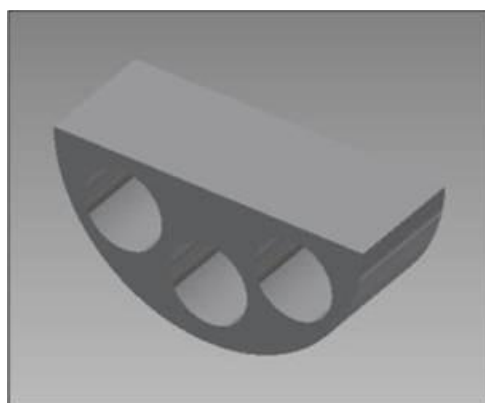


Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Ofenschiffchens (115)

Das Templat mit Edukt-Pulver wird auf einem Edelstahlschiffchen in den Röhrchenofen gegeben, wo es einen exakt definierten Heiz-, Temper- und Abkühlzyklus durchläuft. Für

die Herstellung von Nanoröhren aus 17-*H*-Tbf als Wandmaterial wurden sowohl verschiedene Temperaturen im Bereich von 277 bis 284°C als auch unterschiedlichste Temperzeiten (10 min bis 24 h) geprüft. Um die Bestimmung der idealen Schmelztemperatur für den Nanoröhrchenbildungsprozess zu vereinfachen, wurde das Edukt Tbf einer dynamischen Differenzkalorimetrie(DSC)-Untersuchung unterzogen. Das Ergebnis der DSC (siehe Abbildung 34) grenzt den Temperaturbereich ein, in welchem die passenden Parameter gesucht wurden. Das erste, exotherme Signal liegt bei knapp über 200°C und markiert die Umlagerung des 8b*H*-Tbfs zum 17*H*-Tbf. Ein endothermes Signal ist zwischen 275 und 285°C zu finden und beschreibt den Phasenübergang zur Schmelze. Aufgrund dieser Umlagerung bei circa 200°C werden auch bei Einsatz von 8b*H*-Tbf 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen erhalten. Die DSC-Untersuchungen wurden erstmalig im Rahmen dieser vorliegenden Arbeit durchgeführt und bestätigen den in der bereits vorangegangenen Diplomarbeit gewählten Temperaturbereich.

Aus mehrfachen Durchführungen und statistischen Auswertungen der verschiedenen Temperatur- und Zyklusparameter, ergaben sich die folgenden optimalen Bedingungen, die die besten Ergebnisse lieferten:

Tabelle 6: Bedingungen für die 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen-Herstellung (115)

Temperatur /°C	Zeitspanne /min	Prozess
20– 280/282	14	Heizprozess
280/282	30	Tempern
280/282 – 20	270	Abkühlprozess

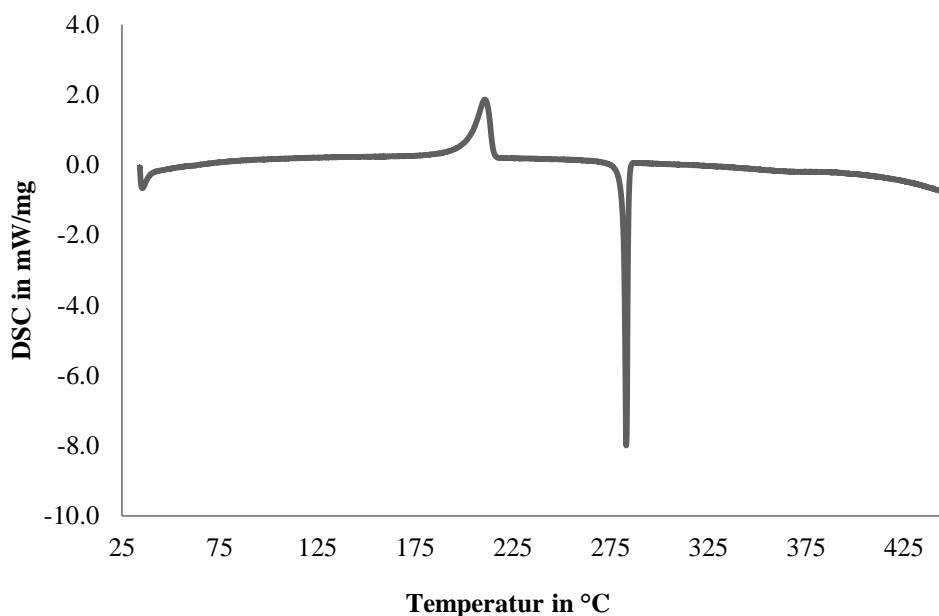


Abbildung 34: Graph der DSC von Tbf, Starttemperatur: 33,5°C, Endtemperatur: 397,7 °C, Rampe: 10°C/min

Durch Aufheizen des Eduktes bis knapp unter den Schmelzpunkt der betroffenen Verbindung verflüssigt sich diese und bildet einen mesoskopischen Film an den Porenwänden des Templats. Während des Abkühlprozesses kristallisiert dieser Film aus und bildet somit die Röhren-Wand. Für die Herstellung der Tetrabenzofluoren-Nanoröhren ist es unerheblich, ob als Edukt das 8b*H*-Tbf oder das umgelagerte 17*H*-Tbf eingesetzt wird, da auf Grund des Heizens und Temprens das 8b*H*-Tbf eine Thermolyse und eine damit verbundene Umlagerung durchläuft. Es entstehen also grundsätzlich 17*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhren.

Neben der Herstellung von 17*H*-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhren aus Schmelze/Feststoff ist auch die Röhren-Herstellung aus Lösung möglich, auch hierin liegt eine Neuerung verglichen mit den Experimenten für die Diplomarbeit (115). Die ersten Versuche der Nanoröhren-Präparation wurden im Rahmen dieser Arbeit getätigt und in Zusammenarbeit mit Rebecca Horeis weiter ausgeführt (146). Hierfür wird das 17*H*-Tbf in Dichlormethan (DCM) gelöst und diese Lösung auf die Oberfläche des Templats getropft. Die Lösung läuft in die Poren der Aluminiumoxid-Membran und benetzt die Porenwände. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Durch Verdampfen des Lösungsmittels bleiben Nanoröhren-Wände aus 17*H*-Tbf zurück. Das Abdampfen des Dichlormethans (Siedetemperatur: 39,8°C) kann an Luft bei Raumtemperatur

erfolgen oder mit Hilfe einer Heizplatte (40°C), auf welche das benetzte Templat platziert wird, oder des Röhren-Ofens (max. Temperatur 42°C) beschleunigt werden.

Alternativ zu Dichlormethan wurden auch n-Hexan sowie Aceton eingesetzt. Für den Verdampfungsprozess wurde die eingesetzte Temperatur dem Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels angepasst.

Die Aufarbeitung der Nanoröhrchen für die Charakterisierung mit Hilfe des REM erfolgt analog der Vorgehensweise für die Vorgehensweise der Nanoröhrchen aus Schmelze. Auch in diesem Fall werden die REM-Träger zwecks Verbesserung der Qualität der REM-Aufnahmen mit einem dünnen Goldfilm (10-15 nm) überzogen.

Um weitere Informationen bezüglich der Struktur der 17H-Tbf-Nanoröhrchen zu erhalten, werden zusätzlich zu den REM- und FIB-Bildern auch Transmissions-elektronenmikroskop(TEM)-Messungen durchgeführt. Die Aufbereitung der befüllten Template wird hierfür variiert. Nach Durchlaufen des Heiz-/Abkühlprozesses werden mehrere dieser Template mit Hilfe von 1,5 molarer Natronlauge über Nacht aufgelöst. Um diesen Prozess zu verstärken wird die Probe für mehrere Minuten (je nach Bedarf 5-10 min) in einem Ultraschallbad prozessiert. Dies erhöht die Auflösungs geschwindigkeit, in dem zum einen die diffuse Grenzschicht an der großen Templatoberfläche gestört und somit der Stoffaustausch verbessert wird, zum anderen wird mechanisch die Struktur der angeätzten Membranen angegriffen. Die so erhaltene Suspension wird mit Hilfe einer Fritte, Wasserstrahlpumpe sowie Frisette-Filtern getrennt. Der Rückstand auf dem Filter wird in Ethanol aufgenommen und der Filter zusätzlich im Ultraschallbad (2 min) in Ethanol ausgewaschen. Die 17H-Tbf-Nanoröhrchen liegen somit im Alkohol suspensiert vor. Mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette werden Teile dieser Suspension auf TEM-Grids (Kohleformvar oder Lacey-Grids) aufgetropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (Ethanol) sind die Nanoröhrchen für die Charakterisierung im Transmissionselektronenmikroskop präpariert.

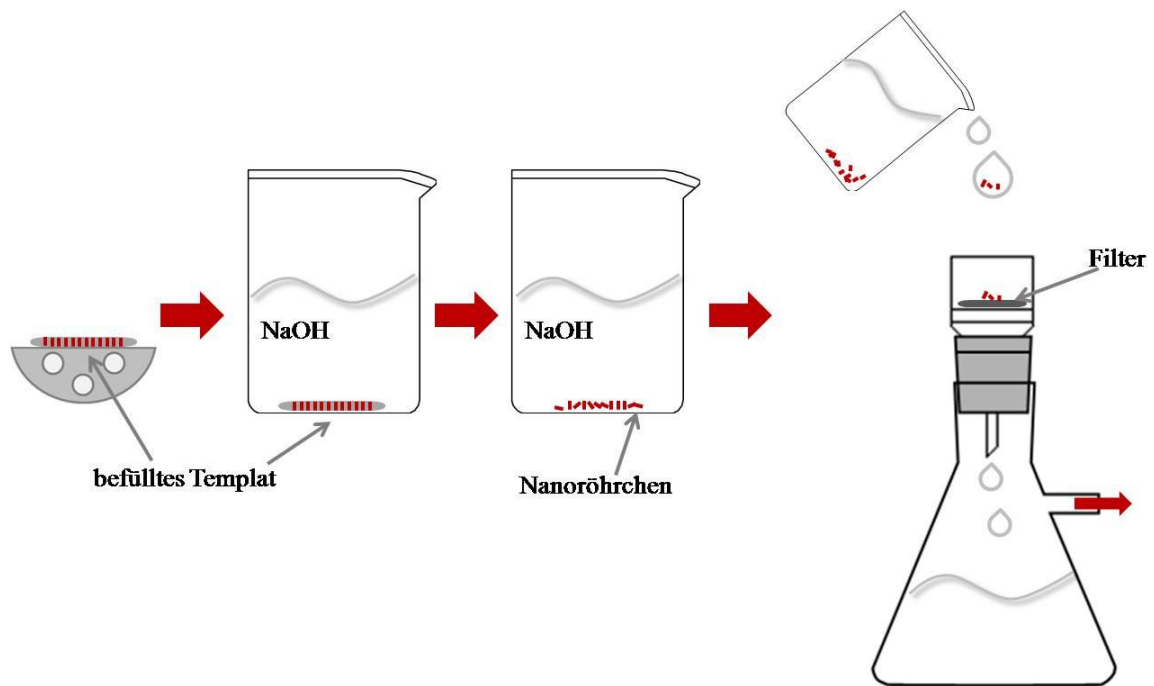


Abbildung 35: Nanoröhrchen-Aufbereitung für die Charakterisierung via TEM

4.1.3 Charakterisierung der Tbf-Nanoröhrchen

Um den Erfolg der Nanoröhrchen-Herstellung mit Hilfe des Templat-Benetzungverfahrens zu überprüfen, sind Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops (REM) oder des Focused Ion Beams (FIB) das Mittel der Wahl.

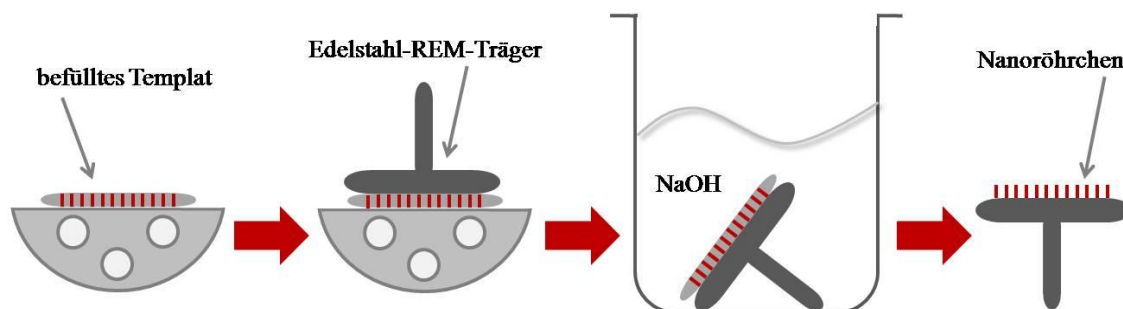


Abbildung 36: Nanoröhrchen-Aufbereitung für die Charakterisierung via REM und FIB

Hierzu müssen die mit 17H-Tbf gefüllten Aluminiumoxid-Membranen nach dem Heizvorgang mit Hilfe eines Skalpell und Sandpapier mit einer 1200er Körnung gereinigt werden. Nach dieser Aufarbeitung wird das Templat mit der gereinigten Oberfläche durch Silberleitlack oder Kohlenstoffklebepads auf einen Edelstahl-REM-Träger befestigt. Um die Aluminiumoxid-Membran zu entfernen und die eingeschlossenen Tbf-Nanoröhrchen freizulegen, wird der beklebte Träger für min. 24 bis 48h vorsichtig in 1,5 Molare Natronlauge gegeben. Nach dem Bad in der Lauge, werden die Träger entnommen und behutsam mit wenigen Tropfen destilliertem Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Diese Probenpräparation ist schematisch in Abbildung 36 dargestellt.

Um die Auflösung der REM-Aufnahmen zu verbessern, werden die Träger nach dem vollständigen Aufarbeitungszyklus mit Gold, Kohlenstoff oder Platin bedampft. In Abbildung 39 ist eine solche Goldschicht detailliert zu sehen: Dieser Film ist nicht vollständig geschlossen und weist viele Defekte auf, nichtsdestotrotz wird dadurch die Auflösung deutlich verbessert.

Die Ergebnisse dieses Nanoröhrchen-Bildungsprozesses und der anschließenden Aufarbeitung sind auf den REM-Aufnahmen zu sehen, die in den Abbildung 37 bis Abbildung 40 aufgeführt sind.

Abbildung 37 oben zeigt ein Bündel vieler 17H-Tbf-Nanoröhrchen. Aufgrund der Adhäsionskräfte der Nanostrukturen untereinander kommt es zur Bündelbildung. Die mittlere REM-Aufnahme weist eine höhere Auflösung auf, es sind die Öffnungen der Nanoröhrchen zu erkennen (und als solche zu deklarieren) sowie einige Reste der durch NaOH entfernten Al₂O₃-Template. In der unteren Aufnahme ist die Vergrößerung noch weiter gesteigert, hier werden Defekte deutlich, die durch die Abbildung der Fehler innerhalb des Templates entstehen. So sind Gabelungen der Nanoröhrchen sowie Unebenheiten auf den Röhrchenwänden zu erkennen. Teile dieser beobachteten Unebenheiten können durch eine unregelmäßige Gold-Beschichtung bedingt sein, allerdings nicht alle, da einige dieser „Fehler“ zu prägnant sind, um lediglich durch die Beschichtung entstanden zu sein.

Auf den beiden oberen REM-Aufnahmen von Abbildung 38 sind 17H-Tbf-Nanoröhrchen zu sehen, die nur partiell aus den Templaten ausgelöst wurden. Hierzu wurden die Template ebenfalls vorsichtig mit 1,5 molarer Natronlauge betropft, allerdings wurde dieser Ätzprozess bereits nach wenigen Minuten durch Spülung mit destilliertem Wasser gestoppt. Auf beiden Aufnahmen ist zu erkennen, dass nicht jede Pore des Templates ein Nanoröhrchen beinhaltet und auch in den Poren mit Nanoröhrchen ist zu sehen, dass nicht in jedem Fall das Nanoröhrchen eng mit der Porenwand verbunden ist. In einigen Fällen wird ein Abstand zwischen Nanoröhrchen- und Porenwand deutlich.

Die REM-Aufnahme links unten (Abbildung 38) zeigt einen Stapel mehrerer vollständig ausgelöster 17H-Tbf-Nanoröhrchen, auch hier sind Templat bedingte Unregelmäßigkeiten auf Röhrchenwänden zu erkennen. Die Abbildung rechts unten zeigt eine Anordnung von vier Nanoröhrchen, bei denen das Templat nur partiell entfernt wurde. Bei zwei dieser Nanostrukturen ist deutlich der Hohlkörpercharakter zu erkennen. Die andere Hälfte hingegen weist eine Füllung auf; bei dieser Füllung kann es sich um Rückstände (beispielsweise Al₂O₃ oder NaOH) der Aufarbeitung und begonnenen Separation der Nanoröhrchen handeln. Diese Rückstände sind auch in einigen 17H-Tbf-Nanoröhrchen der hochauflösenden REM-Aufnahmen zu sehen, allerdings wird auch hier der Röhrchen-/Hohlkörpercharakter mit Hilfe der Aufnahmen deutlich bewiesen.

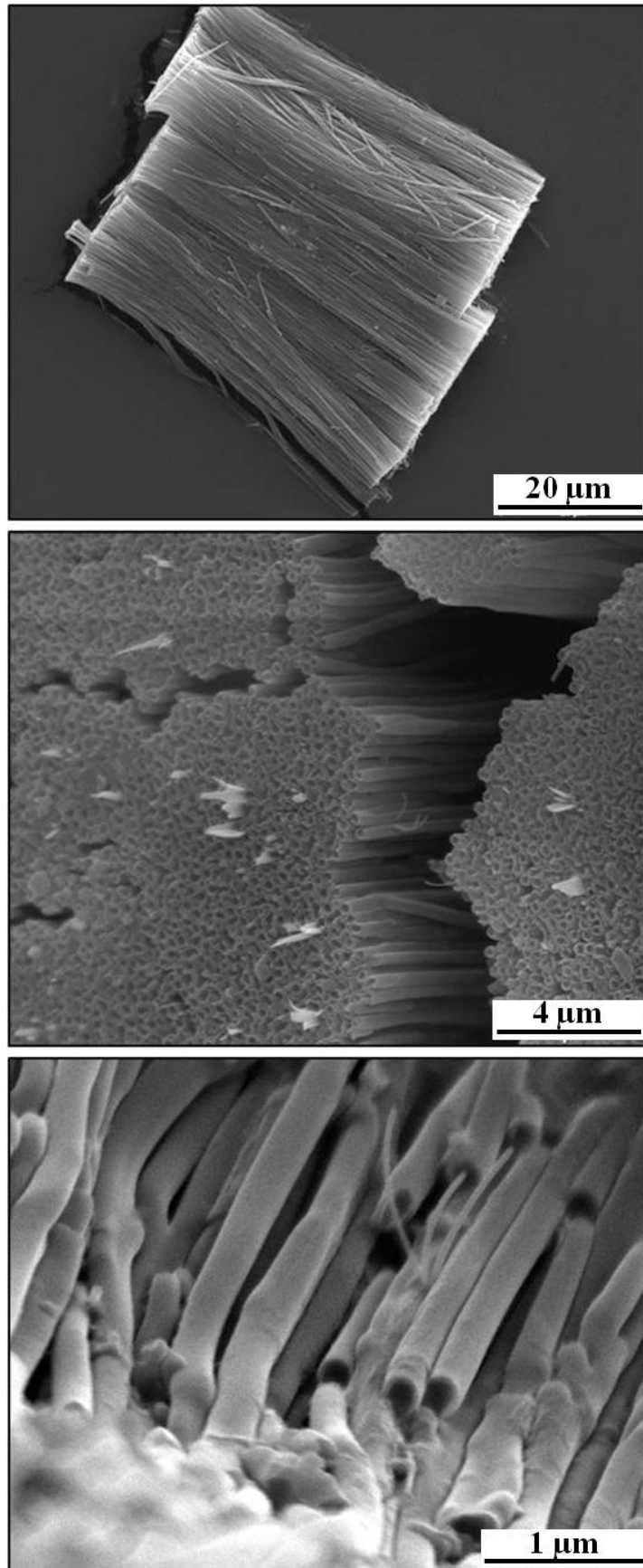


Abbildung 37: REM-Aufnahmen von 17H-Tbf-Nanoröhrchen; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperaturzeit: 30 min

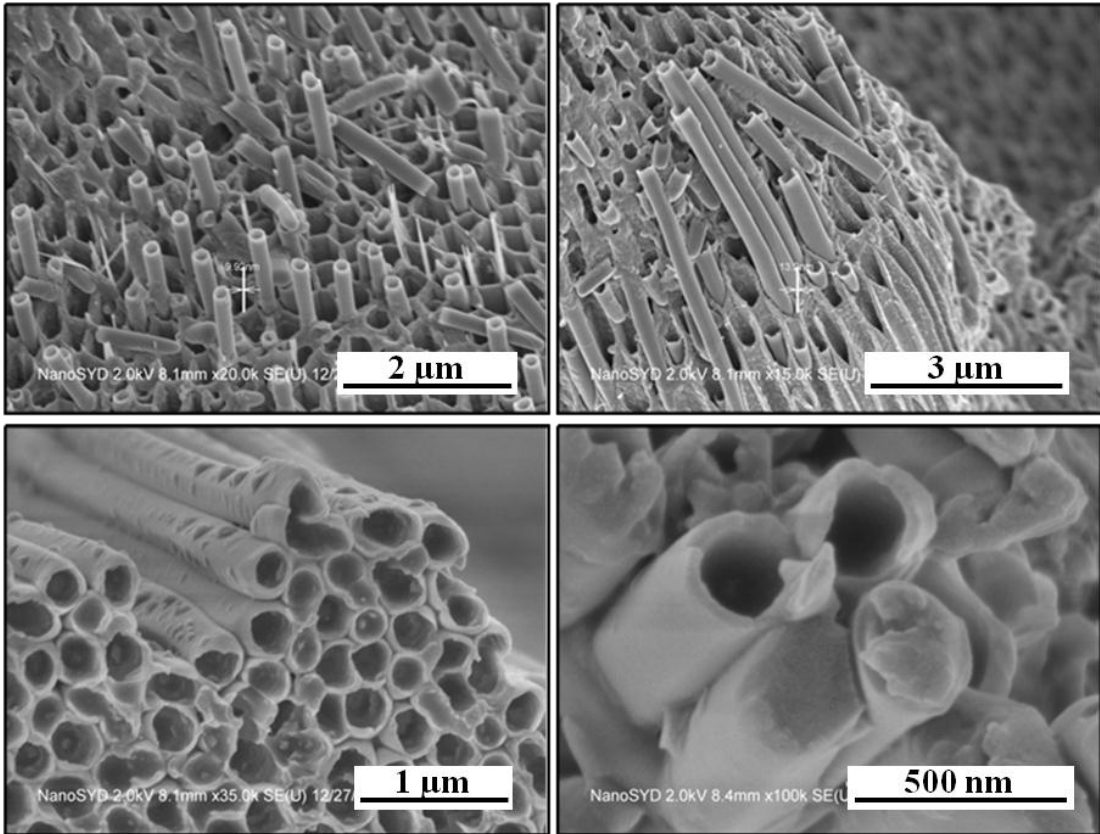


Abbildung 38: REM-Aufnahmen von Tbf-Nanoröhrchen, Au-Pd bedampft, NanoSYD (147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 280°C, Temperzeit: 30 min

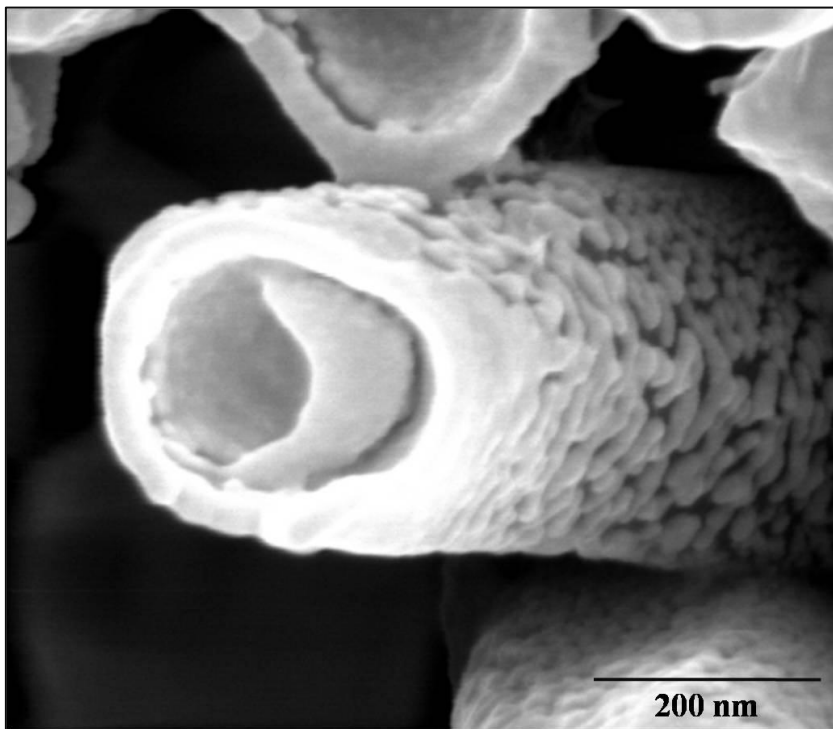
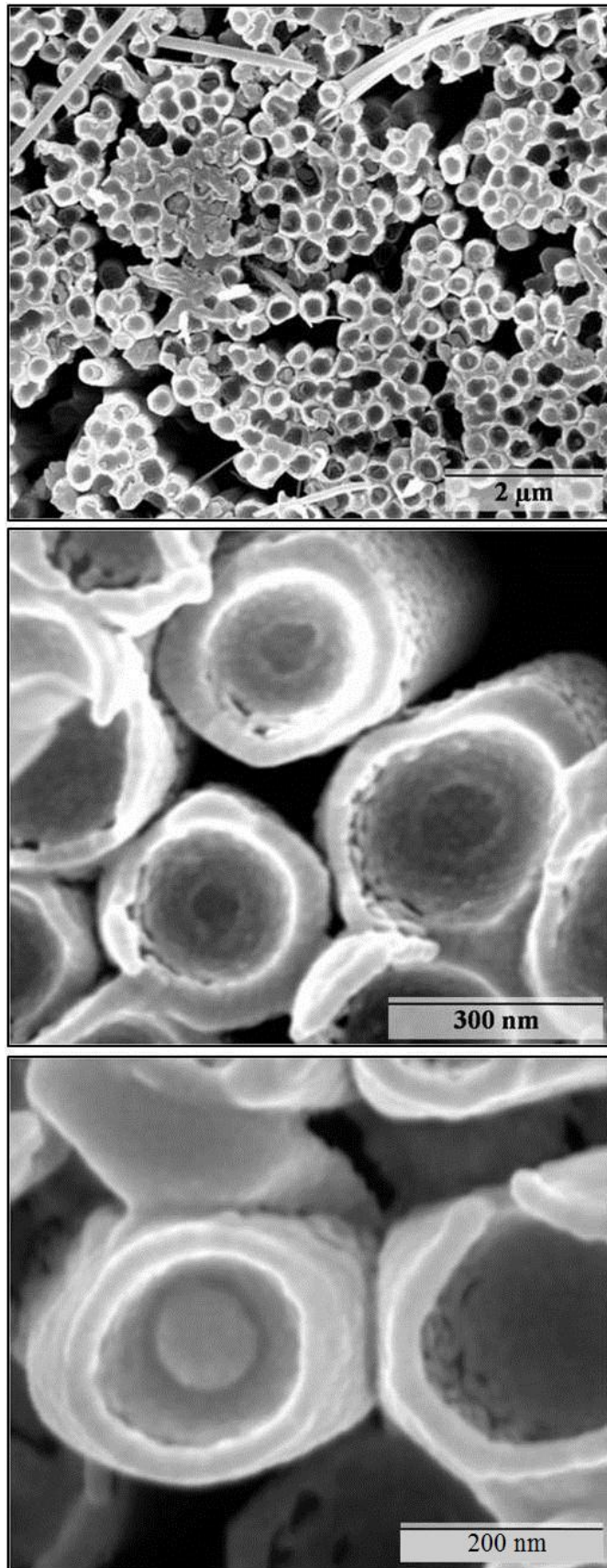


Abbildung 39: Hochauflösende REM-Aufnahme von einem Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperzeit: 30 min



**Abbildung 40: Hochauflösende REM-Aufnahmen von Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft;
Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C,
Temperzeit: 30 min**

Die mittlere Länge (Gleichung 15) der vermessenen Tbf-Nanoröhrchen sowie deren Standardabweichung (Gleichung 16) wurden mit Hilfe der nachfolgenden Formel berechnet:

$$Mi = \frac{\sum_1^n x}{n} \quad (15)$$

wobei Mi – Mittelwert (der Durchmesser, Längen, etc.)

n – Gesamtzahl der vermessenen Nanoröhrchen

x – Messwerte (Durchmesser, Längen, etc.).

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x - Mi)^2} \quad (16)$$

wobei s – Standardabweichung des Mittelwerts.

Die Gesamtzahl der vermessenen Nanoröhrchen liegt bei ungefähr 100, wichtig hierbei ist, dass nur solche Röhrchen für das Histogramm herangezogen wurden, welche vollständig ausgemessen werden konnten. Hierbei wurde auf unterschiedliche Aufnahmen und auch auf mehrere Präparationsschritte zurückgegriffen, die verwendeten Aufnahmen sind im Anhang zu finden.

In Abbildung 41 ist durch ein Histogramm die Längenverteilung der 17H-Tbf-Nanoröhrchen dargestellt; mit Hilfe dieses Histogramms und der Formel 10 kann ein Mittelwert für die Längen der 17H-Tbf-Nanoröhrchen berechnet werden. Der ermittelte Längenmittelwert beträgt 29,32 μm bei eingesetzten Templaten mit Porenlängen von maximal 60 μm . Die Wanddicke der so hergestellten Tbf-Nanoröhrchen liegt bei durchschnittlich 43 nm (siehe Abbildung 42). Die Durchmesser dieser Röhrchen sind durch die Template vorgegeben, da überwiegend Template mit einem ausgezeichneten Porendurchmesser von 200 nm verwendet wurden. Das erstellte Histogramm für die Durchmesser dieser Tbf-Nanoröhrchen ist im Anhang zu finden (siehe Abbildung 125) und weist mit einem Mittelwert von 274 nm eine große Abweichung von den angegebenen 200 nm auf, die Streuung zeigt zusätzlich wie unregelmäßig diese kommerziellen Al_2O_3 -Template sind.

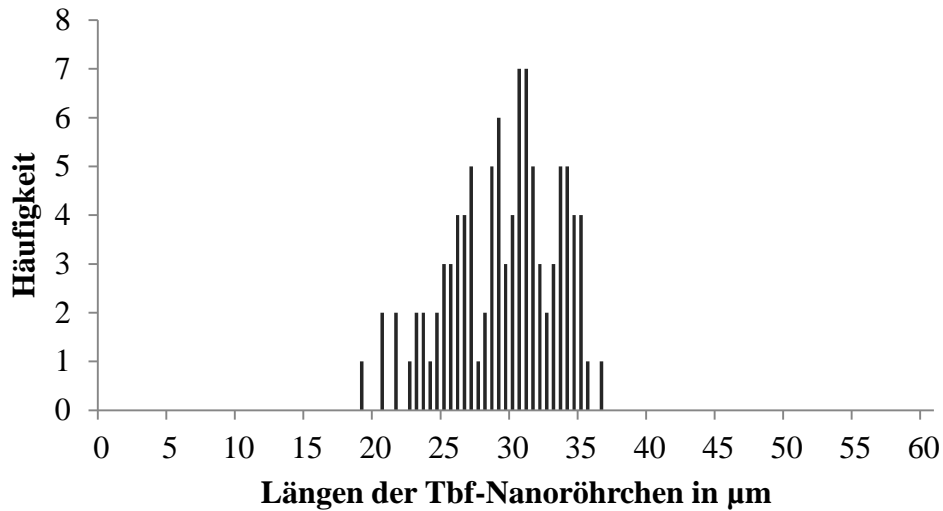


Abbildung 41: Längenverteilung der Tbf-Nanoröhrchen

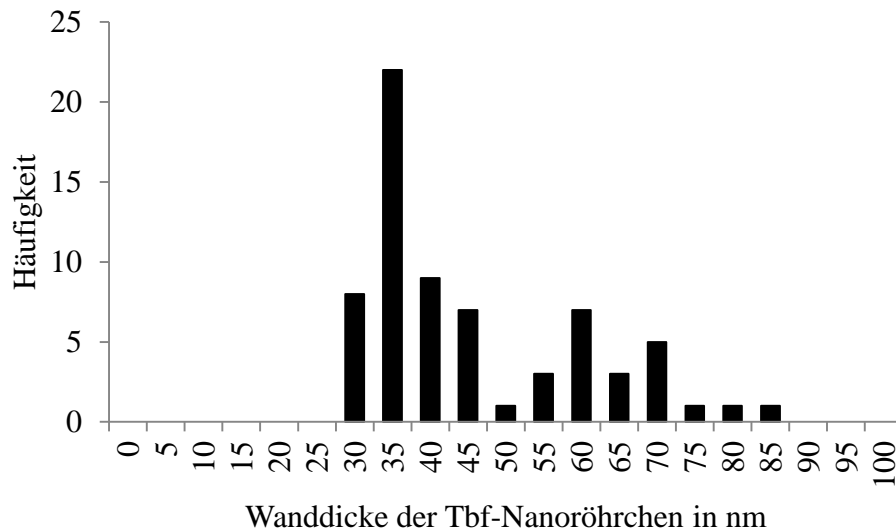


Abbildung 42: Wandstärkenverteilung der Tbf-Nanoröhrchen

Die Varianz der Nanoröhrchenlängen ist relativ groß. Wie dem Histogramm zu entnehmen ist, beträgt der kleinste Längenwert 18,5 µm und der größte 36,5 µm. Dies entspricht einer Abweichung vom errechneten Mittelwert von -35% bzw. 25%. Grund für diese große Varianz liegt in der Aufbereitung und der Zerbrechlichkeit der Nanoröhrchen. Letztere resultiert aus den großen Aspektverhältnissen (Länge/Durchmesser) der Röhrchen, die für den Fall das eine Pore des Templats vollständig befüllt wurde, einen Wert von bis zu 300 erreichen kann. Der Ätzprozess durch die Wärmeentwicklung und der Blasenfreisetzung als auch die mechanischen Einflüsse während der Aufbereitung/Separation der Nanoröhrchen können die Nanoröhrchen angreifen, was wiederum zum Zerbrechen dieser führen kann.

Bei der alternativen Nanoröhrchen-Herstellung aus Lösung können sowohl Nanoröhrchen als auch Nanofasern entstehen. In Abbildung 43 sind beide Möglichkeiten der Benetzung (Ausbildung von Nanoröhrchen und Nanofasern) schematisch dargestellt. Bildet die Lösung gleichmäßige, defektfreie Monolagen auf den Porenwänden aus, so entstehen Nanoröhrchen. Durch das geordnete Aufbauen von Monolage über Monolage, wird die Oberflächenenergie, die zur Beschichtung notwendig ist, stetig weiter abgeschwächt, bis das Wachstum bei einer definierten Wandstärke gestoppt wird.

Treten bei der Benetzung der Porenwände Defekte auf (reißt beispielsweise die Monolage aufgrund des Verdampfens des Lösungsmittels), so ist die Ausbildung von Nanofasern möglich, da die Oberflächenenergie aufgrund der Defekte nicht vollständig abgeschwächt und abgeschirmt wird.

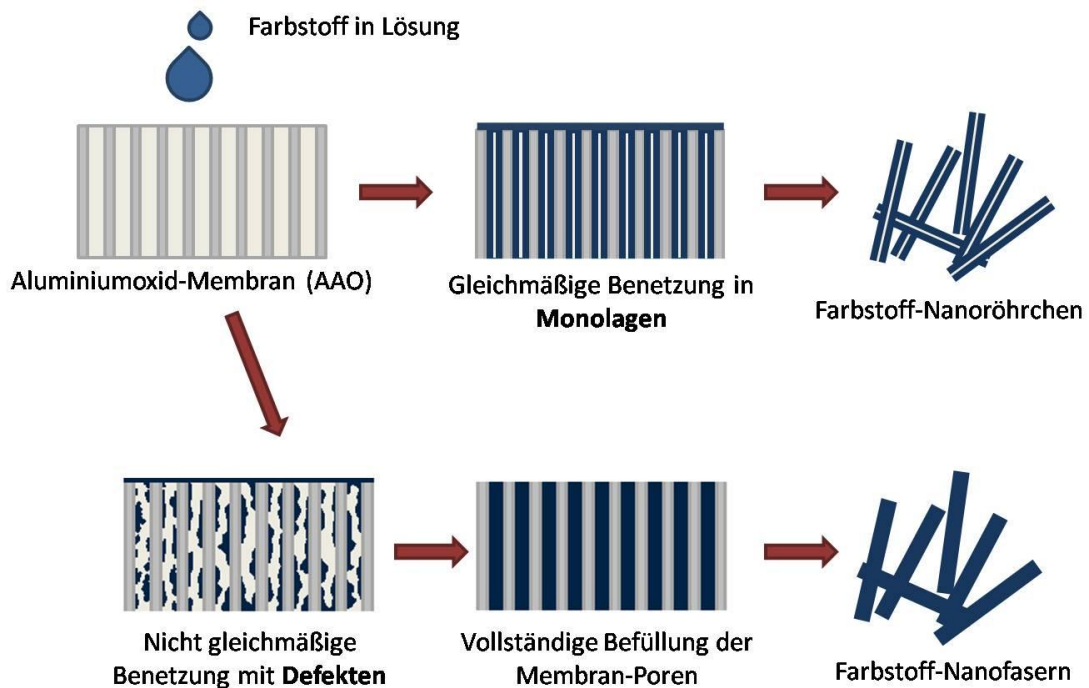


Abbildung 43: Schema der Template-Benetzung unter Verwendung von Lösungen

Je nach Benetzungsverhalten können sowohl Hohlkörper als auch Nanostäbchen erhalten werden (siehe Abbildung 43).

Um Tbf-Nanoröhrchen unter Verwendung von Lösungen herzustellen, wurde neben Dichlormethan und Aceton auch n-Hexan eingesetzt. Während es gelang, Tbf-Nanoröhrchen unter Zuhilfenahme von Dichlormethan herzustellen, gelang diese Synthese bei der Verwendung von n-Hexan und Aceton nicht. Exemplarisch hierfür soll eine REM-Aufnahme der Tbf-Nanoröhrchen (Lsg) für die Verwendung von

Dichlormethan gezeigt werden; die Auswertung dieser Aufnahmen mit Hilfe der Programme *Gwyddion* und *Excel* ergaben die folgenden Durchschnittswerte (nach (Gleichung 15) und (Gleichung 16)) bezogen auf die Längen und Durchmesser der erhaltenen Nanoröhrchen:

Tabelle 7: Längen- und Durchmesser-Mittelwerte der Tbf-Nanoröhrchen aus Lösung/DCM (146)

Tbf-Nanoröhrchen aus DCM	Durchschnittswert
Durchmesser /nm	$285 \pm 53,3$
Länge / μm	$6,07 \pm 3,08$

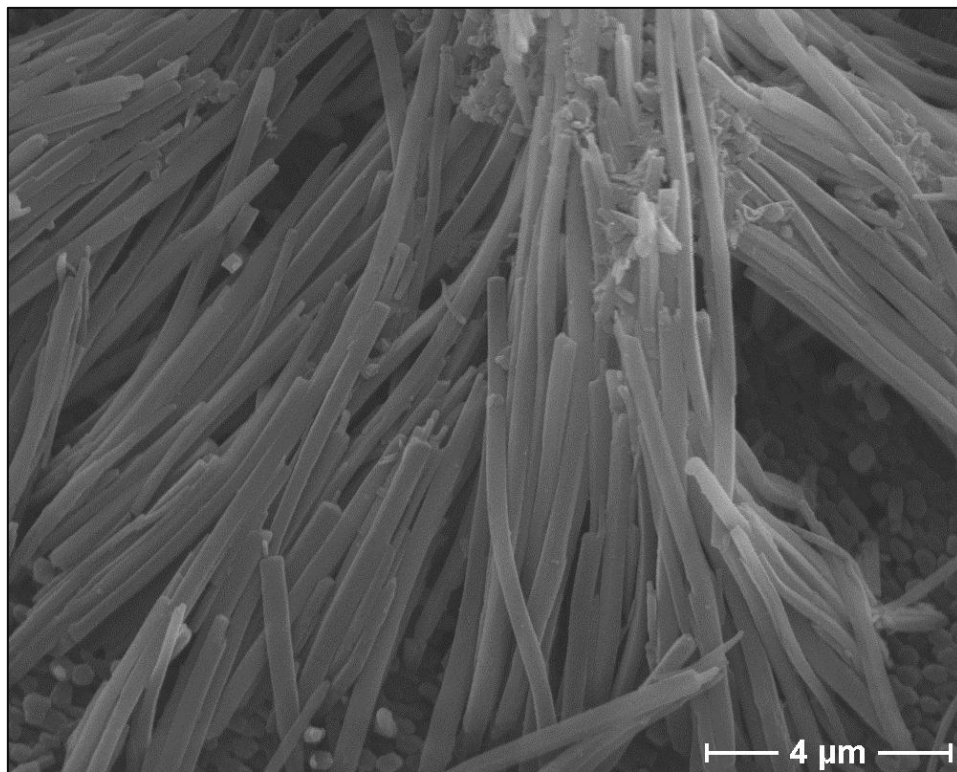


Abbildung 44: : REM-Aufnahme von Tbf-Nanoröhrchen aus DCM, Gold-bedampft (146); Herstellung durch Betropfung von Al_2O_3 -Templaten mit in Dichlormethan gelöstem Tbf

Die Charakterisierung mit Hilfe des TEMs ermöglicht die Überprüfung des Hohlkörpercharakters. Zudem ermöglicht die höhere Auflösung des TEMs, verglichen mit der des REMs oder FIBs, eine detailliertere Oberflächen- und Strukturanalyse der nanostrukturierten Materialien.

Abbildung 45 zeigt eine Auswahl an TEM-Aufnahmen von $17H$ -Tbf-Nanoröhrchen. Durch diese Aufnahmen kann der Nanoröhrchencharakter nachgewiesen werden. Zudem

ist zu erkennen, dass diese Röhren regelmäßig und glatt ausgebildet und keine Defekte vorhanden sind. Abbildung 45 unten erlaubt den Blick in ein Tbf-Nanoröhrchen, es eine Strukturierung zu erkennen, welche auf etwaige Kristallite schließen lässt. Eine Größenanalyse dieser Strukturen (Vermessung von zehn dieser Strukturen) ergibt eine durchschnittliche Größe von 11 nm. Leider lassen diese TEM-Aufnahmen keinen Schluss auf eine systematische Anordnung dieser Kristallite zu.

Es stellt sich eine wichtige Frage: Kommt es während des Röhrenbildungsprozess zu einer molekülstrukturellen Veränderung?

Um diese Frage zu beantworten, wurde ein ^1H -NMR-Spektrum den separierten 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen, welche durch Templat-Benetzung unter Verwendung von Schmelze hergestellt wurden, aufgenommen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist im Anhang (Kapitel 8.3.1) zu finden. Anhand dieser Analyse lässt sich folgern, dass es während des Nanoröhrchen-Bildungsprozesses zu keiner Änderung der Molekülstruktur kommt; die Signale des ^1H -Spektrums passen weitestgehend mit der Molekülstruktur des 17*H*-Tbfs überein.

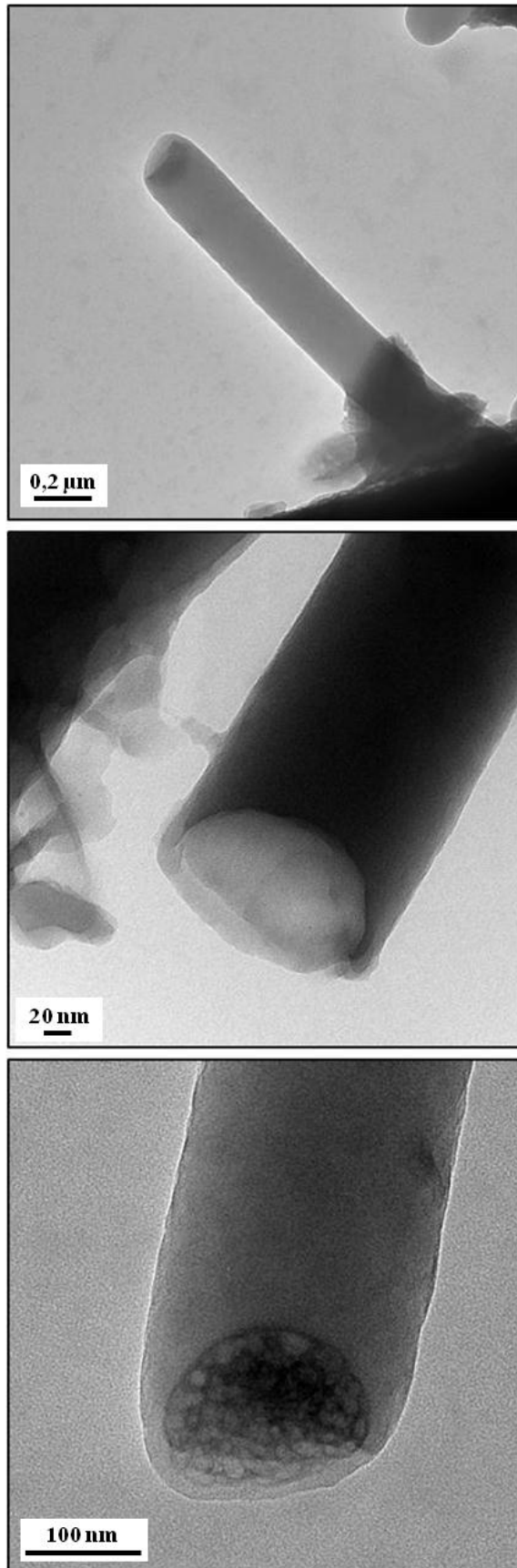


Abbildung 45: TEM-Aufnahmen von Tbf-Nanoröhrchen, Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperzeit: 30 min

4.2 17-Trimethylsilyl-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren (TMS-Tbf) – Nanoröhrchen

4.2.1 Edukt: TMS-Tbf

Ebenso wie das 17*H*-Tbf wurde ein weiteres Derivat der Tetrabenzofluoren-Familie, das 17-Trimethylsilyl-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren, vom Arbeitskreis Beckhaus für die Nanoröhrchen-Herstellung zur Verfügung gestellt.

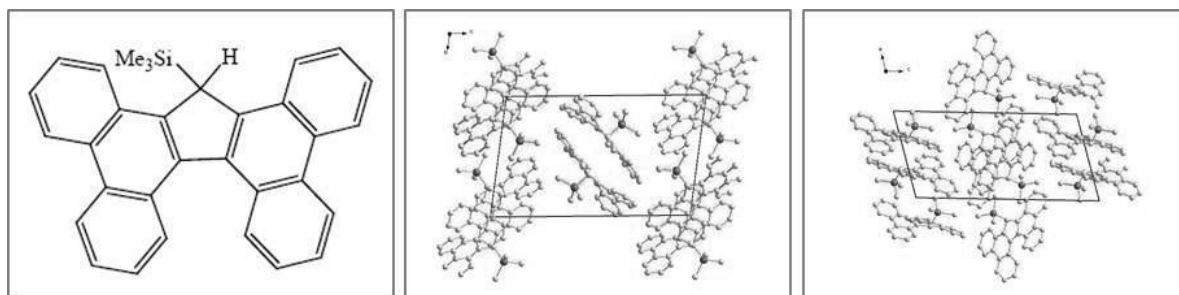


Abbildung 46: Strukturformel und Kristallstruktur des 17-Trimethylsilyltetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens (109)

Die Synthese des 17-Trimethylsilyl-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorens verläuft über ein Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyllithiumsalz, dem [Tbf][Li(THF)₄], als Zwischenprodukt. Um dieses herzustellen, wird 8*bH*-Tbf mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert (siehe Abbildung 47).

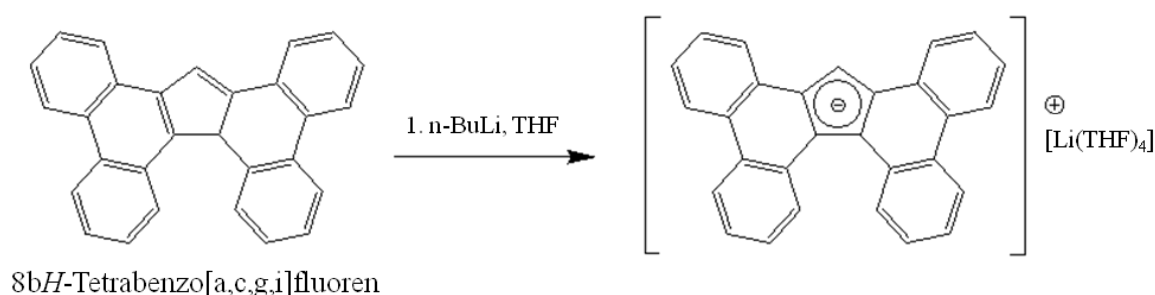


Abbildung 47: Synthese von [Tbf][Li(THF)₄](145)

Durch Abkühlung auf -80°C fallen aus der so erhaltenen Lösung nach einigen Tagen Kristalle aus, welche eine orange-gelbe Färbung zeigen (145).

Dieses Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluorenyllithiumsalz wird in Toluol gelöst und ein leichter Überschuss an Trimethylsilylchlorid (Me₃SiCl) hinzugegeben, diese Lösung wird 24 h gerührt, was zu einer gelb-grünen Suspension führt. Filtration und Einengen am

Rotationsverdampfer hinterließ ein gelbliches Öl, aus dem das 17-Trimethylsilyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren langsam auskristallisiert (145).

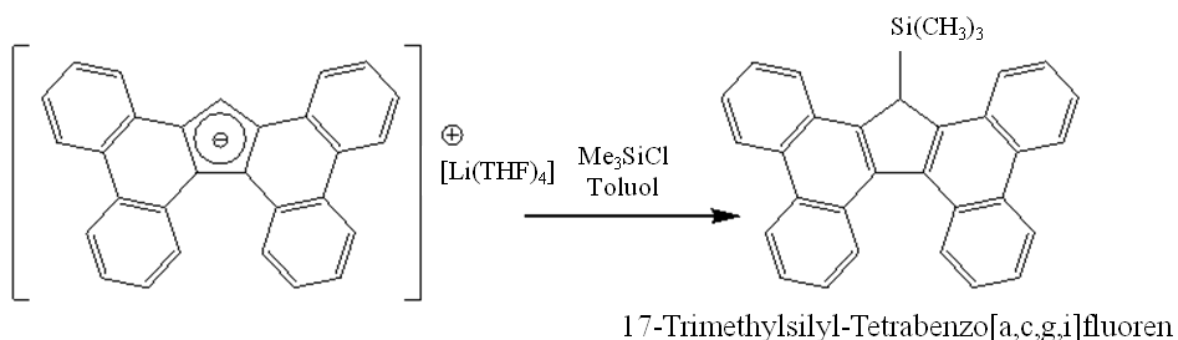


Abbildung 48: Synthese von 17-Trimethyl[*a,c,g,i*]fluoren (147)

An dieser Stelle sei wieder an die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Beckhaus, Universität Oldenburg verwiesen, insbesondere Okko Frey (148).

4.2.2 Herstellung der TMS-Tbf-Nanoröhrchen

Die Herstellung der 17-Trimethylsilyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen verläuft analog zu der der 17*H*-Tbf-Nanoröhrchen. Das Pulver des Eduktes 17-TMS-Tbf wird ebenso gleichmäßig auf der Oberfläche einer Aluminiumoxid-Membran (Anodisc 13, Firma Whatmann) und dieses auf einem Edelstahlschiffchen platziert in den Ofen gegeben. Um den Temperaturbereich, in dem das ideale Temperaturmaximum für die Nanoröhrchen-Synthese liegt, einzugrenzen, wurde auch in diesem Fall eine DSC-Untersuchung des Eduktes 17-TMS-Tbf durchgeführt (siehe Abbildung 49).

Die DSC weist bei ca. 180°C ein endothermes Signal auf, welche das Einsetzen des Schmelzprozesses des 17-TMS-Tbf beschreibt. Dieses Signal ist relativ breit und setzt bereits bei ungefähr 150°C ein, zu diesem Zeitpunkt löst sich zunächst die Trimethylsilan-Gruppe bevor das vollständige Molekül ab knapp unter 180°C zu schmelzen beginnt. In diesem breiten Signal liegt der Grund, dass auch 170 °C als Temperaturmaximum für die Nanoröhrchen-Herstellung getestet wurde.

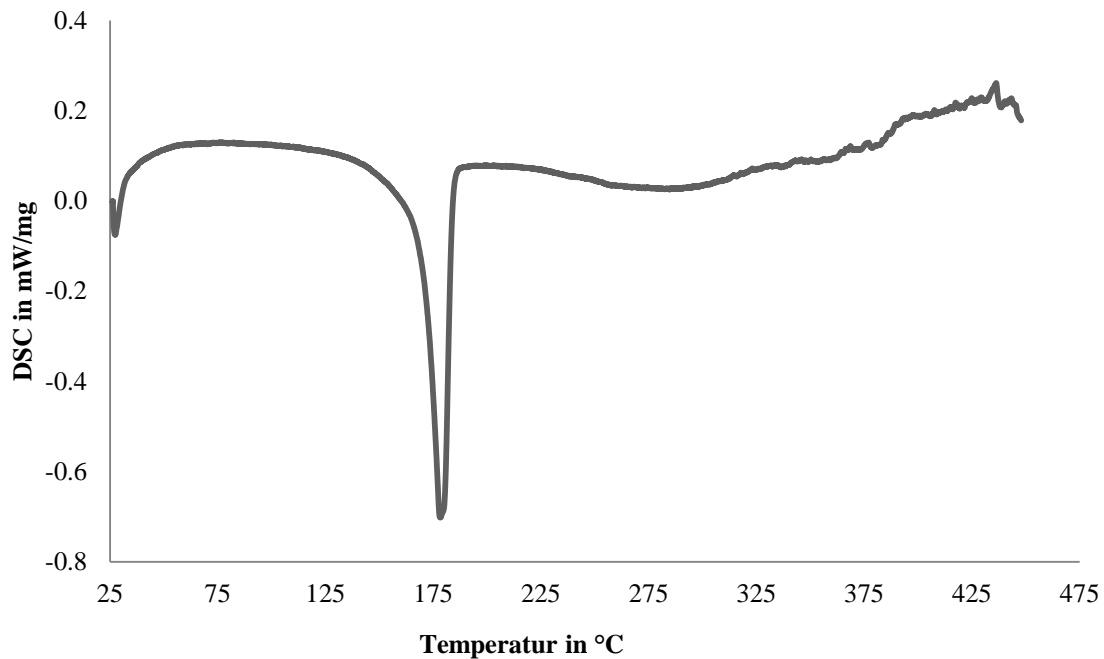


Abbildung 49: Graph der DSC von 17-TMS-Tbf, Starttemperatur: 26,3°C, Endtemperatur: 447,9 °C, Rampe: 10°C/min

Im Ofen durchläuft das mit 17-TMS-Tbf bestückte Templat im Argonfluss die folgende Heiz- und Abkühlrampe:

Tabelle 8: Bedingungen für die 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen-Herstellung

Temperatur /°C	Zeitspanne /min	Prozess
20 – 170/174	13	Heizprozess
170 /174	30-60	Tempern
170 /174 – 20	180	Abkühlprozess

Als Temperaturmaximum wurde sowohl 170, 172 als auch 174°C eingesetzt, das Ergebnis war jeweils das gleiche, es konnten keine eklatanten Unterschiede festgestellt werden. Da innerhalb der experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit gute Ergebnisse erhalten wurden, wurden in der von mir betreuten Bachelor-Arbeit von Frauke Kutscher weitere Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Herstellungstemperatur auf die Qualität der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen untersucht (149).

Auch bei der Herstellung der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen wurde die Verwendung von Lösungsmitteln als Alternative zur Präparation aus Eduktpulver gewählt. Hierzu wird das

Edukt in n-Hexan, Dichlormethan oder Aceton gelöst und mehrfach auf ein Templat (Aluminiumoxid-Membran) getropft. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur verdampft bzw. durch Aufheizen bis zu Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels innerhalb eines Röhrenofens beschleunigt entfernt. Auch an dieser Stelle sei auf die Masterarbeit (146) von Rebecca Horeis, in welcher meine Untersuchungen vertieft wurden, verwiesen.

4.2.3 Charakterisierung der TMS-Tbf-Nanoröhrchen

Auch für die Kontrolle und Charakterisierung der Struktureigenschaften der 17-Trimethylsilyl-Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen ist die Elektronenmikroskopie das Verfahren der Wahl. Die Präparation der Nanoröhrchen zur Betrachtung mit Hilfe des REMs/FIBs beziehungsweise des TEMs erfolgt analog zu der unter 4.1.3 angegebenen Aufarbeitung der Tbf-Nanoröhrchen. Die Ergebnisse der Elektronenmikroskopie (REM und TEM) und des Focused Ion Beams sind in den Abbildung 50, Abbildung 51 sowie in den Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt. Für die Verbesserung der Auflösung der REM-Aufnahmen wurden die aufgearbeiteten Nanostrukturen mit einem 15 nm dicken Goldfilm überzogen.

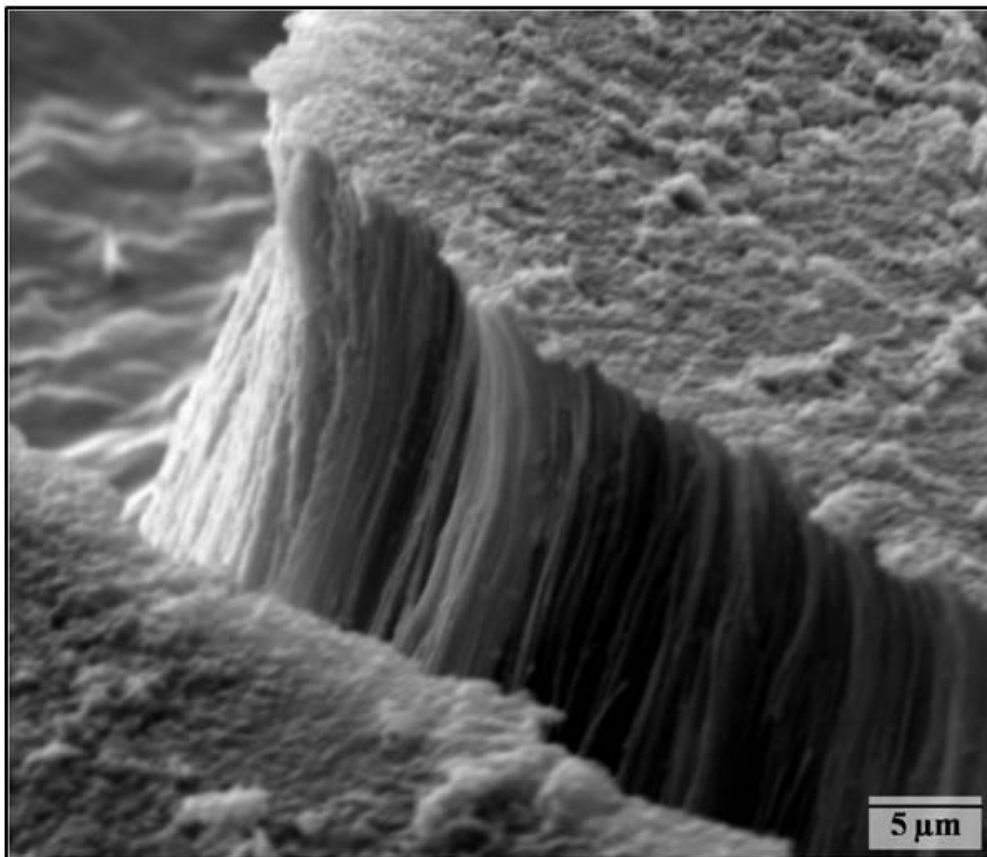
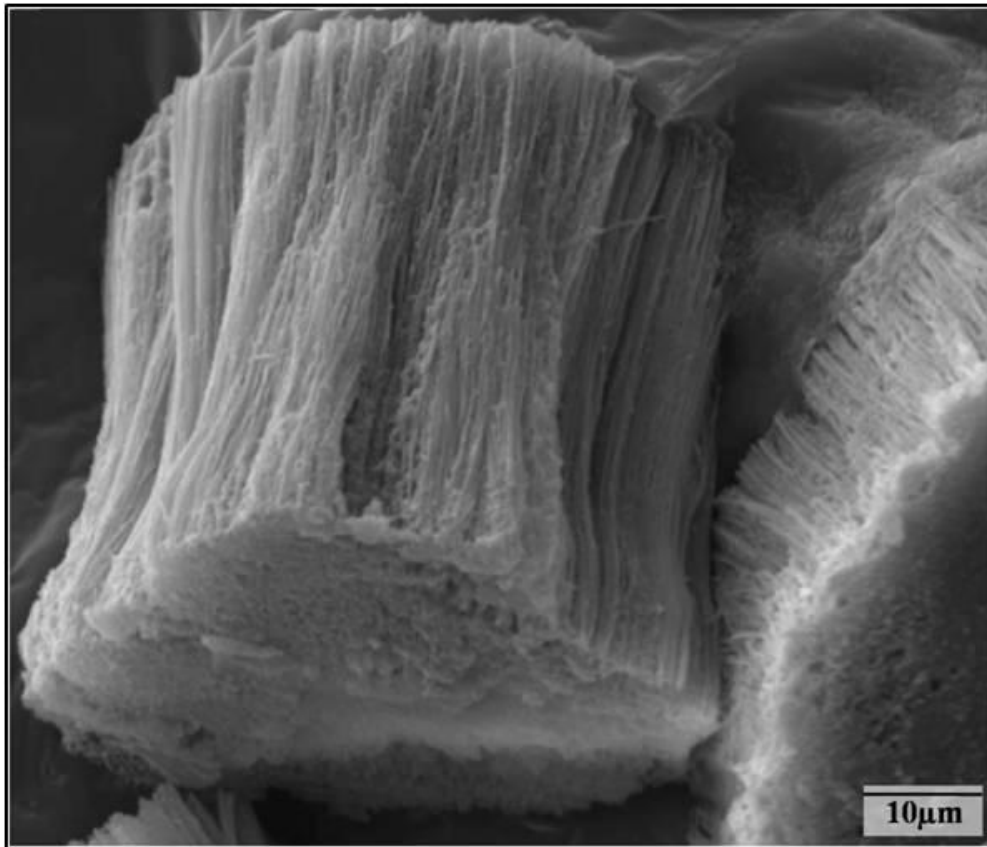


Abbildung 50: REM-Aufnahmen von TMS-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 174°C, Temperzeit: 30 min

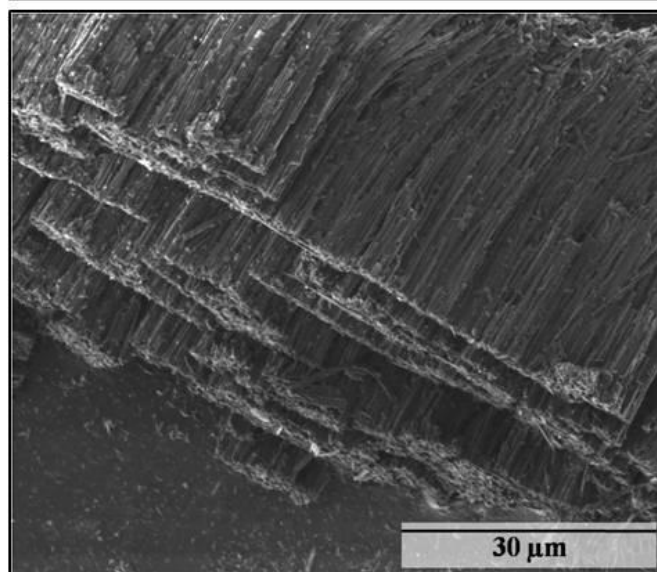
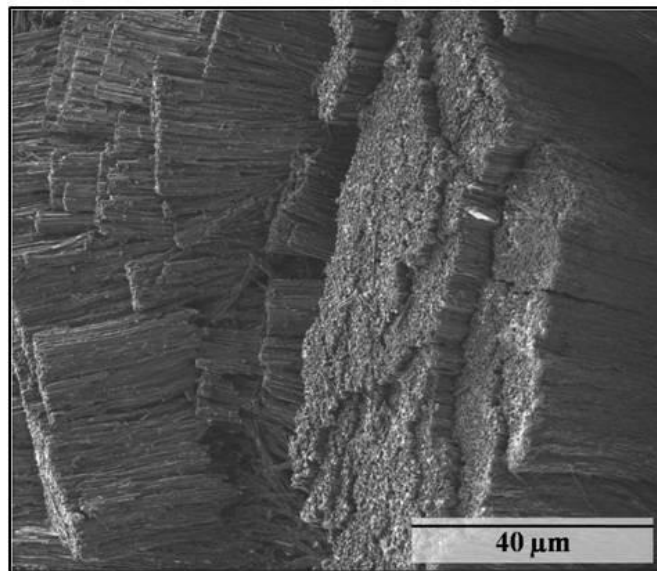
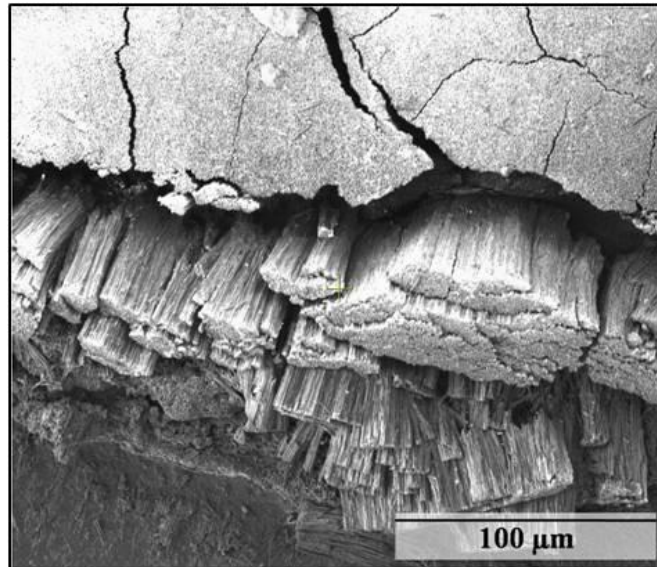


Abbildung 51: FIB-Aufnahmen von TMS-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 172°C, Temperzeit: 30 min

Sowohl die REM-Aufnahmen in Abbildung 50 als auch die FIB-Aufnahmen (Abbildung 51) zeigen Bündel von Gold-bedampften 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen. Insbesondere bei den REM-Aufnahmen wirken die Nanoröhrchen-Bündel verschmolzen und recht defektreich. Die mit Hilfe der FIB abgebildeten Nanoröhrchen weisen weniger Defekte auf und wirken gleichmäßiger.

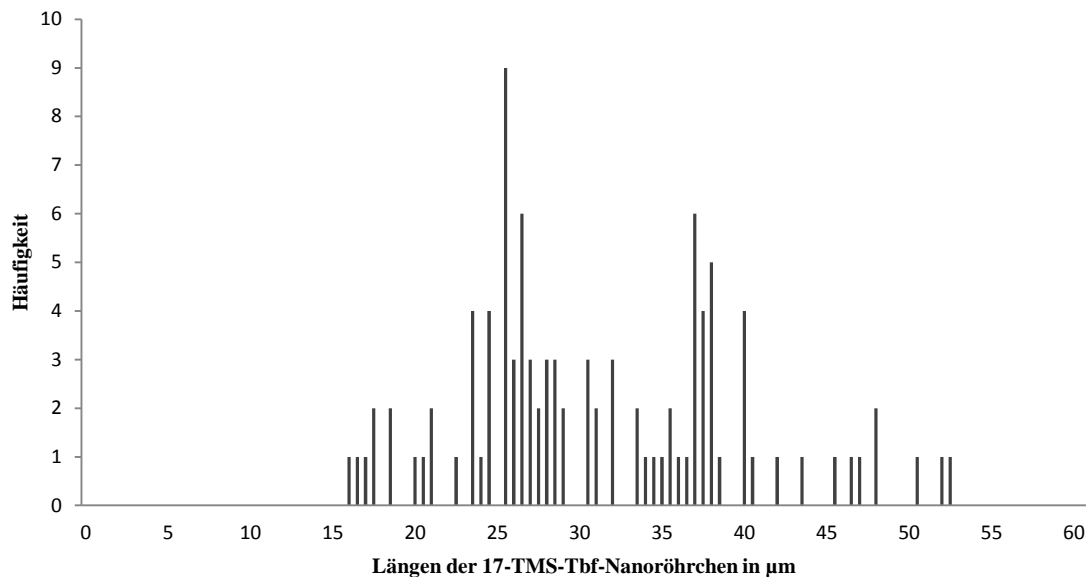


Abbildung 52: Längenverteilung der TMS-Tbf-Nanoröhrchen

Wie die Rasterelektronenmikroskop- sowie Focused Ion Beam-Aufnahmen beweisen, ist es auch unter Verwendung des silylierten Tetrabenzofluoren-Derivats gelungen, Nanofasern herzustellen, welche dank der Transmissionselektronenmikroskopie als Hohlkörper und somit als Nanoröhrchen charakterisiert werden können. Allerdings liegen diese TMS-Tbf-Nanoröhrchen vermehrt als Bündel vor, dies wirkt sich aber auch positiv auf die Stabilisierung der Nanoröhrchen und damit auf die Längen dieser aus.

Der errechnete Mittelwert für die Nanoröhrchenlängen beträgt 31,14 µm und ist damit minimal höher als die mittlere der 17H-Tbf-Nanoröhrchen, allerdings fällt die Varianz deutlich höher aus. So weicht der geringste Wert mit 16 µm um mehr als 50 % ab, der höchste Wert (53 µm) sogar um 70 %. Die Größenverteilungen sind Abbildung 52 mit Hilfe eines Histogrammes (Längen-Häufigkeitsverteilung) veranschaulicht. Für die Durchmesser sei auf Abbildung 126 im Anhang verwiesen, es wurde ein Mittelwert von

270 nm ermittelt; für die TMS-Tbf-Nanoröhrchen war es aufgrund der Aufnahmen nicht möglich die Wandstärken zu analysieren.

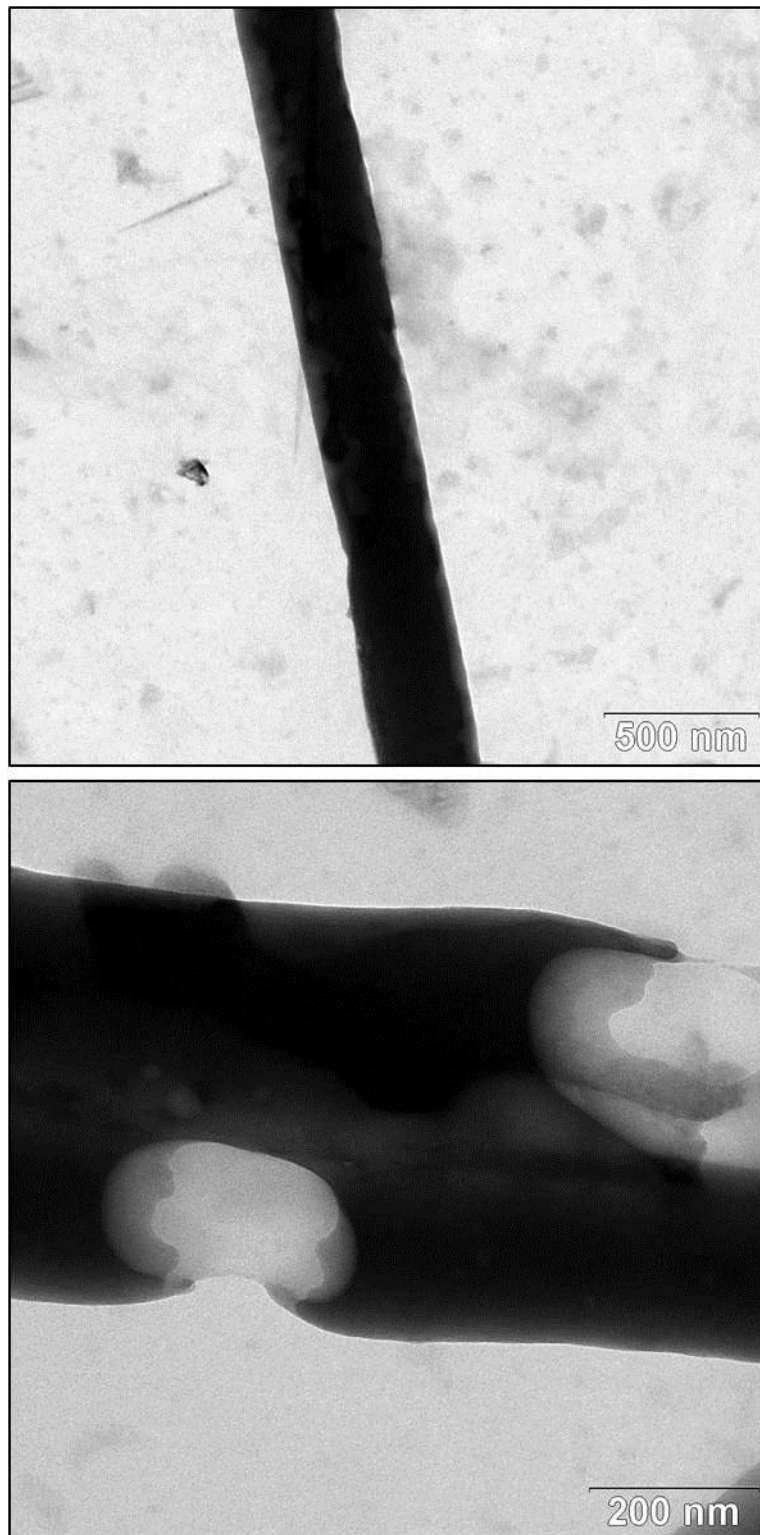


Abbildung 53: TEM-Aufnahme von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen, Oldenburg; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 174°C, Temperzeit: 30 min

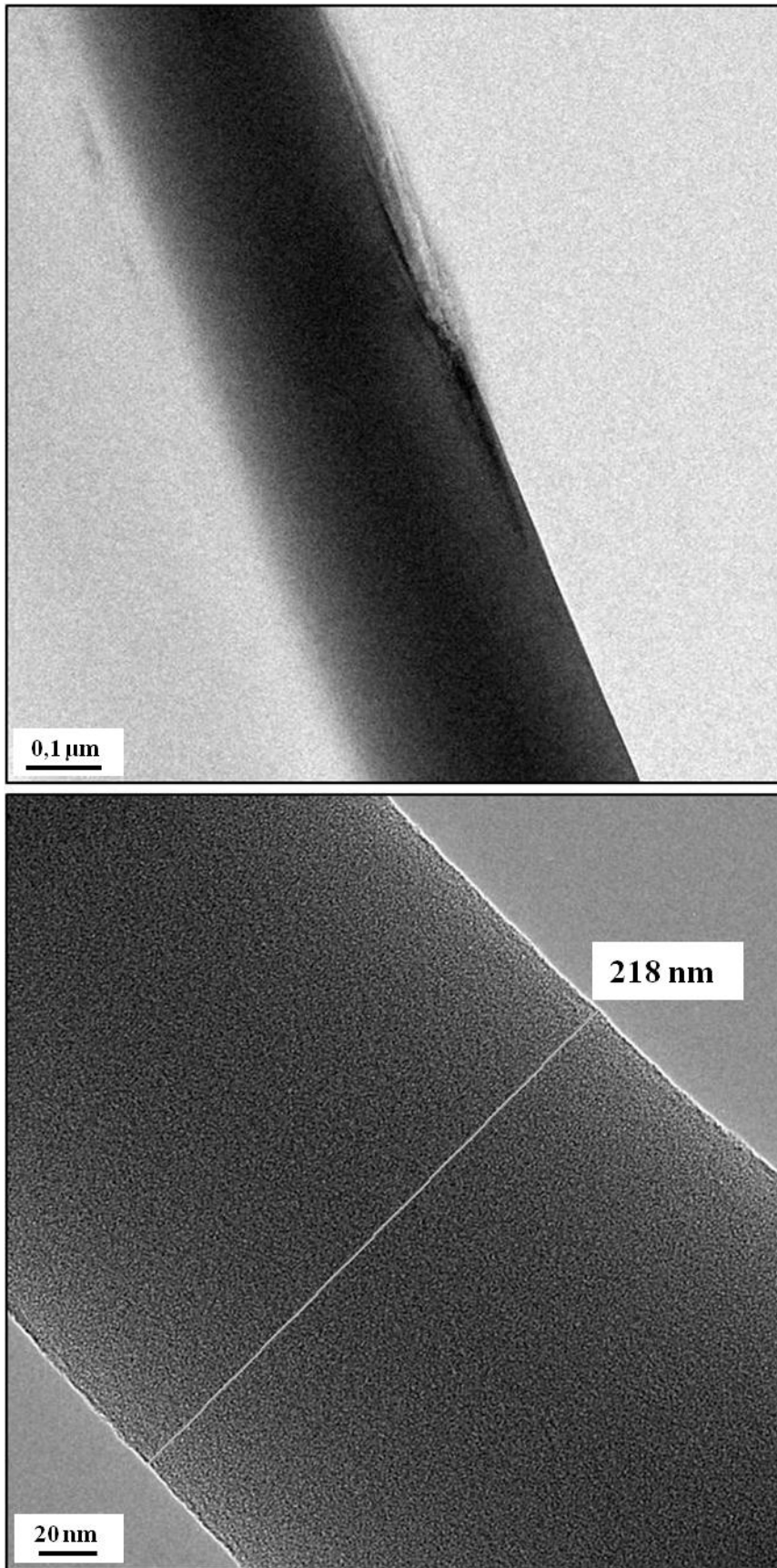


Abbildung 54: HR-TEM-Aufnahmen von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 174°C, Temperzeit: 30 min

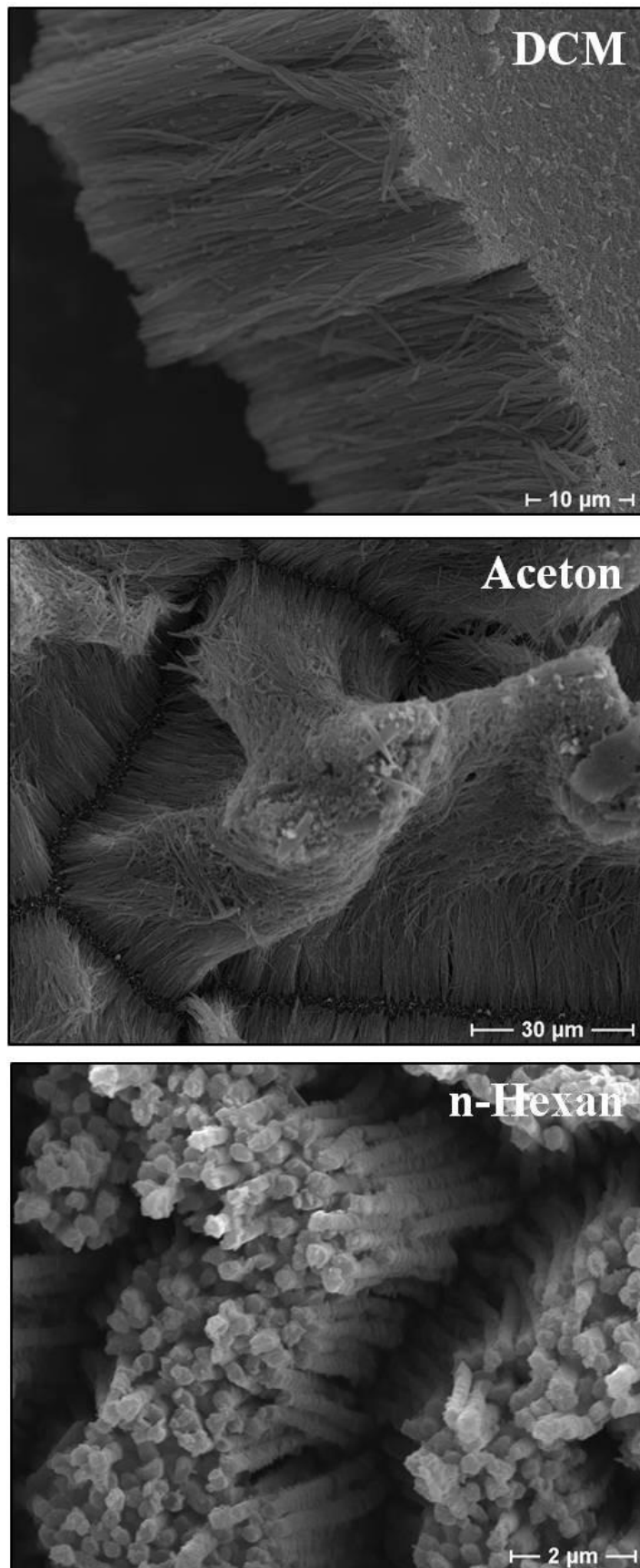


Abbildung 55: REM-Aufnahmen von TMS-Tbf-Nanoröhrchen aus Lösung, Gold-bedampft; Herstellung durch Betropfung von Al_2O_3 -Templaten mit in Lösungsmittel gelöstem TMS-Tbf (a) Lsg: Dichlormethan; (b) Lsg: Aceton; (c) Lsg: n-Hexan (146)

Besonders in den FIB-Aufnahmen in Abbildung 51/Mitte sind deutlich Bruchkanten der TMS-Tbf-Nanoröhrchen zu erkennen, die von der Aufarbeitung herrühren. Zudem zeigen die TEM-Aufnahmen (Abbildung 53) deutliche Defekte, diese können zum Einen durch die Aufarbeitung bedingt seien oder zum Anderen am Templat liegen, deren direkte Abbildung diese Nanoröhrchen darstellen. Diese Defektstellen sind prädestiniert, sich zu vollständigen Bruchstellen auszubilden. Dies würde die unterschiedlichen Längen und damit die hohe Varianz erklären.

Auch für die Synthese von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen wurden verschiedene Lösungsmittel als Alternative zur Herstellung aus Schmelze verwendet (146). Für die Anwendung von Lösungen mit n-Hexan und Dichlormethan als auch Aceton gelang die Präparation der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen. Abbildung 49 zeigt anhand von REM-Aufnahmen die verschiedenen Röhrchenstrukturen, die unter Einsatz der unterschiedlichen Lösemittel erzeugt wurden. Die Strukturparameter der einzelnen Präparationen sind in Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zusammengefasst. Die Mittelwerte sowie ihre Standardabweichung wurden mit Hilfe der Formel (Gleichung 15) und (Gleichung 16) berechnet.).

Tabelle 9: Mittelwerte der Durchmesser und Längen der TMS-Tbf-Nanoröhrchen aus Lösung

	Dichlormethan	Aceton	n-Hexan
Durchmesser /nm	275,4 ± 49,3	335 ± 57,1	357,9 ± 56,5
Längen /µm	23,59 ± 11,57	16,56 ± 9,94	1,43 ± 0,5

Auch im Fall der TMS-Tbf-Nanoröhrchen soll eine etwaige molekülstrukturelle Veränderung mit Hilfe von ¹H-NMR-Spektren der separierten 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen abgeklärt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen ist ebenfalls im Anhang zu finden (siehe 8.3.2). Auch in diesem Fall stimmen die Signale der Protonen der TMS-Tbf-Nanoröhrchen mit der Struktur des 17-Trimethylsilyl-Tetra[a,c,g,i]benzofluoren überein, so dass auch hier keine Veränderung der Molekülstruktur vorliegt.

4.3 Benzyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (Bz-Tbf) – Nanoröhrchen

4.3.1 Edukt: Bz-Tbf

Auch das dritte Tetrabenzofluoren-Derivat, das 17-Benzyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren (Bz-Tbf), wurde von der Arbeitsgruppe Beckhaus, Universität Oldenburg, zur Verfügung gestellt. Unter anderem stellte Timo Stalling das Benzyl-Tbf im Rahmen seines Anorganisch-chemischen Forschungspraktikums her.

Die Synthese des 17-Benzyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluorens geht vom 8bH-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren aus und verläuft zweistufig. Beginnend mit einer Deprotonierung des 8bH-Tbfs unter Verwendung von $[\text{NBu}_4][\text{OH}]$ entsteht $[\text{Tbf}][\text{NBu}_4]$ (siehe Abbildung 56):

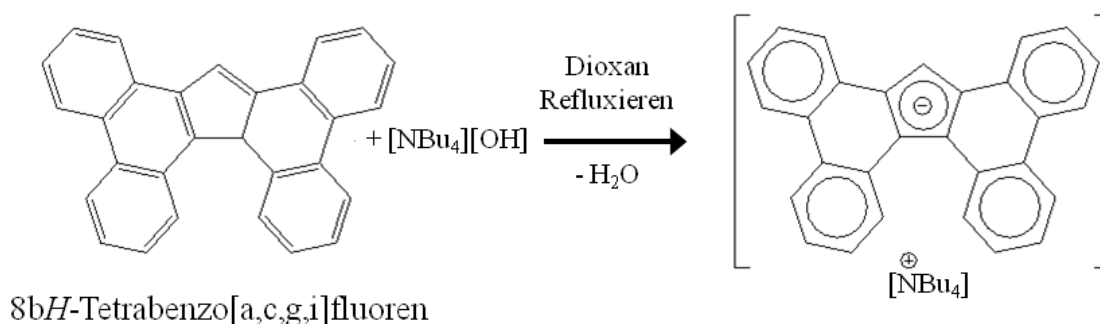


Abbildung 56: Synthese von $[\text{Tbf}][\text{NBu}_4]$

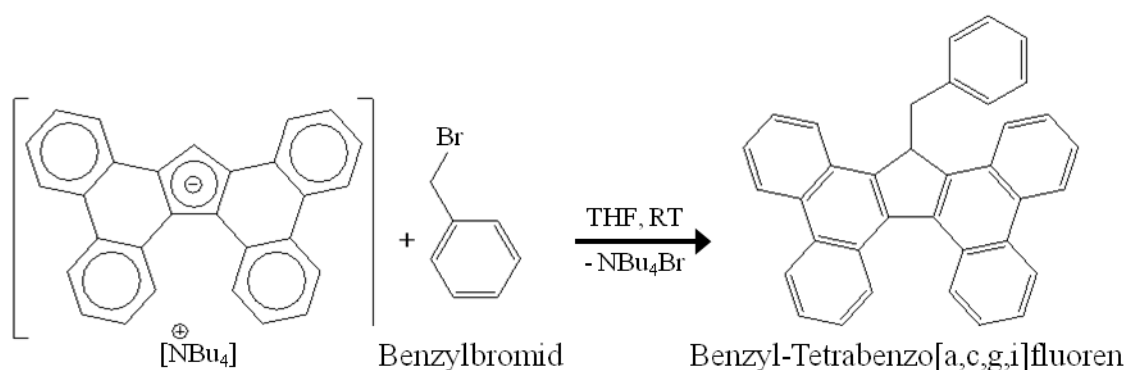


Abbildung 57: Synthese von 17-Benzyltetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren

Dieses $[\text{Tbf}][\text{NBu}_4]$ wird mit Benzylbromid umgesetzt und so wird das Benzyl-Tbf erhalten (siehe Abbildung 57). Für weitere Informationen sei an dieser Stelle an den Arbeitskreis Beckhaus, Universität Oldenburg verwiesen (150).

Wie auch die beiden zuvor genannten und verwendeten Tbf-Derivate zeichnet sich das Benyl-Tbf durch hervorragende Kristallisationseigenschaften aus.

4.3.2 Herstellung der Benzyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen

Die Herstellung der Benzyl-Tetrabenz[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen entspricht der Präparation der beiden anderen Tetrabenzofluoren-Derivaten und unterscheidet sich nur in der maximalen Temperatur, die ungefähr durch die Schmelztemperatur des Eduktes vorgegeben ist. Um diese zu bestimmen wurde eine dynamische Differenzkalorimetrie-Messung (DSC) durchgeführt (siehe Abbildung 58). Diese DSC-Analyse lieferte eine Temperatur im Bereich von 200°C als Synthese-Maximum, da in diesem Bereich das zweite endotherme Signal liegt, welches den Beginn des Schmelzprozesses markiert. Das erste endotherme Signal ist dem zweiten, markanten vorangestellt und bei circa 190°C zu finden und beschreibt wahrscheinlich den Abgang der Benzylgruppe; in diesem Fall wären das Ergebnis der Templat-Benetzung Tetrabenzofluoren-Nanoröhrchen, da die Benzylgruppe beim Herstellungsprozess nicht mehr zur Verfügung steht. Dies kann nach der Nanoröhrchen-Synthese mit Hilfe einer ¹H-NMR-Analyse überprüft werden. Es ist allerdings auch möglich, dass beide Signale lediglich den Schmelzprozess beschreiben. Während des Röhrchen-Bildungsprozesses wird daher die folgende Heiz- und Abkühlrate durchlaufen:

Tabelle 10: Bedingungen für die Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen-Herstellung

Temperatur /°C	Zeitspanne /min	Prozess
20– 200 /202	14	Heizprozess
200 /202	30	Tempern
200 /202 – 20	190	Abkühlprozess

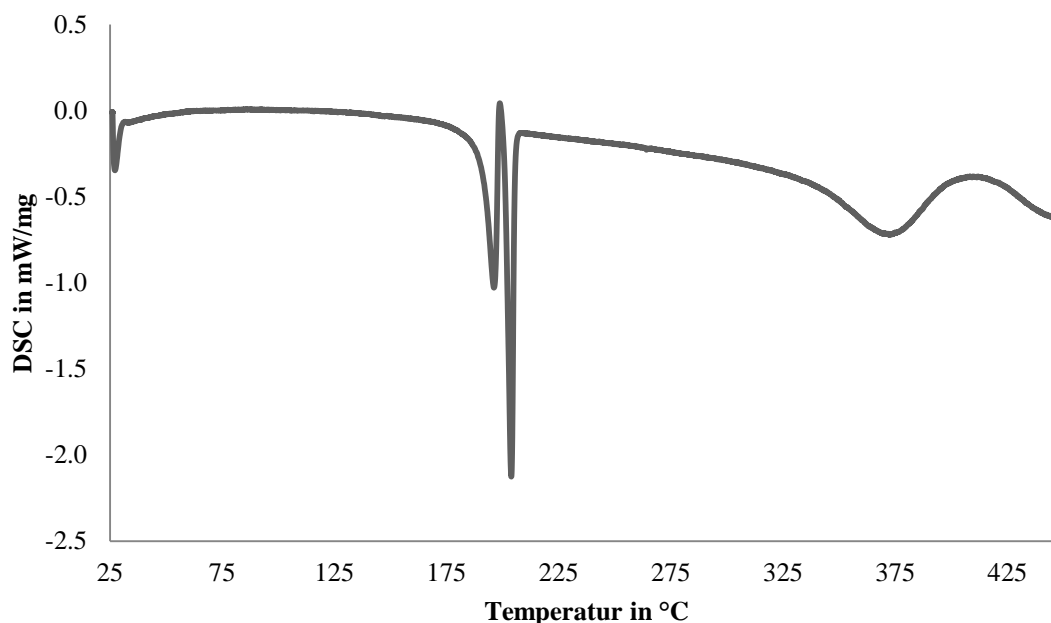


Abbildung 58: Graph der DSC von 17-Benzyl-Tbf; Starttemperatur: 26,1°C, Endtemperatur: 448 °C, Rampe: 10°C/min

4.3.3 Charakterisierung der Benzyl-Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen

Die Charakterisierung der Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen erfolgt ebenfalls mit Hilfe von REM- und FIB- sowie TEM-Aufnahmen. Für die Analyse via Rasterelektronenmikroskopie oder auch mit Hilfe des FIB werden die befüllten Template auf Edelstahlträger geklebt und mit Hilfe von Natronlauge aufgelöst, so dass die Bz-Tbf-Nanoröhrchen freigegeben werden. Um eine bessere Auflösung zu erhalten werden auch die separierten Bz-Tbf-Nanoröhrchen für die REM-Untersuchungen mit einem 15 nm starken Goldfilm beschichtet. Eine Auswahl dieser REM-Aufnahmen der Benzyl-Tetrabenzoz[*a,c,g,i*]fluoren-Nanoröhrchen sind in Abbildung 59 zu sehen und ergänzend hierzu auch eine FIB-Aufnahme der Nanostrukturen in Abbildung 60. Diese Aufnahmen zeigen Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen-Bündel. Für die Untersuchung im Transmissionselektronenmikroskop müssen die Nanoröhrchen vollständig separiert vorliegen. Hierzu werden die Template, ohne vorangegangene Verklebung, wie oben beschrieben mit Natronlauge entfernt und die Lösungen gefiltert. Die Ergebnisse dieser Prozedur sind auf den TEM- und S-TEM-Aufnahmen in Abbildung 62 dargestellt.

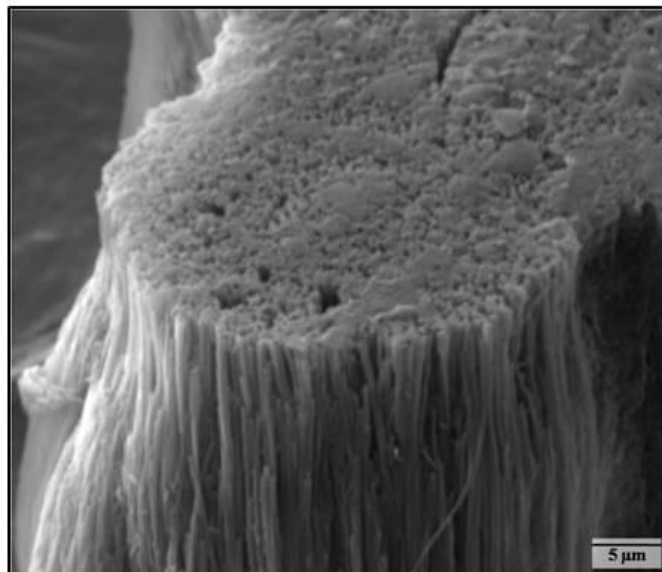
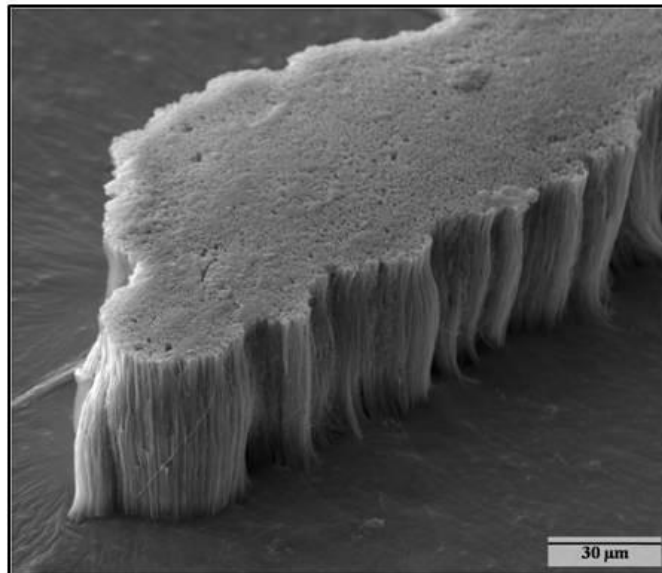
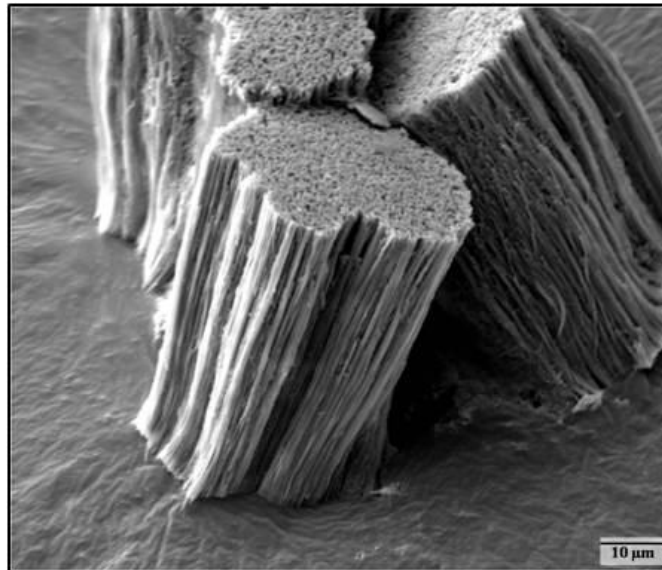


Abbildung 59: REM-Aufnahmen von Bz-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 200°C, Temperaturzeit: 30 min

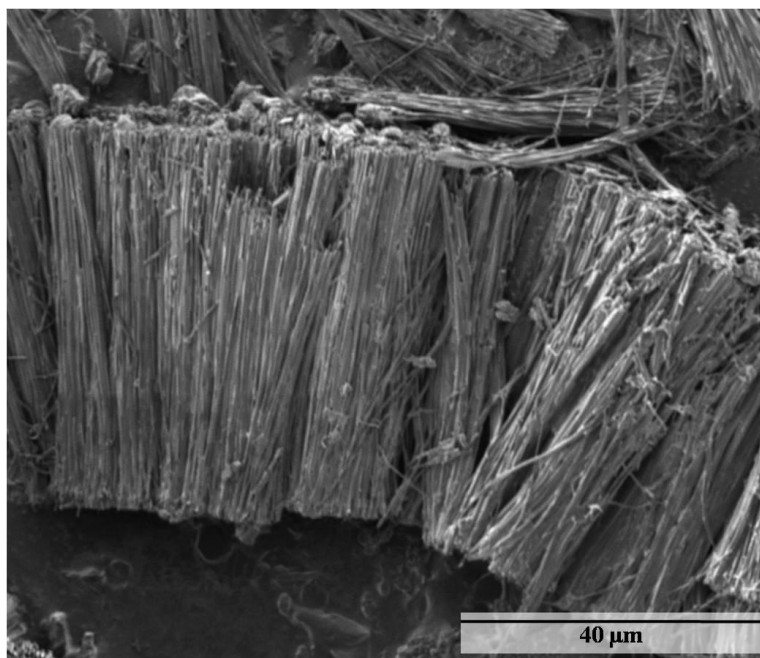


Abbildung 60: FIB-Aufnahme von Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 202°C, Temperzeit: 30 min

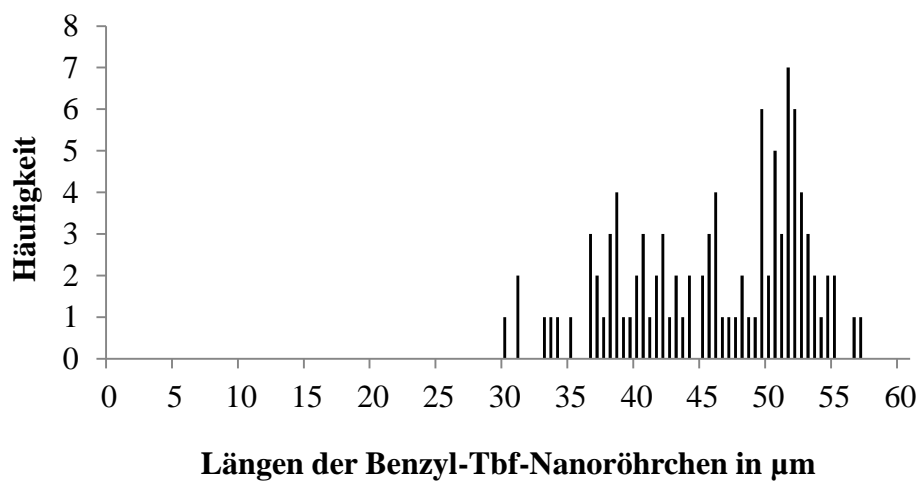


Abbildung 61: Längenverteilung der Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen

Die REM- und FIB-Aufnahmen (siehe Abbildung 60 und Abbildung 59) zeigen deutlich umfangreiche Bündel uniformer und langer Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen. Die Ausbildung der Nanoröhrchen ist also unabhängig von der Art und Beschaffenheit des Substituenten

in der 17er Position des Tbf-Moleküls. Allerdings scheint die Länge der nanostrukturierten Hohlkörper durch die Art des Substituenten beeinflusst zu werden: je sterisch umfangreicher der Substituent, desto länger das Nanoröhrchen (siehe auch 4.4). Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 62) weisen defektfreie Nanoröhrchen-Wände auf.

Wie der Längenverteilung der Bz-Tbf-Nanoröhrchen in Abbildung 61 zu entnehmen ist, weisen diese Nanoröhrchen mit einem Durchschnittslängenwert von 45,89 μm bei eingesetzten Aluminiumoxid-Templaten mit einer Porenlänge von 60 μm , auffallend große Längen auf. Der Durchschnittswert der Bz-Tbf-Nanoröhrchendurchmesser beträgt 318 nm (siehe Abbildung 127).

Wie auch bei den anderen beiden und vorangegangenen Tbf-Derivaten wurde für die Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, um mögliche Strukturveränderungen sowie Bindungsbildungen als auch –brüche zu analysieren. Das zugehörige ^1H -Spektrum der Bz-Tbf-Nanostrukturen ist auch in diesem Fall dem Anhang zu entnehmen (siehe 8.3.3). Die darin aufgeführten Signale stimmen mit den zu erwartenden des Bz-Tbf-Eduktes überein. Daraus lässt sich auch hier folgern, dass es während des Röhrchen-Bildungsprozesses zu keiner Art von Veränderung innerhalb der Molekülstruktur kommt. Dies ist gerade in diesem Fall sehr aufschlussreich, da aufgrund der durchgeführten DSC-Analyse zur Findung der idealen Tempertemperatur die Vermutung nahe lag, dass sich während des Herstellungsprozesses die Benzylgruppe des Bz-Tbfs lösen könnte und somit lediglich Tbf-Nanoröhrchen erhalten werden. Durch die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse konnten somit eindeutig Bz-Tbf-Nanoröhrchen nachgewiesen werden.

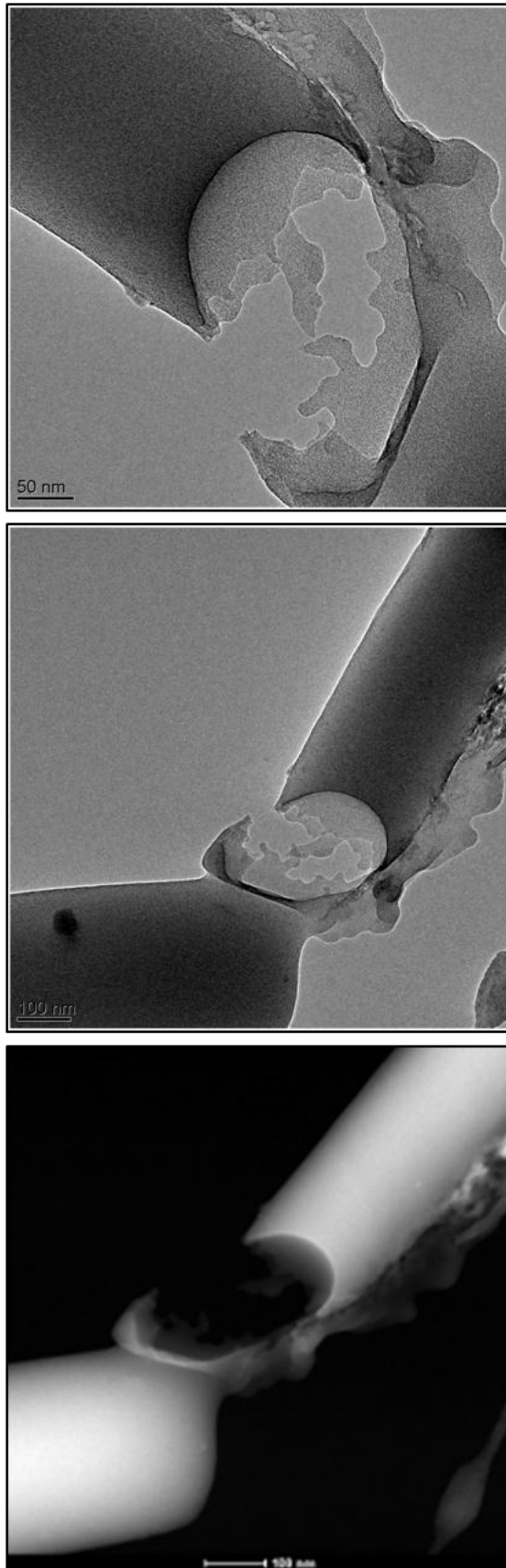
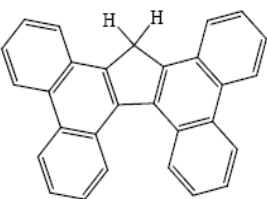
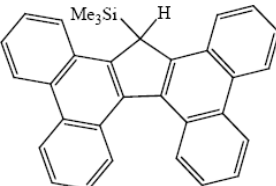
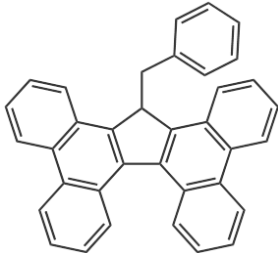
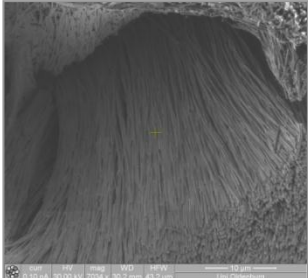
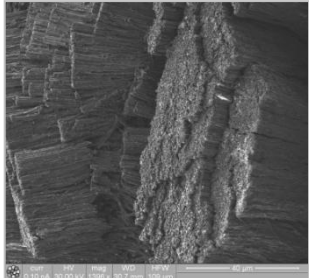
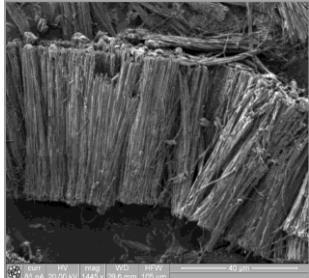


Abbildung 62: TEM-Aufnahmen von Bz-Tbf-Nanoröhrchen (a+b); S-TEM-Aufnahme der Bz-Tbf-Nanoröhrchen (c); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 200°C, Temperaturzeit: 30 min

4.4 Vergleich der Tbf-Derivat-Nanoröhrchen

Die Tetrabenzo[*a,c,g,i*]fluoren-Derivate eignen sich aufgrund ihrer hervorragenden Kristallisationsfähigkeiten sehr gut für die Herstellung von Nanoröhrchen mit Hilfe des Templat-Benetzungsverfahrens. Die Ergebnisse für die Tbf-Derivate sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Tbf-Derivat-Nanoröhrchen

Name	17- <i>H</i> -Tetrabenzofluoren	17-Trimethylsilyl-Tetrabenzofluoren	17-Benyl-Tetrabenzofluoren
Strukturformel			
Schmelzpunkt	272-282 °C	168-174 °C	200-202 °C
REM/FIB-Aufnahme			
Länge der Nanoröhrchen	29,32 µm	31,14 µm	45,89 µm
Fluoreszenz	453,63 nm (Anregung: 325 nm)	465,71 nm (Anregung: 325 nm)	-
¹ H-NMR	Keine Veränderung der Molekülstruktur	Keine Veränderung der Molekülstruktur	Keine Veränderung der Molekülstruktur

Werden die Nanoröhrchenlängen mit der Molekülstruktur der Tbf-Derivate verglichen, so wird deutlich, dass die durchschnittliche Länge der Nanoröhrchen mit zunehmender Größe des sterischen Substituten in der 17er Position des Tetrabenzofluoren-Grundgerüsts steigt. Beim 17*H*-Tbf ist der Substituent -wie der Name schon sagt-ein Wasserstoffatom und die durchschnittliche Länge liegt bei knapp unter 30 µm, das Bz-Tbf hat mit der Methyl-Benzyl-Gruppe einen deutlich größeren Substituenten und die daraus entstandenen Nanoröhrchen sind mehr als 50% länger als die Tbf-Nanoröhrchen. Das Besondere beim Tbf sind die sehr kleinen Molekülabstände (145)(109). Das

bedeutet, dass die Molekülschichten innerhalb der Röhrenwände sehr kompakt, aber auch sehr spröde sind. Bei hohen Aspektverhältnissen (Verhältnis Länge zu Durchmesser) der Tbf-Nanoröhren, hier sind Werte von bis zu 300 zu erreichen, kann es aufgrund von mechanischen Einflüssen zu Brüchen und Defekten in der Röhren kommen. Aufgrund der größeren Substituenten sind die Molekülabstände innerhalb der Nanoröhrenwände größer und die Nanostrukturen daher flexibler und wenig kompakt. Dies bedeutet, dass die (Bz-Tbf) Nanoröhren bei der Aufbereitung nach der Synthese nicht so schnell brechen und daher einen größeren Durchschnittswert für die Längen aufweisen. Das Histogramm der Längenverteilung für die Nanoröhren mit Tbf-Derivaten als Wandmaterial ist in Abbildung 63 zu sehen. In Abbildung 64 ist die Längenmittelwerte inklusive der Streuung um eben diesen Durchschnittswert dargestellt.

Eine weitere Beobachtung, die beim Vergleich der Nanoröhren-Herstellung dieser drei Tbf-Derivate, gemacht wurde, bezieht sich auf Löslichkeit der Aluminiumoxidtemple in Natronlauge: Mit steigender Herstellungstemperatur nimmt die Löslichkeit der Al_2O_3 -Membranen in NaOH ab. Dies könnte durch eine beginnenden Umkristallisation des nano-/mikroporösen Aluminiumoxids bei höheren Temperaturen begründet sein (142).

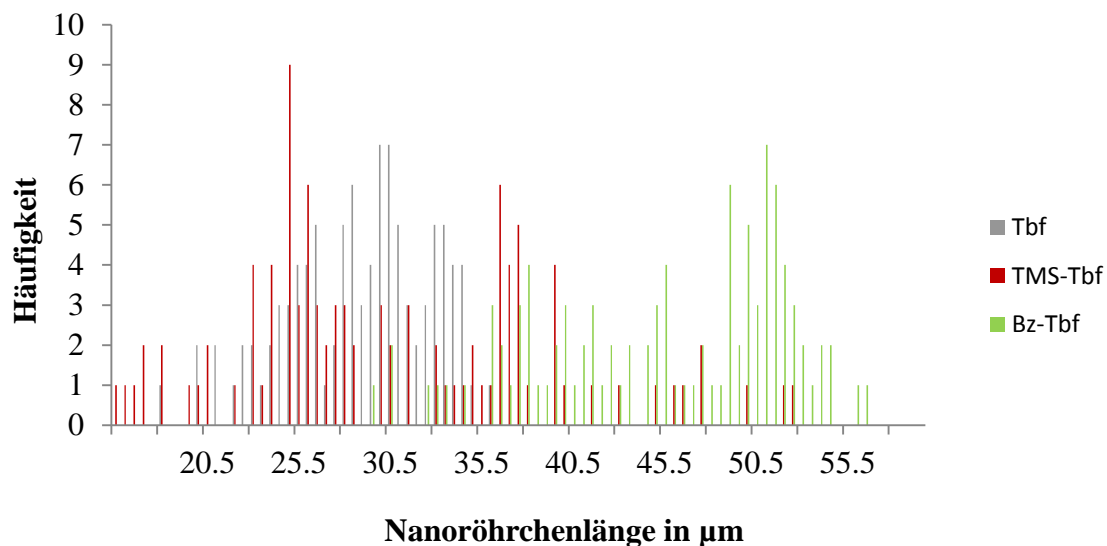


Abbildung 63: Vergleich der Tbf-Derivat-Nanoröhrenlängen

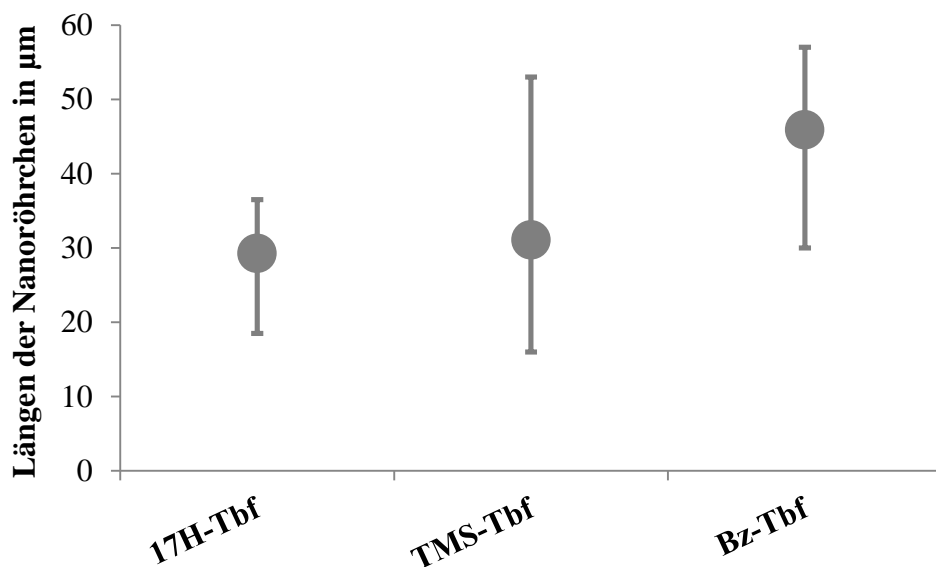


Abbildung 64: Vergleich der Längenmittelwerte der Tbf-Derivat-Nanoröhrchen

Desweiteren wurde die Fluoreszenz des 17H-Tbfs und des 17-TMS-Tbfs, sowohl des jeweiligen Eduktkristalls sowie der synthetisierten Nanoröhrchen (siehe auch Kapitel 4.1.3 und 4.2.3), untersucht (147).

Fluoreszenzuntersuchungen

Da die eingesetzten 17H-Tbf und 17-TMS-Tbf-Edukte Fluoreszenzeigenschaften aufweisen, wurden auch die präparierten Nanostrukturen dahingehend untersucht. Das Ziel dieser Untersuchungen lag einerseits darin anhand der Lumineszenz-Charakteristika auf mögliche Struktureigenschaften der Röhrchen zu schließen und zum Anderen Informationen über die Welleinleitfähigkeit und Exzitonendynamik innerhalb der Nanostrukturen zu erhalten.

Die spektroskopischen Messungen wurden in einer Kooperation von Christian Maibohm durchgeführt. Im Folgenden werden die Ergebnisse kurz zusammengefasst. Für weitergehende Informationen sei an dieser Stelle auf die Dissertation von Christian Maibohm verwiesen(147).

Für die Fluoreszenz-Messungen wurden jeweiligen Edukt-Kristallite (in Form von Einkristallen) mit Ethanol suspensiert. Einige Tropfen dieser Suspension wurden auf einen 1-cm² großes Silicium-Wafer-Stück getropft. Die Aufbereitung Nanoröhrchen-

Proben begann mit der Entfernung des Al_2O_3 -Templates durch Basen wie Natronlauge oder Säuren wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Die freigesetzten Nanoröhrchen wurden abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend wieder aufgenommen. Die so entstandene Suspension wurde auch in diesem Fall auf einen Silicium-Wafer, bzw. auf einen gläsernen Objektträger, gegeben.

Die Raumtemperatur-Messungen wurden in einem Epifluoreszenzmikroskop (Nikon Eclipse ME600D, bzw. Nikon TE2000U als Teil eines von Christian Maibohm entwickelten laser scanning microscopes (LSM)) durchgeführt. Als Anregungsquelle dient eine Quecksilberlampe, deren Emission durch Filterblöcke auf 365 nm justiert wurde. Eine lokale Anregung der Nanostrukturen wurde durch eine frei positionierbare Blende ermöglicht, durch die das Anregungslicht auf einen 7 μm großen Bereich beschränkt werden konnte. Mittels einer CCD (Charge-coupled Device) Kamera konnten Fluoreszenzbilder von verschiedenen Anregungspositionen aufgenommen werden. Raumtemperaturspektren wurden mittels eines fasergekoppelten Spektrometers (OceanOptics Maya) aufgenommen.

Für die temperaturabhängigen Photolumineszenz-Messungen wurden die Proben mittels Silberleitlack zur Verbesserung des thermischen Kontaktes an einem Kryostaten angebracht. Dieser kann durch Befüllen mit flüssigem Helium auf Temperaturen von bis zu wenigen Kelvin abgekühlt werden, wodurch thermische Anteile in den Fluoreszenzspektren minimiert werden können. Zur Anregung wurde ein Dauerstrich Helium-Cadmium-Laser mit einer Wellenlänge von 325 nm bei 4 mW/cm^2 eingesetzt. Das emittierte Fluoreszenzlicht wurde mittels eines Monochromators (Acton SpectraPro-150) in seine spektralen Bestandteile zerlegt und mit einem gekühlten CCD-Detektor gemessen (Princeton Pixes 100).

Abbildung 65 zeigt Raumtemperatur-Mikroskopie Aufnahmen des 17*H*-Tbf-Eduktes und zweier Nanostrukturen unter ganzheitlicher Anregung. Abbildung 66 zeigt die entsprechenden Aufnahmen der auf 17-TMS-Tbf basierenden Strukturen. Beide Edukte weisen eine wohl definierte kristalline Struktur und eine deutliche Fluoreszenz auf. Im Fluoreszenzbild der 17*H*-Tbf-Nanostruktur sind in diesem Fall deutliche Stellen mit höherer Intensität zu erkennen, die auf lokale Defekte hindeuten. Von den 17-TMS-Tbf-Derivaten konnten nur größere Bündel untersucht werden.

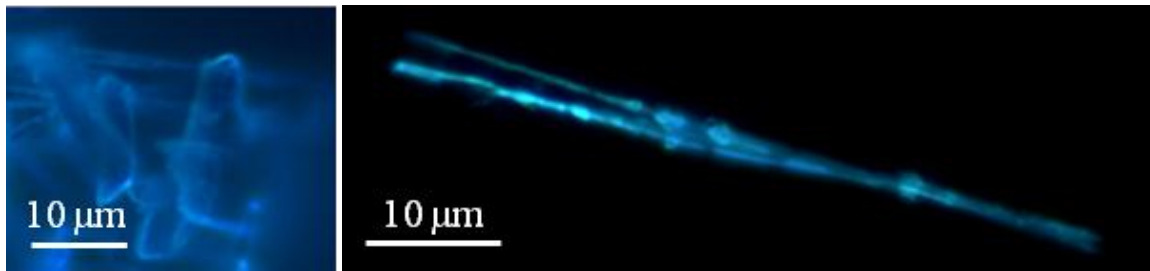


Abbildung 65: Fluoreszenz-Aufnahmen von 17H-Tbf-Edukt-Kristallen (links) und 17H-Tbf-Nanoröhrchen (rechts) (147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 280°C, Temperzeit: 30 min

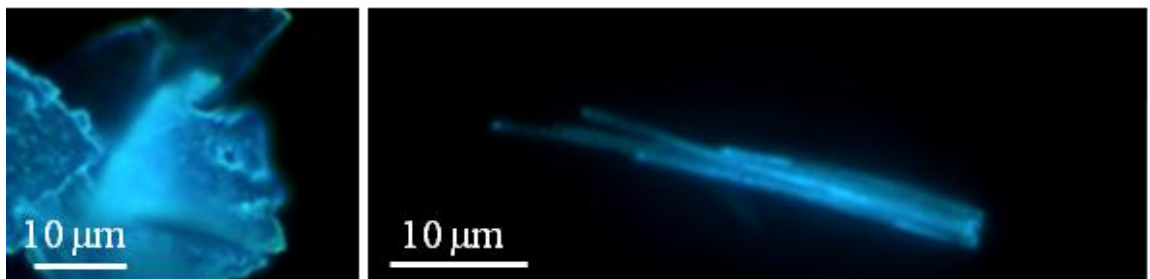


Abbildung 66: Fluoreszenz-Mikroskop-Aufnahme (147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 172°C, Temperzeit: 30 min

Anhand dieser Aufnahmen ist bereits zu erkennen, dass im Verlauf der Nanostrukturierung keine starke Fluoreszenzverschiebung auftritt. Dies zeigt sich auch in den normierten Raumtemperaturspektren in Abbildung 67. Auf der linken Seite dieser Abbildung sind zum einen die beiden Modifikationen des Tbf-Eduktes (8bH-TBF und 17H-Tbf) als auch des TMS substituierten Basismoleküls gezeigt. Durch Anpassung mit Gauß-Funktionen lassen sich einzelne $0 \rightarrow n$ Übergänge, wie sie in Kapitel 2.3.3 diskutiert wurden (siehe auch Abbildung 20, rechte Seite) ermitteln. Das dominanteste Signal resultiert aus dem $0 \rightarrow 1$ Übergang, da der Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen aufgrund von Selbstabsorption unterdrückt wird. Anhand ihres $0 \rightarrow 1$ Fluoreszenzmaximums von 474,6 nm bzw. 453,6 nm lassen sich die 8bH-Tbf und 17H-Tbf-Varianten deutlich unterscheiden. Die spektrale Struktur des TMS-Tbf-Bausteinmoleküls ist dagegen leicht verbreitert. Bedingt durch eine ins Blaue verschobene Schulter entspricht hier das Emissionsmaximum bei 465,7 nm nicht dem ersten Übergang.

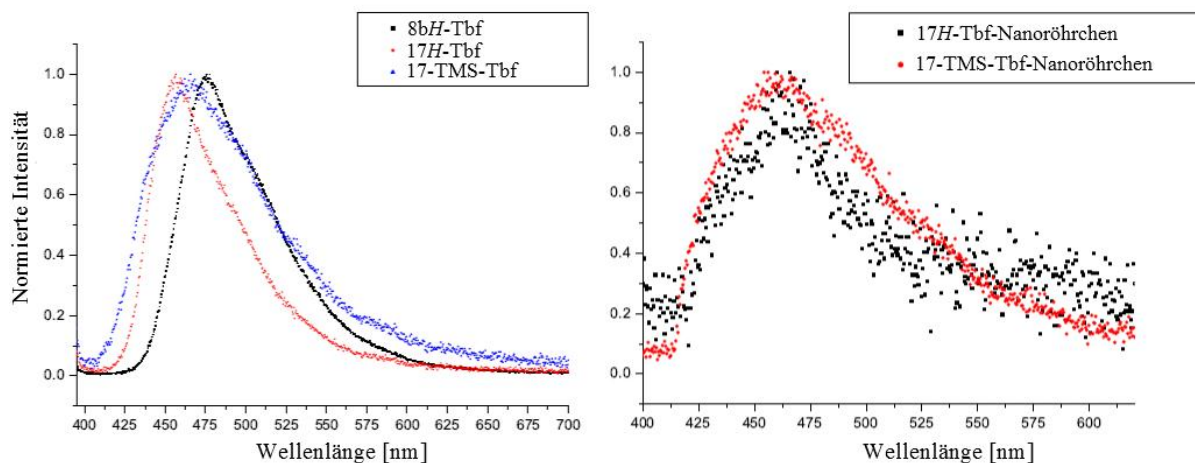


Abbildung 67: Raumtemperatur-Fluoreszenzspektren der Edukte (links) und Nanoröhrchen (rechts) (143).

Die TMS-Gruppe übt im Vergleich zum unsubstituierten 17H-Tbf einen bathochromen Effekt aus, der eine Signalverschiebung um ca. 10 nm bewirkt. Ein ähnlicher Effekt wurde von Maeda et. al. auch in einer Reihe weiterer TMS funktionalisierter Polycyclen gefunden(151). Die Spektren der entsprechenden Nanoröhrchen sind auf der rechten Seite von Abbildung 67 zu sehen. Anhand des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Spektren lässt sich erkennen, dass die Intensität der Fluoreszenz, bedingt durch die geringe Anzahl fluoreszierender Röhrchen, sehr schwach ist. Wie bereits zuvor diskutiert, liegen die Tbf-Nanoröhrchen bedingt durch einen pyrolytischen Prozessschritt in der 17H-Modifikation vor. Beide Nanoröhrchenarten zeigen ein Fluoreszenzmaximum (462,2 nm und 463,2 nm), das einem $0 \rightarrow 1$ Übergang zugeordnet werden kann und zusätzliche schwächere $0 \rightarrow 0$ Übergänge bei 434,6 nm und 436,5 nm (147)(152). Bedingt durch die geringe Dichte an Nanoröhrchen innerhalb des untersuchten Bereiches mag hier die ansonsten auftretende Selbstabsorption unterdrückt sein. 17H-Tbf-Nanoröhrchen zeigen eine Rot-Verschiebung um 10 nm im Vergleich zum Edukt. Im Falle des 17-TMS-Tbfs ist nur eine unwesentliche Blau-Verschiebung zu erkennen. Die geringe Signalintensität erschwert eine exakte Analyse. Festzuhalten ist, dass keine starke Rot-Verschiebung gekoppelt mit einer Verschärfung des Emissionssignals zu beobachten ist, die mit einer möglichen J-Aggregat Bildung in Verbindung gebracht werden könnte.

Mit sinkender Proben temperatur nimmt im Allgemeinen die Linienbreite der einzelnen elektronischen Übergänge ab und das Verhältnis der einzelnen Übergänge ändert sich in Abhängigkeit mit der Phononenwechselwirkung. Tieftemperaturmessungen erlauben somit eine bessere Signalanpassung und eine exaktere Analyse. Durch definiertes

Aufheizen lassen sich durch Änderung der Linienbreite und ihrer spektralen Position Aussagen über die Struktur der zugrunde liegenden Verbindungen machen. Guha et. al. und darauf aufbauend Balzer et. al. diskutieren anhand von Para-Phenylen Nanofasern und verschiedener Poly- und Oligomere den Einfluss der Länge des konjugierten Systems auf die temperaturabhängige Verschiebung der Fluoreszenzsignallage (153)(154).

Wie zuvor diskutiert, wurden die Tieftemperaturmessungen in einem speziellen Aufbau ohne Mikroskop durchgeführt. Eine gezielte Suche nach einzelnen Röhrcchen war somit nicht möglich (147). Innerhalb der Al_2O_3 -Membran (Templat) konnte mit dieser Apparatur eine Fluoreszenz auch bei den 17H-Tbf-Nanoröhrcchen gefunden werden. Wie beispielhaft in Abbildung 65 und Abbildung 66 gezeigt, lagen die 17H-Tbf-Röhrcchen in Suspension allerdings vorwiegend einzeln vor, während 17-TMS-Tbf-Nanostrukturen Bündel bildeten. Dies spiegelte sich bereits in den zuvor gezeigten Raumtemperaturspektren wieder. Eine temperaturabhängige Untersuchung der 17H-Tbf-Nanoröhrcchen außerhalb des Templats war laut Maibohm leider nicht möglich.

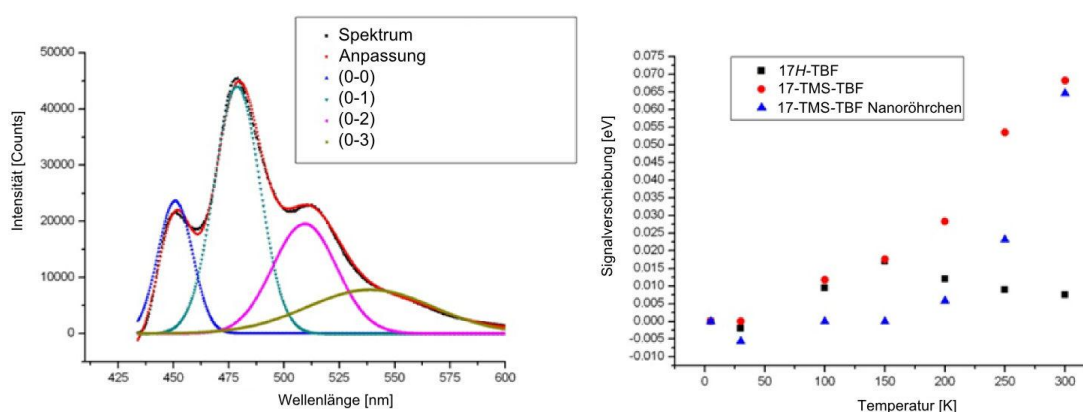


Abbildung 68: Links: 17H-Tbf-Emissionsspektrum, aufgenommen bei 5 K, und Gauß-Anpassung der ersten 4 Übergänge. Rechts: Signalverschiebung des $0 \rightarrow 1$ Übergangs in Abhängigkeit der Temperatur für beide Edukt-Moleküle und 17-TMS-Tbf-Nanoröhrcchen (155).

In Abbildung 68 links ist exemplarisch ein Emissionsspektrum von 17H-Tbf aufgenommen bei 5 K und die Anpassung der ersten 4 Übergänge mittels Gauß-Kurven gezeigt. Die Struktur der Emission ist im Vergleich zu den Raumtemperaturspektren in Abbildung 68 deutlich zu erkennen. Die rechte Seite zeigt die Signalverschiebung in Energieeinheiten des dominanten $0 \rightarrow 1$ Übergangs bei verschiedenen Temperaturen für beide Eduktmaterialien und 17-TMS-Tbf Nanoröhrcchen. Das 17-TMS-Tbf-Basismolekül zeigt eine monotone Blau-Verschiebung mit steigender Temperatur. Maibohm et al. vergleicht das Verhalten dieser Moleküle mit dem langkettiger konjugierter Polymere

(155). Als Ursache für die Verschiebung zu höheren Energien wird eine Änderung des Exzitonenrelaxationsprozeß diskutiert, der dazu führt, dass diese mit steigender Temperatur an kürzeren Kettensegmenten lokalisiert sind und nicht die Möglichkeit bekommen ein globales Energieminimum einzunehmen (153). Im Gegensatz dazu durchlaufen die 17*H*-Tbf-Edukte ein Maximum in der Signalverschiebung im Bereich von 150 K, ähnlich wie es auch bei *p*-6P Nanofasern beobachtet wird (154). Dort wird dieses Verhalten mit einer Phasenänderung während des Aufwärmprozesses in Verbindung gebracht. Das anschließende Abfallen der Signalverschiebung in Richtung längerer Wellenlängen wird mit einer verstärkten Phononenkopplung diskutiert, die es dem Exziton ermöglicht, strahlungslos Energie abzugeben. Dieser Einfluss wird mit dem Huang-Rhys-Faktor beschrieben. Weitere Details hierzu finden sich in (147). Ein solches Verhalten wird vornehmlich bei kürzeren Oligomeren beobachtet (153). Die 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie das Edukt. Die vermehrte Signalverschiebung setzt allerdings erst ab Temperaturen größer 200 K ein. In Bezug auf die vorangegangene Diskussion könnte darauf geschlossen werden, dass die Exzitonen in der Nanostruktur erst bei höheren Temperaturen lokalisiert werden und dementsprechend bei niedrigeren Temperaturen eine erhöhte Mobilität aufweisen.

Zur Beschreibung der Wellenleitfähigkeiten der erzeugten Nanostrukturen muss man zwischen der passiven und aktiven Wellenleitung unterscheiden. Erstere beruht auf dem Transport des eingestrahlt Lichtes entlang einer Vorzugsrichtung, wie sie in üblichen kommerziellen Lichtwellenleitern zu finden ist (156). Deren aktive Materialien bestehen aus einem Kern und einer Ummantelung (Cladding) mit niedrigerem Brechungsindex. Wird Licht so in den Kern des Wellenleiters eingekoppelt, dass es unterhalb des kritischen Winkels am Cladding reflektiert wird, findet ein Transport statt. In aktiven Wellenleitern wird das zu transportierende Licht innerhalb des Wellenleiters, z.B. durch Fluoreszenz, erzeugt. Für einen derartigen klassischen Lichttransport muss die Struktur eine Größe von etwa mindestens der halben Wellenlänge der zu transportierenden Lichtwelle aufweisen. Für die zuvor gezeigten Fluoreszenzmaxima im Bereich von 450 bis 470 nm und einer aktiven Wellenleitung würden die Durchmesser der Nanoröhrchen im Bereich von über 200 nm an der unteren Grenzen liegen. In Hinblick auf einen möglichen Einsatz in organischen Solarzellen sind beide Arten von Wellenleitung interessant, da somit eine höhere Quantenausbeute bei der vielfachen Reflektion und Absorption an der Innenseite der Röhrchenwand möglich ist. Eine weitere wichtige Rolle

bei der Wellenleitung spielen Defekte in der Röhrenstruktur, die als Streuzentren wirken. Auch ein Transport in Form einer gekoppelten Anregung innerhalb des Wandmaterials ist denkbar. Diese Überlegungen zur möglichen Wellenleitung sowie Fluoreszenz sind im Folgenden und in Abbildung 69 schematisch zusammengefasst:

Die Tbf-Derivat-Moleküle innerhalb der Nanoröhren-Wände werden mit Hilfe von UV-Licht optisch angeregt, wodurch innerhalb der Nanostrukturen Fluoreszenz-Licht emittiert wird, welches durch das Nanoröhren propagiert.

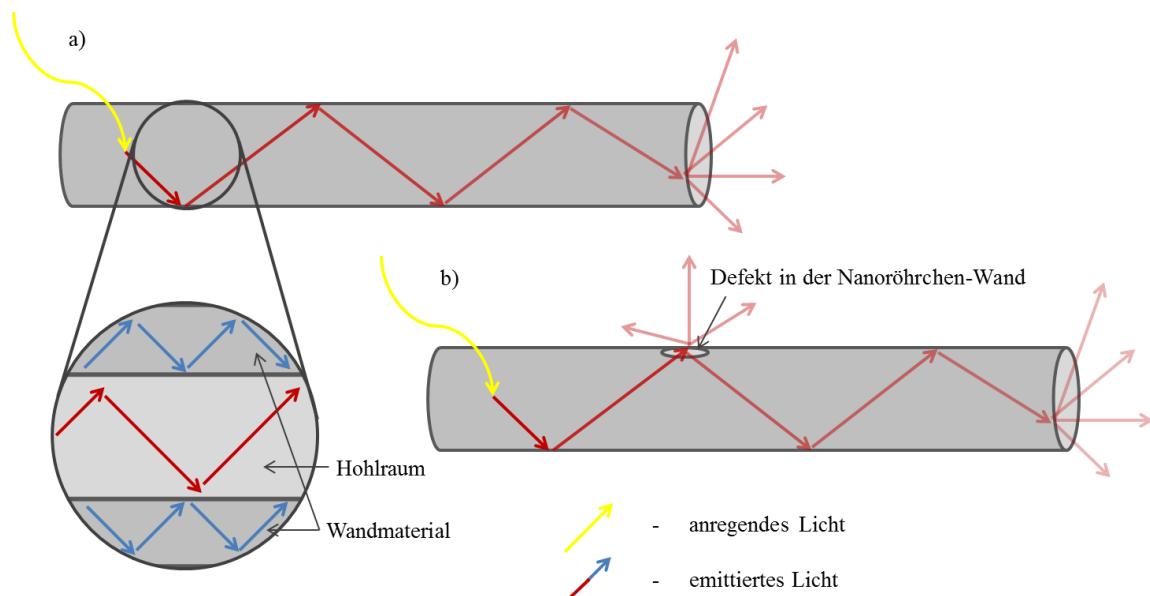


Abbildung 69: Schematische Darstellung der möglichen Theorien zur Wellenleitung innerhalb von (Tbf-Derivat-)Nanoröhren

Trifft dieses Licht erneut auf Tbf-Derivat-Moleküle, wird es zum Teil absorbiert, gestreut und reflektiert. Dies geschieht bei jedem Wand-Kontakt - das Licht bewegt sich durch das Nanoröhren. Aufgrund der Absorption nimmt die Lichtintensität mit jedem Wand-Kontakt weiter ab.

Weisman et al. untersuchten die Fluoreszenz von Kohlenstoffnanoröhren und postulierten, dass Defekte und Fehler innerhalb des Aufbaus eines Nanoröhren die Fluoreszenz des (Kohlenstoff-)Nanoröhrens negativ beeinflussen (157). Diese SCNTs mit Defekten werden von Weisman als „Fluoreszenz-Versager“ (157) bezeichnet, da diese nicht „in ihrem ganzen Potential erstrahlen“ (157). Zudem stellt Weisman die These auf, dass die „maximale Helligkeit [...] proportional zur Länge“ (157) ist.

Die genauen Vorgänge während der Wellenleitung innerhalb eines Nanoröhrchen sind noch nicht eingehend untersucht und im Detail geklärt. So gibt es noch keine Nachweise darüber, ob die Lichtleitung innerhalb der Röhrchenwände oder aber innerhalb des Hohlraumes. Vorangegangene Untersuchungen auf diesem Gebiet beziehen sich entweder auf Nanofasern, wie zum Beispiel *p*-6P-Nanofasern (158) oder auf Kohlenstoffnanoröhrchen (152) (159) (160) (161).

Abbildung 70 zeigt Epifluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen eines 17H-Tbf-Nanoröhrchens mit kompletter Ausleuchtung (oben links) und partieller Anregung mit verschiedenen Abständen zur Röhrchenstirnseite. Die Fluoreszenz ist vollständig und uniform über die gesamte Länge. Dies spricht für eine hohe Defektfreiheit des untersuchten Nanoröhrchens. Auf allen Aufnahmen ist die Fluoreszenzantwort innerhalb des Anregungsspots zu erkennen, die entlang der Längsachse des Nanoröhrchens abfällt. Zusätzlich sind an den Stirnflächen weitere Emissionszentren zu erkennen, deren Intensität vom Abstand zum Anregungspunkt abhängt. Die Nanoröhrchenenden fluoreszieren hell. Defekte in der Wandstruktur würden insbesondere in diesen Bildern als weiteres Streuzentrum, ähnlich den Röhrchenenden, erscheinen. Dies sind deutliche Zeichen für eine aktive Wellenleitung über eine Distanz von mindestens 15,4 μm .

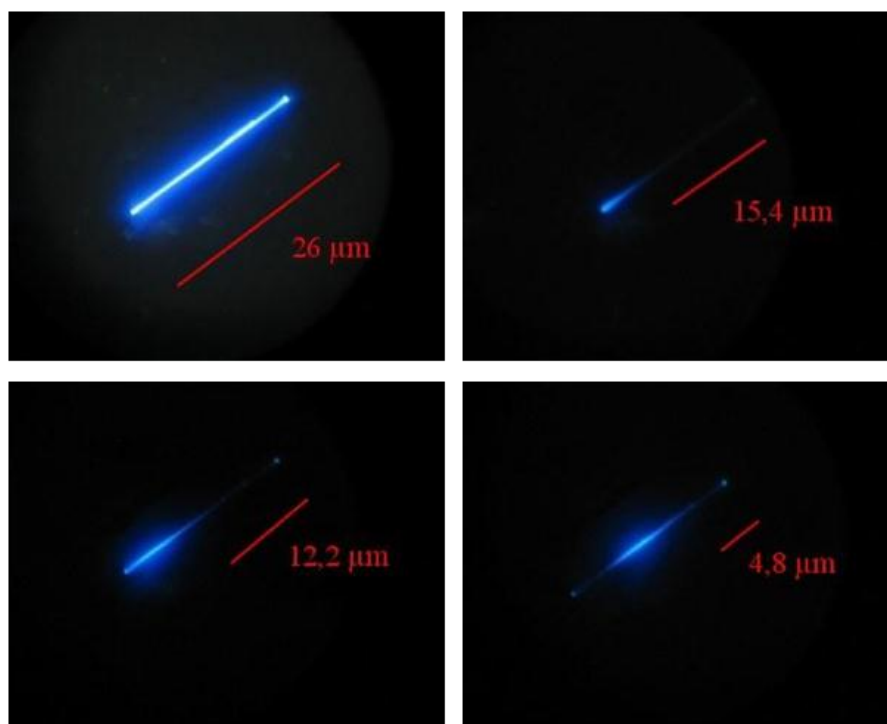


Abbildung 70: Mikroskop-Aufnahmen eines fluoreszierenden und wellenleitenden Tbf-Nanoröhrchens (147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 280°C, Temperaturzeit: 30 min

Mittels Bearbeitung mit *Gwyddion* lassen sich die Mikroskopie-Aufnahmen detaillierter auswerten (162). Dies ist in Abbildung 71 für den Fall der ganzheitlichen Anregung gezeigt. Anhand des Längsprofils erkennt man den flachen Intensitätsverlauf der Anregungsquelle, wie dieser auch in (147) diskutiert wird. Bereits hier lässt sich ein leicht erhöhtes Fluoreszenzsignal an den Röhrenenden erkennen. Auch im Querschnittsprofil zeichnet sich der Röhrendurchmesser deutlich durch einen Intensitätsabfall ab. Deutlicher wird dies in der 3D-Fehlfarben-Aufnahme für die Anregung im Abstand von $4,8\ \mu\text{m}$ (Abbildung 72, rechts) und dem entsprechenden Intensitätsprofil (Abbildung 72, links, blaue Kurve). Desweiteren kann man hier zwei Defektstellen beobachten (162).

Im Gegensatz zu den einzelnen *17H*-Tbf-Nanoröhrchen erfolgten die Experimente beim TMS-Tbf an Nanoröhrchenbündeln (siehe Abbildung 73). Die (3D-)Fehlfarben-Bilder der Fluoreszenzintensitätsverteilung sowie die Intensitätsprofile des *17*-TMS-Tbf-Nanoröhrchenbündel sind in Anhang zu finden.

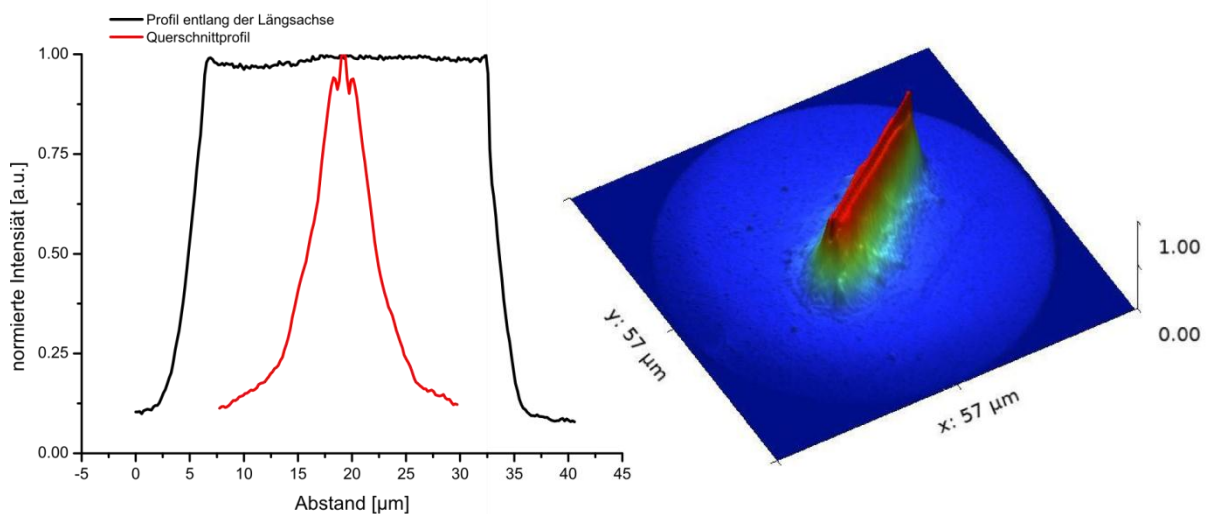


Abbildung 71: Fluoreszenzbild eines *17H*-Tbf-Nanoröhrchen unter Totalausleuchtung. Links: Intensitätsprofile entlang der Nanoröhrchenlängsachse und quer dazu. Rechts: 3D Fehlfarbenbild des Intensitätsverlaufes.

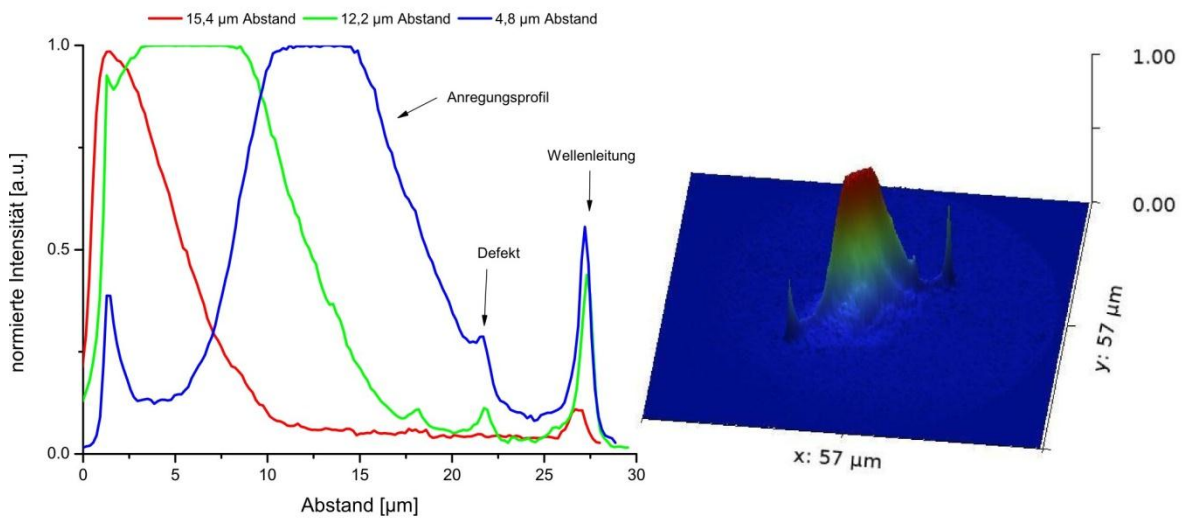


Abbildung 72: Links: Intensitätsprofile entlang der Längsachse des Nanoröhrchens für verschiedene Anregungspositionen. Rechts: 3D Fehlfarbenbild des Intensitätsverlaufs für 4,8 µm Abstand.

Auf allen Aufnahmen ist die Fluoreszenzantwort innerhalb des Anregungspots zu erkennen. Desweiteren bilden auch in diesem Fall die Röhrchenenden weitere Emissionszentren, deren Strahlungsintensität vom Abstand zum Anregungspunkt abhängt. Ebenso wie die 17H-Tbf-Nanoröhrchen sind die 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen zur Wellenleitung befähigt. Allerdings sind hier leichte Unterschiede im Vergleich mit den 17H-Tbf-Nanoröhrchen zu sehen: Es treten einige wenige punkartige Streuzentren auf, dies spricht für das Auftreten von Defekten in Nanoröhrchen-Wänden, was sowohl durch die REM- als auch durch die TEM-Aufnahmen der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen bestätigt wurde. Zudem wird deutlich, dass die einzelnen Röhrchen innerhalb des Bündels leicht unterschiedlich fluoreszieren, was ebenfalls auf geringe Unterschiede im Aufbau der einzelnen Nanoröhrchen schließen lässt.

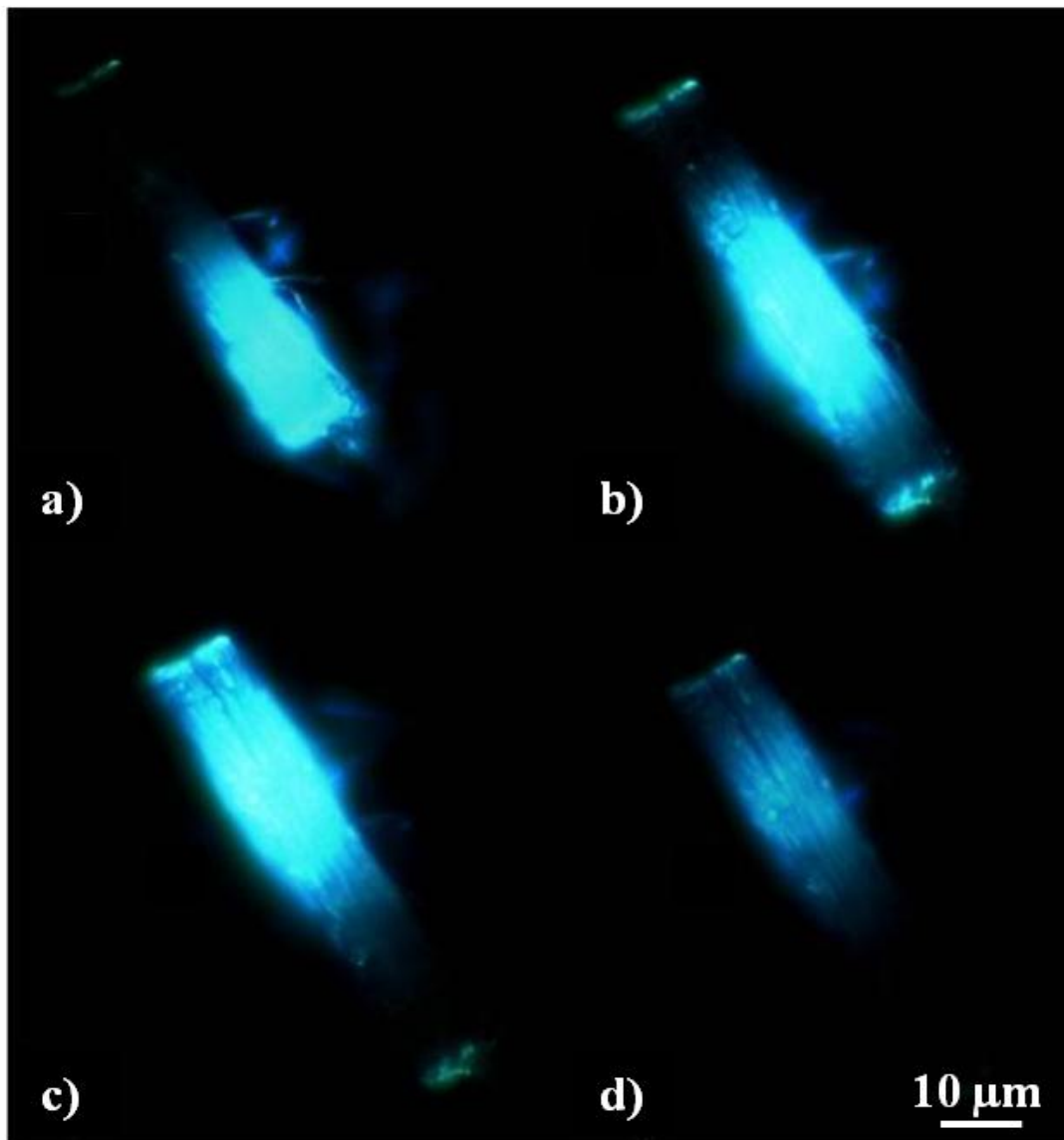


Abbildung 73: Fluoreszenz-Mikroskop-Aufnahmen eines wellenleitenden Bündels mit 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen(147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 172°C, Temperzeit: 30 min

Die Dämpfung der aktiven Wellenleitung innerhalb dieser Nanostrukturen wird durch die Readsorption an den Röhrcheninnenwänden und der Streuung an Defektstellen beeinflusst. Der Intensitätsverlust in Abhängigkeit des Abstands von der Anregungsquelle lässt sich mit einem exponentiellen Ansatz beschreiben aus dem man eine Dämpfungskonstante mit der Einheit einer reziproken Länge erhält. Christian Maibohm hat dies für beide Arten von Nanoröhrchen durchgeführt, wobei aufgrund des nicht Gaußförmigen Anregungsprofils nur größere Abstände von der Lichtquelle berücksichtigt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 74 dargestellt. Er ergibt sich für 17H-Tbf-Nanoröhrchen eine Dämpfung von $0,291 \pm 0,05 \text{ m}^{-1}$ und für 17-TMS-Tbf eine Dämpfung von $0,0974 \pm 0,005 \text{ m}^{-1}$. Die Werte sind um eine Faktor 10 bzw. 3 höher als von *p*-6P

Nanofasern (155). Die Ursache liegt vermutlich in der Polykristallinität der Nanoröhrchen und der verstärkten Streuung an Domänengrenzen.

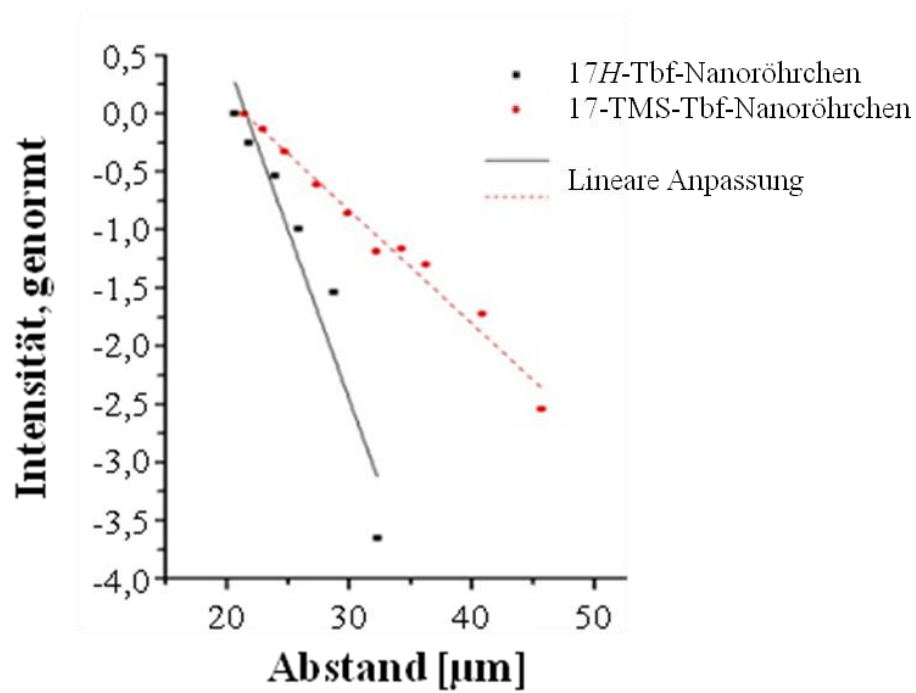


Abbildung 74: Logarithmische Darstellung der normierten Intensität in Abhängigkeit des Abstandes von der Anregungsquelle für 17H-Tbf- und 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen (147)

4.5 Farbstoff-Nanoröhrchen

Farbstoff-Nanoröhrchen weisen ein großes Potential als submikrometergroße Lichtquelle mit definierter Energie für Anwendungen in der Optoelektronik auf. Des Weiteren sind Farbstoff-Nanoröhrchen auch in der Entwicklung von Quantencomputern, in denen Photonen und deren Zuständen die Rolle der Informationsträger übernehmen, anwendbar. Auch können sie potentiell als Sonden in der optischen Nahfeldmikroskopie (SNOM: scanning near field optical microscopy) genutzt werden (163).

Farbstoffsysteme sind für die Forschung im Bereich der Polaritonenforschung interessant. Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP: surface plasmon polariton) sind Quasipartikel aus der Wechselwirkung von Licht mit freien Oberflächenelektronen, wie zum Beispiel in Metallen. Die Photonen werden an der Metallgrenzfläche „gefangen“ und können entlang dieser wandern. Durch das Einbringen von Metallen in die Farbstoffröhrchen können diese Effekte untersucht werden (163).

Mit elektrolumineszierenden Nanoröhrchen, also Nanoröhrchen aus Farbstoffen, die durch das Anlegen einer Spannung zum Leuchten gebracht werden können, lassen sich möglicherweise auch lokale Lichtquellen für Spektroskopieanwendungen in kleinen Sonden realisieren (Lab on a chip) (163).

Die Farbstoff-Nanoröhrchen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden sollen, sind für Untersuchungen mit Hilfe des SNOM durch Dirk Hoogestraat und für weiterführende Anwendungen im Rahmen weiterer Bachelor- und Masterarbeiten hergestellt worden.

Die Herstellung der Farbstoffröhrchen unterscheidet sich in Teilen von der zuvor beschriebenen Synthese der Tbf-Derivat-Nanoröhrchen. Diese Unterschiede und etwaige Neuerungen bezüglich des Herstellungsverfahrens und des verwendeten Equipments (siehe zum Beispiel Kapitel 4.5.2) werden in den jeweiligen Unterkapiteln beschrieben, die den jeweiligen Prozess beinhalten.

4.5.1 „Hitci“-Nanoröhrchen

Bei 1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid („Hitci“) handelt es sich um einen handelsüblichen Laserfarbstoff. Dieser soll eingesetzt werden, um Nanoröhrchen aus Farbstoff-Lösung herzustellen.

Die Strukturformel dieses Laserfarbstoffes ist in Abbildung 75 dargestellt.

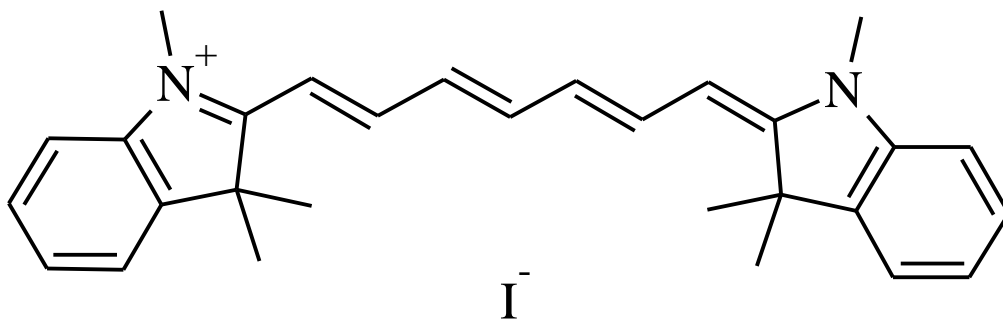


Abbildung 75: Strukturformel des Salzes des 1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid-Farbstoffes

Das Besondere an dem Farbstoff und somit auch an den Nanoröhrchen aus „Hitci“ besteht darin, dass die Absorption bei 750 nm liegt und somit in der Nähe des Spektrums des beim SNOM eingesetzten Femtosekundenlasers.

Dieser Farbstoff zeichnet sich durch eine hervorragende Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln aus. Die Herstellung der „Hitci“-Nanoröhrchen erfolgt daher aus Lösung. Hierzu wird der Farbstoff in Ethanol gelöst und eine gesättigte Lösung hergestellt. Diese Lösung wird für mindestens 30 min gerührt.

Aluminiumoxidmembranen mit spezifizierten Porendurchmessern von 200 nm werden auf eine planare Oberfläche gegeben und mit Ethanol gereinigt. Dies öffnet die Poren und befreit sie von Verunreinigungen. Dann werden die Templatoberflächen mit der „Hitci“-Ethanol-Lösung betropft. Dieser Vorgang wird fünfmal wiederholt, wobei zwischen den Durchführungen zwei Minuten gewartet wird. Nach der letzten Wiederholung werden die befüllten Template mindestens 24 Stunden ruhen gelassen, damit das Ethanol verdampfen kann. Dieser Vorgang kann durch Lagerung im Wärmeschrank beschleunigt werden.

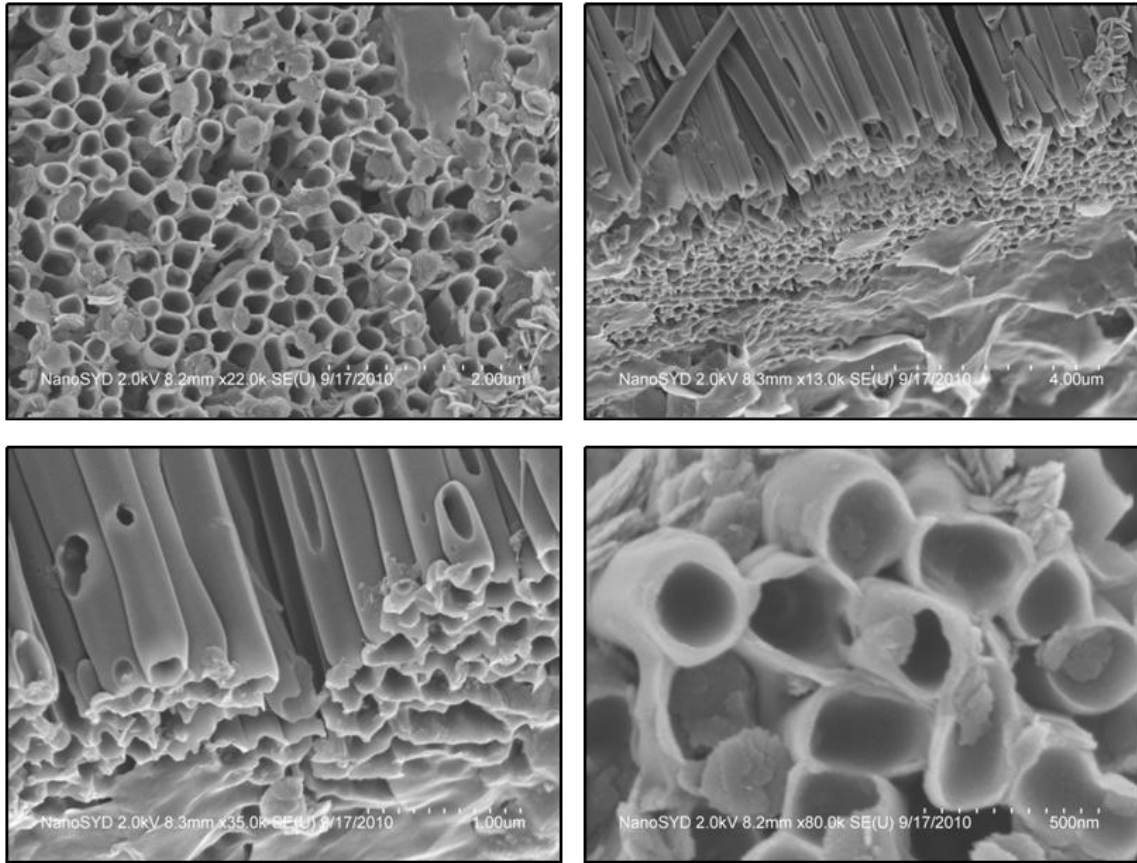


Abbildung 76: REM-Aufnahmen von 1,1',3,3',3,3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid - Nanoröhrchen, AuPd bedampft, NanoSYD

Um die „Hitci“-Nanoröhrchen aus den Templaten zu lösen und sie mit Hilfe des REM zu analysieren und charakterisieren, werden die befüllten Membranen über Kopf mit Hilfe von Kohlenstoffklebepads auf Edelstahl-REM-Träger geklebt und in 1,5 molare Natronlauge gegeben. Verglichen mit den Tbf-Derivat-Nanoröhren ist der Ätzvorgang bei den „Hitci“-Nanoröhrchen deutlich schneller und bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen, da es in diesem Fall aufgrund der geringen Temperatur beim Nanoröhrchen-Herstellungsprozess zu keiner Änderung der Kristallstruktur des Aluminiumoxides kommt. Um die Auflösung im REM zu verbessern, werden die separierten Nanoröhrchen mit Gold-Palladium beschichtet. Die Dicke dieser Schicht variiert zwischen fünf bis acht Nanometern.

Die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen („Hitci“-Nanoröhrchen) sind in Abbildung 76 zu sehen und verdeutlichen das Problem mit der großen Löslichkeit der „Hitci“-Farbstoffes, da deutlich große Defekte in den Nanoröhrchenwänden zu sehen sind (Abbildung 76 unten links). Zusätzlich sind in allen vier Aufnahmen Aluminiumoxid-Membran-Reste zu erkennen. Der Farbstoff, und somit

auch die Nanoröhrchen, ist auch ein wenig in Wasser löslich. Da die Separation der Nanoröhrchen durch Natronlauge geschieht und Wasser den Hauptteil der Lauge darstellt, besteht die Gefahr, dass die Nanoröhrchen beim Auflösen aus dem Templat zerstört werden. So sind in den Nanoröhrchenwänden deutliche Defekte in Form von Löchern und Brüchen zu erkennen (siehe Abbildung 76). Daher ist es sehr wichtig, die Einwirkzeit der Natronlauge auf die Template so kurz wie möglich und so lang wie nötig zu wählen, um die Defekte zu minimieren.

Leider waren aufgrund der REM-Aufnahmen keine Auswertungen bezüglich der Längenverteilung der Nanoröhrchen möglich. Das Histogramm der Nanoröhrchen-Durchmesser ergibt einen Durchschnittswert von 274,04 nm ($\varnothing_{\text{Durchmesser}} = 274,04 \text{ nm}$) bei eingesetzten 200 nm-Template (siehe Abbildung 77), allerdings sind die wirklichen Durchmesser größer als angegeben. Dies kann zum Einen an der Varianz der Porengrößen der eingesetzten Template (siehe auch Kapitel 3) liegen, wie auch bei den Nanoröhrchen mit Tbf-Derivaten als Wandmaterial. Zudem liegt die Vermutung nahe, dass sich die Nanoröhrchen während des Separationsprozesses in wässriger Natronlauge ausdehnen. Dies sind Gründe für die Abweichung des ermittelten Durchmessers der Farbstoff-Nanoröhrchen von den ausgeschriebenen Durchmessern der Templatporen.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass das Templat-Benetzungs-Verfahren auch bei ionischen Verbindungen anwendbar ist.

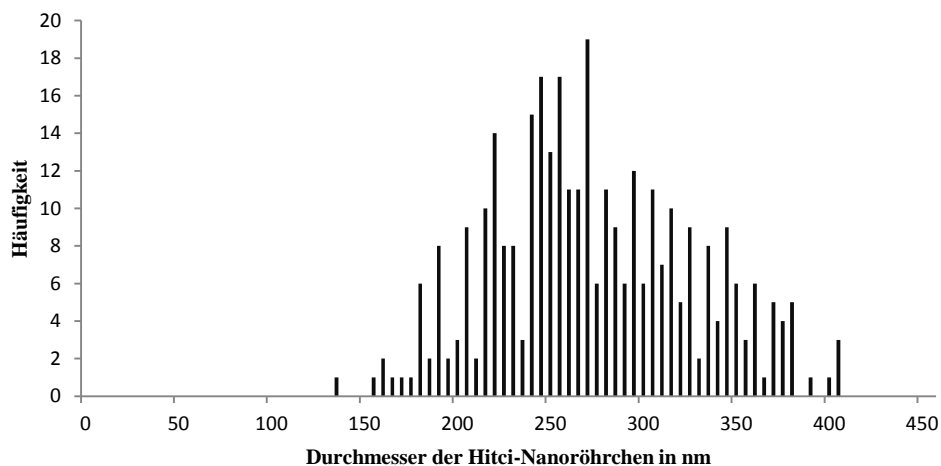


Abbildung 77: Vergleich der Durchmesser der 1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid -Nanoröhrchen

4.5.2 Rubren-Nanoröhrchen

Bei Rubren handelt es sich um 5,6,11,12-Tetraphenyltetracen, einem polycyclischen Fluorophor.

Für die Herstellung von Rubren-Nanoröhrchen wird zunächst das rote Edukt-Pulver in Lösungsmitteln wie Toluol oder Dichlormethan gelöst und auf die Aluminiumoxidmembranen (AAO) aufgetropft (146).

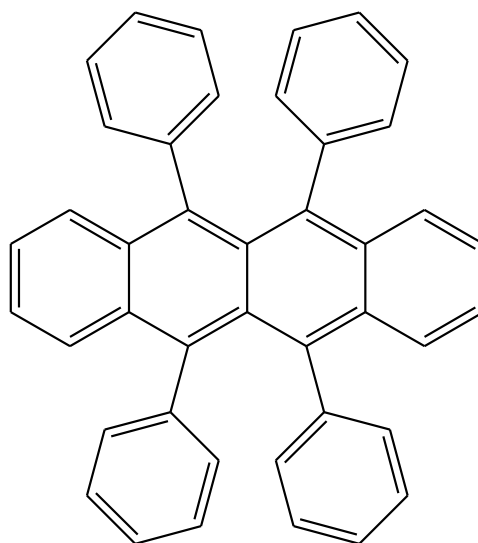


Abbildung 78: Strukturformel des Rubrens

Nach Verdampfung des Lösungsmittels (dies kann durch einen Heizprozess bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels beschleunigt werden) wird das AAO-Templat mit Hilfe eines Ätzprozesses durch Natronlauge entfernt. Durch die histographische Auswertung der REM-Aufnahmen (siehe

Abbildung 80) der Rubren-Nanoröhrchen (Lsg) wurden folgende Ergebnisse für die Längen und Durchmesser dieser Nanoröhrchen erhalten:

Tabelle 12: Mittelwerte der Durchmesser und Längen der Rubren-Nanoröhrchen aus Lösung

	Toluol	Dichlormethan
Durchmesser /nm	266,9 ± 52,6	224,5 ± 44
Längen /µm	26,7 ± 15	4,3 ± 2

Die REM-Aufnahmen der Rubren-Nanoröhren aus Lösung (Abbildung 80), oben Toluol und unten Dichlormethan) zeigen große Bündel dieser Strukturkörper, allerdings weisen

sie deutliche Defekte auf. Weitere Ausführungen zu diesem Thema sind in der durch mich betreuten Masterarbeit von Rebecca Horeis zu finden (146).

Zum Vergleich und zur Vermeidung der beobachteten Defektstrukturen wurden neben der Präparation mit Hilfe von Lösungsmitteln auch Rubren-Nanoröhrchen aus Edukt-Schmelze hergestellt. Hierzu wurde das rötliche Rubren-Edukt-Pulver gleichmäßig auf den Aluminiumoxid-Membranen verteilt und im Röhren-Ofen unter Verwendung der in Tabelle 7 angegebenen Heizrampe erhitzt. Zur Idealisierung dieser Heizrampe wurde zuvor eine Messung der dynamischen Differenzkalorimetrie des Rubrenfeststoffes zwecks Schmelzpunktbestimmung durchgeführt (siehe Abbildung 79).

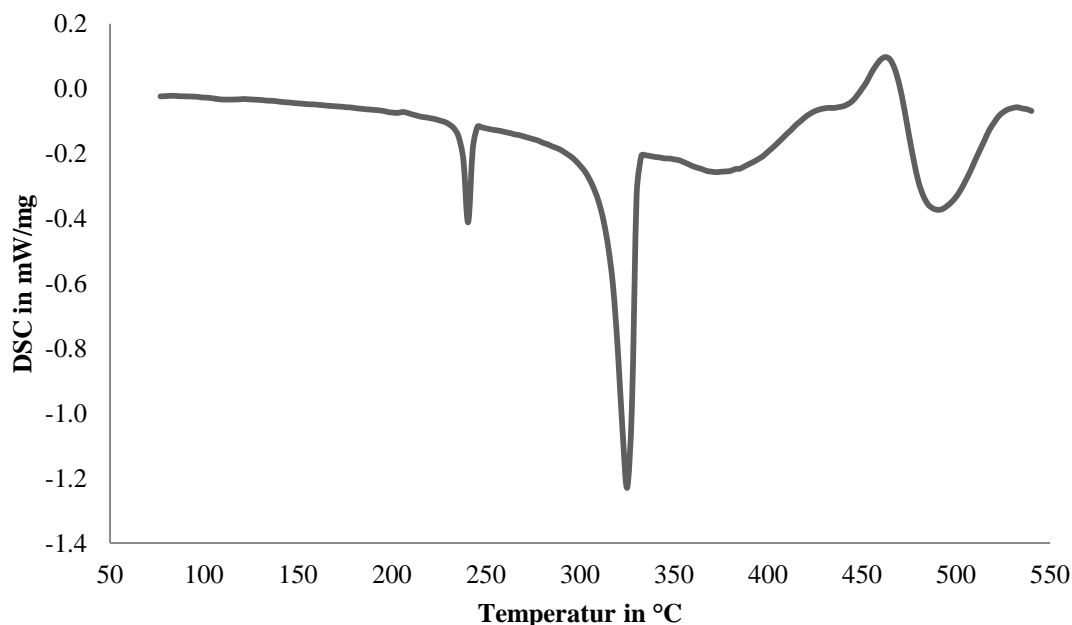


Abbildung 79: Graph der DSC von Rubren; Starttemperatur: 76,9 °C, Endtemperatur: 540,1 °C, Rampe: 10°C/min

Ein erstes endothermes Signal tritt bei circa 240°C auf und markiert wahrscheinlich den Abgang der Benzyl-Gruppen. Das zweite Signal, ebenfalls endotherm, liegt im Bereich von knapp 100°C oberhalb des ersten, in eben diesem Bereich schmilzt vermutlich der verbliebene, dem Pentacen ähnlichen, Benzylgruppenrest. Eine Analyse mit der ¹H-NMR-Spektroskopie könnte genutzt werden, um die Molekülstruktur innerhalb der Nanoröhrchen zu bestimmen.

Zwar lässt der Graph der DSC vermuten, dass die ideale Temperatur für den Nanoröhrchen-Bildungsprozess daher bei circa 320 bis 330 °C liegt, doch bei den Versuchen für die Herstellung von Rubren-Nanoröhrchen kristallisierte sich eine Temperatur von 355 °C als ideal heraus.

Die verwendete Heizrampe ist in Tabelle 14 dokumentiert:

Tabelle 13: Bedingungen die Rubren-Nanoröhrchen-Herstellung aus Schmelze

Temperatur /°C	Zeitspanne /min	Prozess
20 – 355	30	Heizen
355	30	Tempern
355 - 20	150	Abkühlen

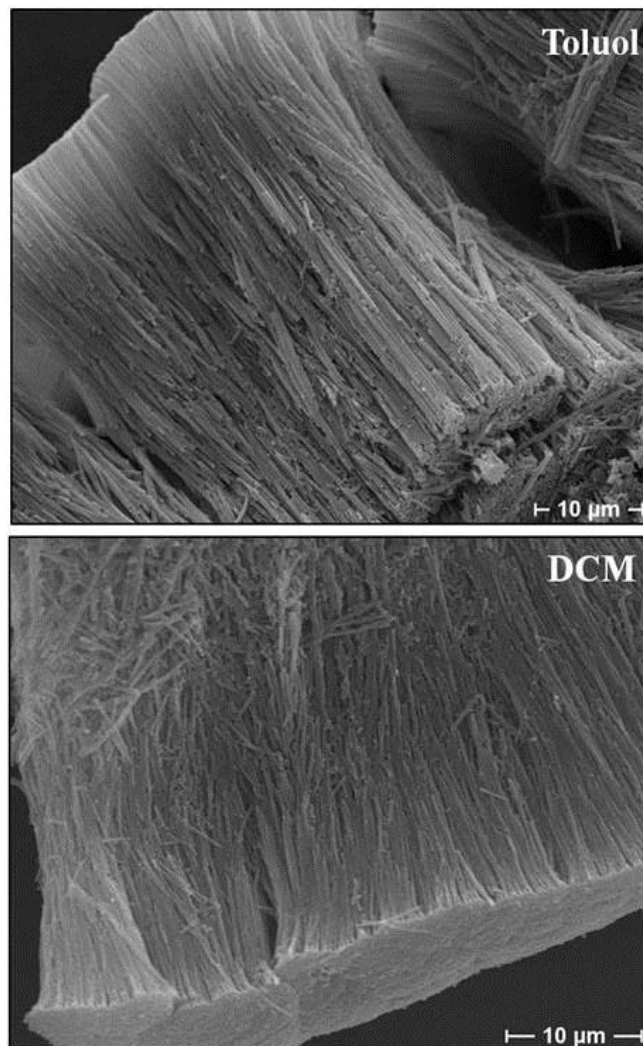


Abbildung 80: REM-Aufnahmen von Rubren-Nanoröhrchen aus Lösung; (a)Toluol; (b) Dichlormethan (146)

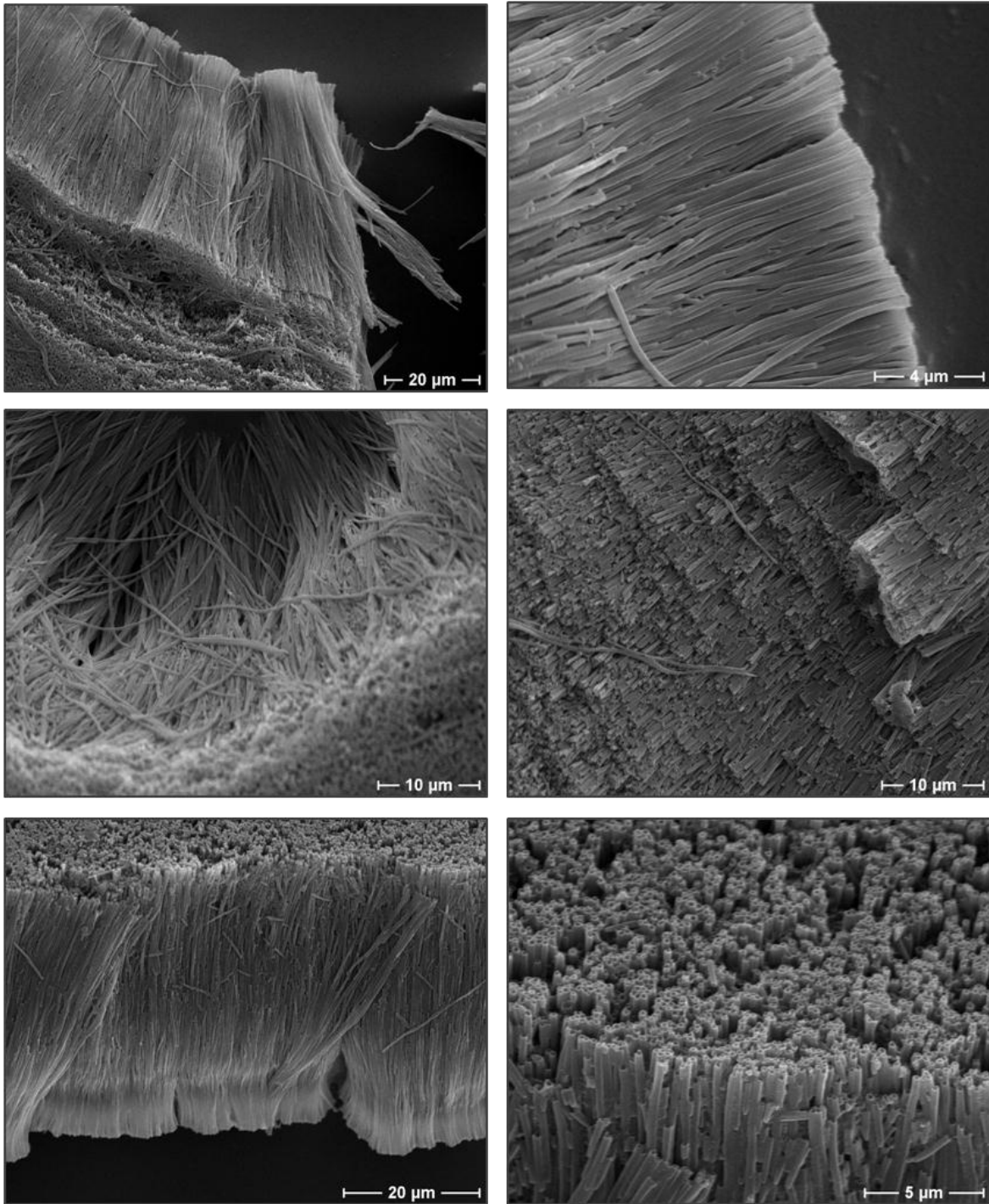


Abbildung 81: REM-Aufnahmen von Rubren-Nanoröhrchen; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 355°C, Temperzeit: 30 min, Gold-bedampft

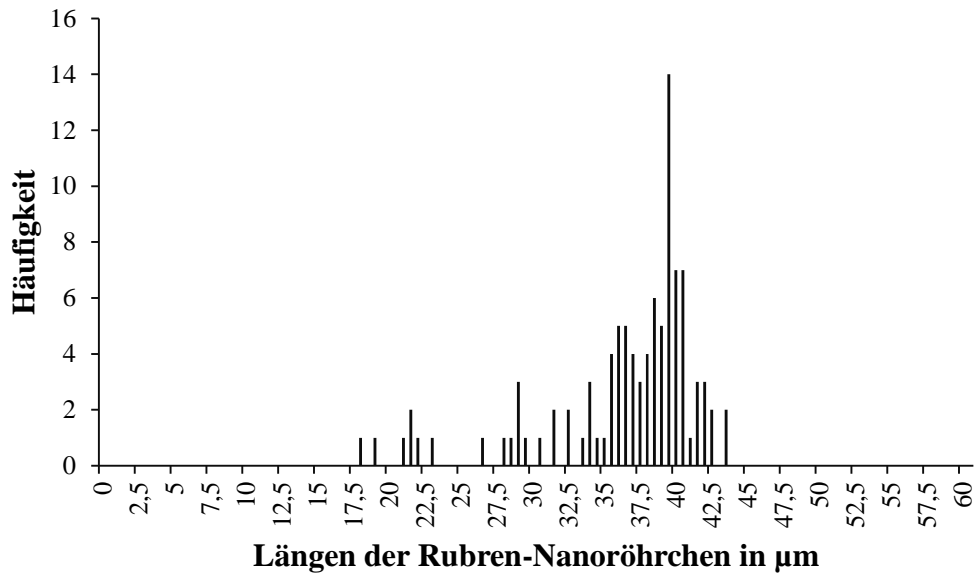


Abbildung 82: Längenvergleich der Rubren-Nanoröhrchen aus Schmelze

Die Ergebnisse für die Nanoröhrchen aus Rubren-Pulver sind auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 81 zu sehen. Besonders die REM-Aufnahmen oben rechts sowie Mitte links zeigen deutlich die Abnahme der Defektdichte in den Rubren-Nanoröhrchenwänden. Wie alle REM-Aufnahmen dieser Gruppe zeigen, liegen auch diese Nanoröhrchen überwiegend in Bündeln vor, in denen sich die Röhrchenstrukturen gegenseitig stabilisieren. Die Auswertung der Größenverteilung ergibt einen Durchschnittswert von 37,2 µm für die Längen der Rubren-Nanoröhrchen aus Schmelze. Verglichen mit den Nanoröhrchen aus Rubren in Lösung (siehe Tabelle 14) zeigt sich deutlich, dass, bezogen auf die Längen der Rubren-Nanoröhrchen, das Herstellungsverfahren aus Schmelze das geeignetere ist.

Tabelle 14: Vergleich der Durchschnittslängen der Rubren-Nanoröhrchen

Herstellungsverfahren	Längendurchschnittswert / µm
aus Dichlormethan	4,3
aus Toluol	26,7
aus Schmelze	37,2

4.5.3 Coumarin 47-Nanoröhrchen

Neben Rubren und Hitci scheint auch Coumarin ein vielversprechender Laser-Farbstoff für die Nanoröhrchen-Herstellung zu sein. Es wurden sowohl Coumarin 47 als auch Coumarin 102 eingesetzt. Die Strukturformeln dieser beiden Verbindungen sind in Abbildung 83 gezeigt.

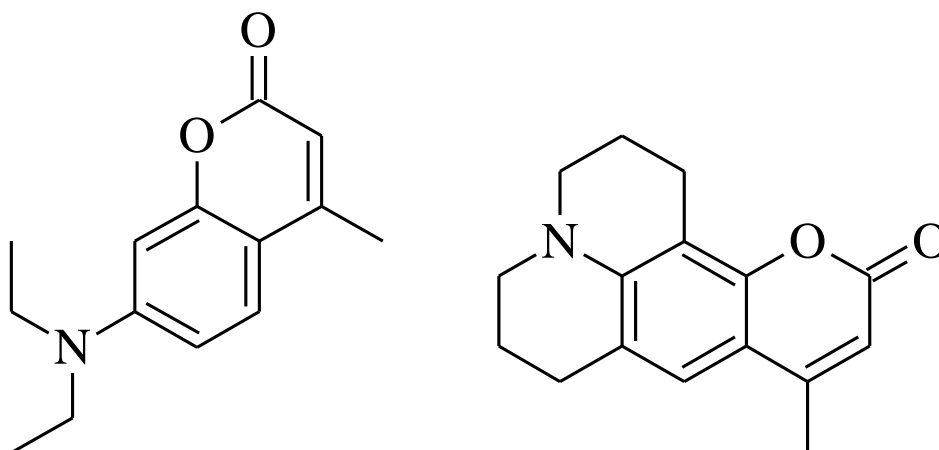


Abbildung 83: Strukturformel des Coumarin 47 (links) und des Coumarin 102 (rechts)

Da bei Laseranwendungen von Coumarin Ethanol und Methanol die Lösungsmittel der Wahl sind, wurden diese und auch Dichlormethan für die Herstellung von Coumarin-Nanoröhrchen verwendet.

Um die nötigen Lösungen herzustellen, wurden drei Mikrolöffel des jeweiligen Coumarin-Pulvers in 15 ml Lösungsmittel (Ethanol, Methanol oder Dichlormethan) gegeben und für wenige Minuten gerührt.

Auch in diesem Fall wurden Aluminiumoxid-Membranen als Template genutzt und die Oberflächen dieser mit dem gleichen Lösungsmittel gereinigt, welches auch genutzt wurde, um das Coumarin zu lösen. Die Coumarin-Lösung wurde fünf Mal auf die Templat-Oberfläche getropft, zwischen den einzelnen Auftragungen wurde jeweils eine Minute gewartet. Abschließend wurde noch 24 h gewartet, bevor die Template durch einen Ätzvorgang mit Natronlauge bzw. Schwefel- oder Phosphorsäure entfernt werden.

Auffällig ist, dass sich die Herstellung von Coumarin-Nanoröhrchen deutlich schwieriger gestaltet, als bei den zuvor eingesetzten Edukten. Grund hierfür ist auch die gute

Löslichkeit des Coumarins. Da Coumarin auch in Wasser löslich ist, ist die Entfernung des Templates schwierig und gelingt durch Einsatz von Säure effektiver als bei der Verwendung von wässriger Natronlauge.

Beispielhaft sollen an dieser Stelle zwei REM-Aufnahmen (164) dieser Coumarin-Nanostrukturen, Gold-bedampft, gezeigt werden. Zu sehen sind Bündel von Coumarin-Nanofasern. Gründe für die Entstehung von Fasern statt Röhren wurden bereits zuvor erwähnt und in Abbildung 43 schematisch dargestellt. Zudem handelt es bei den Coumarin-Farbstoffen um deutlich kleinere aromatische Systeme als Rubren oder Tbf, die Einbindung zweier Heteroatomgruppen (Sauerstoff und Stickstoff) in eben dieses kleine aromatische System stellt einen weiteren Unterschied dar. Auch diese kleine Molekülstruktur als auch die Heteroatome könnten weitere Gründe für die Ausbildung von Nanofasern sein. Die Molekülstruktur könnte die Ausbildung einer kompakten Schicht stören, auch die Heteroatome könnten sich aufgrund der freien Elektronenpaare/der hohen Elektronegativität etwas abstoßen und den gleichen Effekt haben. Aufgrund dieser nicht vollständig kompakten Monolagen sowie möglichen Defekten innerhalb der Schichten kommt es zur Ausbildung von Nanofasern (siehe auch Kapitel 4.1.3).

Für nähere Ausführungen der Templat-Auflösung durch Säuren und Herstellung von Coumarin-Nanoröhrchen sei an dieser Stelle auf die Bachelorarbeit von Vanessa Maren Timmermann, Universität Oldenburg verwiesen (164). Allerdings soll kurz auf die Klemmvorrichtung eingegangen werden, die verhinderte, dass sich die Template, die mit Hilfe eines Klebers, meist Kohlenstoffklebepads, Tempfix oder Silberleitlack, auf Edelstahl-REM-Träger verbunden sind, wieder von den Trägern lösen.

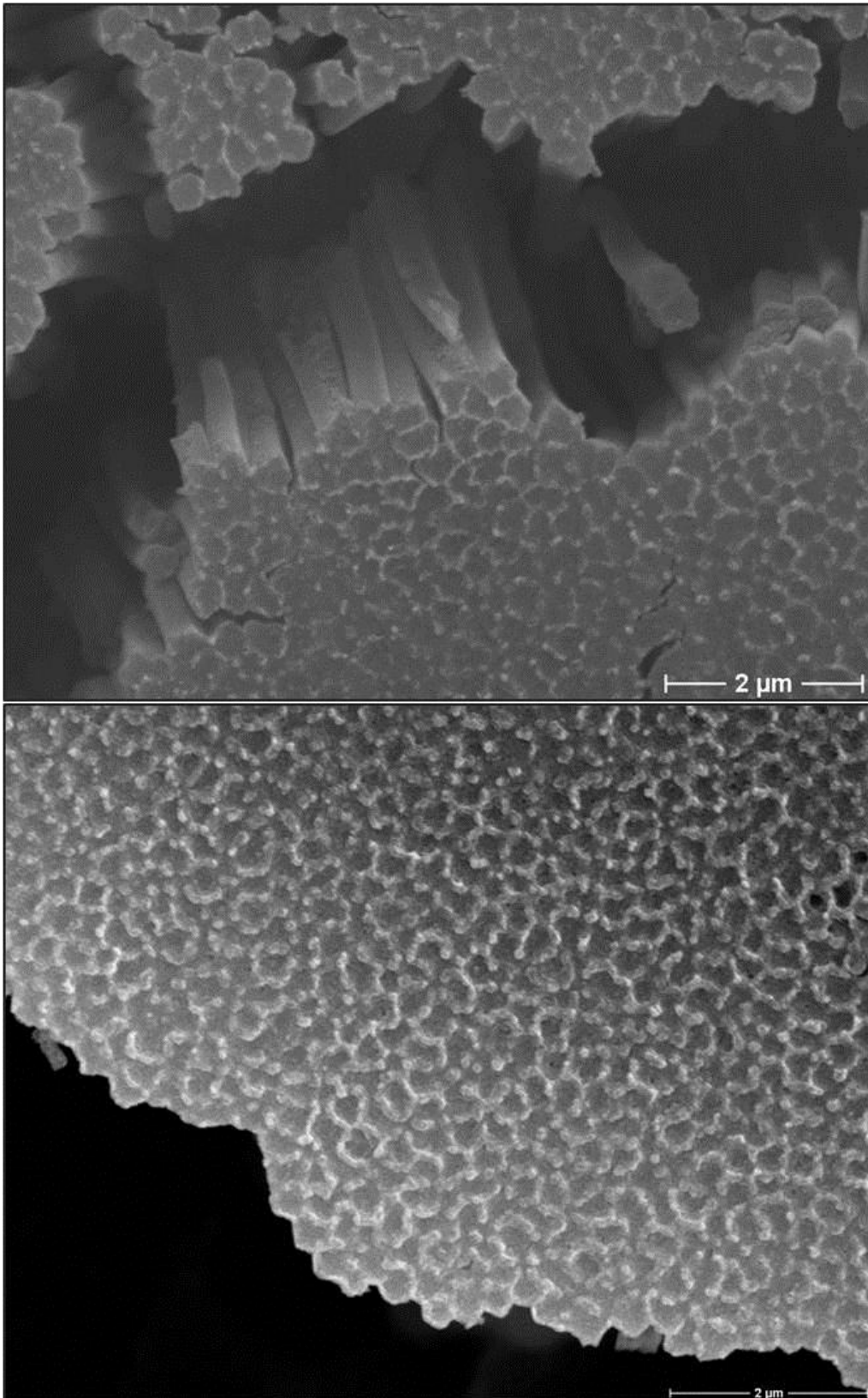


Abbildung 84: REM-Aufnahmen der Coumarin 47-Nanostäbchen, Gold-bedampft (164)

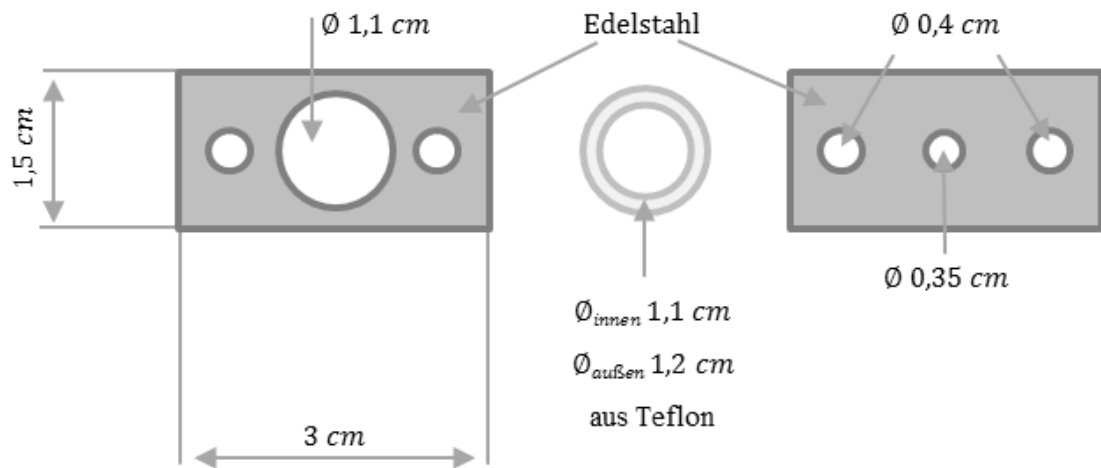


Abbildung 85: Skizze der Klemmvorrichtung

Hierfür wird der Templat-bestückte REM-Träger mit dem Stift in die untere Platte gegeben und der Teflonring auf das Templat gelegt, bevor die Deckplatte mit der großen Aussparung oberhalb des Templates mit der unteren Platte verschraubt wird. Die vollständige Klemmvorrichtung inklusive Templat und Träger wird entweder in basisches oder saures Milieu gegeben, um das Templat zu entfernen.

5 Präparation und Auswertung von Core-Shell-Nanoröhrchen

Bei der Herstellung von Nanoröhrchen aus den Tbf-Derivaten kam die Idee auf, Nanoröhrchen mit zweiphasigen Wänden, also mit Wänden aus zwei unterschiedlichen Materialien, herzustellen. Bei der Verwendung von 17-*H*-Tbf und 17-TMS-Tbf gelang dies unter Zuhilfenahme des Templat-Benetzungsverfahrens erstmalig. Die Herstellung entspricht fast vollständig der weiter oben angegebenen Synthese der einphasigen Nanoröhrchen.

Zunächst werden 17-*H*-Tbf-Nanoröhrchen unter den unter 4.1.2 angegebenen Bedingungen hergestellt, allerdings wird das so befüllte Templat zunächst nicht aufgelöst, sondern erneut als Templat für die Herstellung der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen verwendet. Diese Präparation verläuft wie unter 4.4.2 angegeben. Anschließend wird die Membran mit Hilfe von 1,5 molarer Natronlauge entfernt. So werden Core-Shell-Nanoröhrchen mit 17-*H*-Tbf als Hülle und 17-TMS-Tbf als Kern erhalten (siehe Abbildung 86). Es sind deutlich beide Phasen zu erkennen, eine zweischichtige Röhrchenwand, allerdings weisen einige Röhrchen Defekte auf.

Dieses Verfahren ist auch auf andere Substanzen übertragbar. Wichtig bei der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen aus Schmelze ist es, für die äußere Nanoröhrchenphase die Substanz mit dem höheren Schmelzpunkt zu wählen. Damit diese Hülle bei Einfüllung der zweiten Phase, der Kernwand, nicht schmilzt.

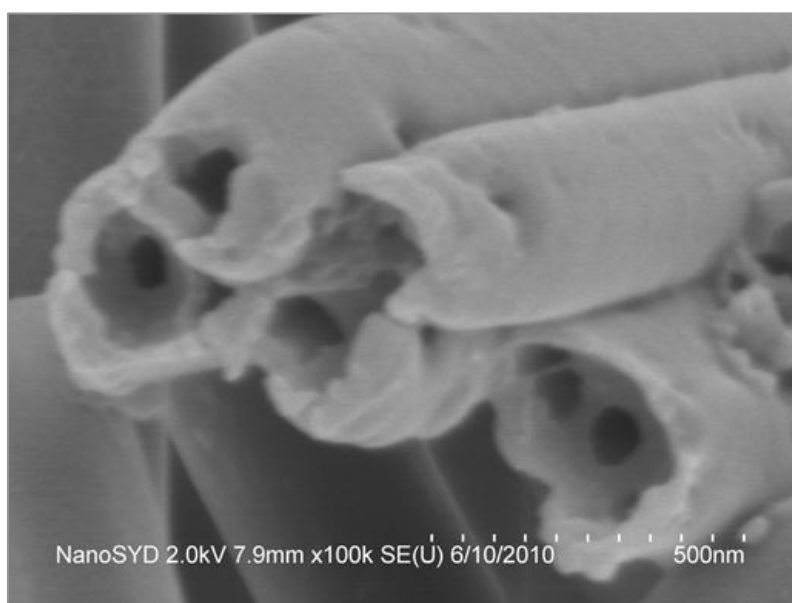


Abbildung 86: REM-Aufnahme von Core(TMS-Tbf)-Shell(Tbf)-Nanoröhrchen durch zweimalige Templat-Benetzung aus Schmelze, AuPd bedampft

Diese Möglichkeit, Core-Shell-Nanoröhrchen mit Hilfe des Templat-Benetzungsverfahrens herzustellen, soll nun genutzt werden, um die Effizienz von organischen Photovoltaik-Bauteilen zu verbessern. Die aktive Schicht organischer Solarzellen besteht aus Exzitonen-Donatoren, dem P₃HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)), und den Exzitonen-Akzeptoren, dem Fulleren PCBM (Phenyl-C₆₁-Butylsäure Methylester)(165)(166). Ein Exziton ist ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. Durch die Einstrahlung von Sonnenlicht werden in der Domäne des P₃HT Exzitone generiert. Erreichen diese innerhalb ihrer Lebensdauer, die einer Diffusionslänge von ungefähr 40 nm entspricht, eine Grenzfläche zu einem Akzeptor, können sie dort in separate Löcher und Elektronen aufgespalten werden. Die Elektronen werden vom PCBM aufgenommen und zur Elektrode weitergeleitet, während die Löcher im P₃HT zur Gegenelektrode wandern. Sind die Domänen zu groß, so dass das Exziton keine Grenzfläche erreicht, fällt diese Elektron-Loch-Paarung in sich zurück. Durch die Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen aus diesen Materialien sollen Domänen in der Größenordnung der Exzitonendiffusionslänge entstehen und somit die Effizienz erhöht werden, da mehr der generierten Elektronen-Loch-Paare genutzt werden können. Dies soll an dieser Stelle als kleine Erinnerungshilfe dienen, für weitere Ausführungen sei auf auch Kapitel 2.1.2 verwiesen.

Desweiteren liegen die Längen dieser Core-Shell-Nanoröhrchen und damit auch die Dicken der aktiven Schichten von BHJ-Solarzellen – wie schon zuvor erwähnt – im Fokus des Interesses.

Da der Trend hin zu dünnen Schichten geht, liegt der Einsatz von kurzen Nanoröhrchen für diese Art von BHJ-Solarzellen nahe. Diese geringen Nanoröhrchenlängen hätten auch den Vorteil, dass ein schneller Abtransport der aufgetrennten Ladungen zu den jeweiligen Elektroden gewährleistet wäre und somit eine mögliche Rückkopplung vermieden werden kann. Zudem stellt sich die Frage, ob eine geordnete Anordnung von Nanoröhrchen oder ein Bulk dieser Strukturen die bessere Architektur für ein BHJ-Photovoltaik-Bauteil bildet.

Im Folgenden sollen nun zunächst einphasige Nanoröhrchen sowohl aus P₃HT als auch aus PCBM hergestellt werden, bevor Core-Shell-Nanoröhrchen aus diesen Wandmaterialien (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P₃HT) und Phenyl-C₆₁-Butylsäure Methylester (PCBM)) synthetisiert werden.

5.1 Herstellung von P₃HT-Nanoröhrchen

Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P₃HT) gehört der Gruppe der Polythiophenen an. Dieses Polymer ist zudem ein organischer Halbleiter und findet als Exzitonen-Donator Anwendungen in organischen Photovoltaik-Bauteilen. In Abbildung 87 ist die Strukturformel des Monomers des P₃HT dargestellt.

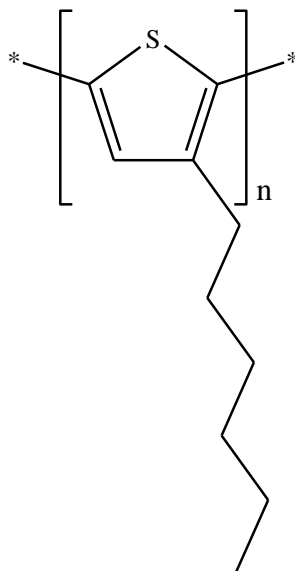


Abbildung 87: Strukturformel des P₃HT

Der erste Versuch bei der Herstellung von Nanoröhrchen ist der Weg über die Templat-Benetzung unter Verwendung von Schmelzen, so auch bei der Synthese von P₃HT-Nanoröhrchen. Aus diesem Grund wird auch eine DSC-Messung (siehe Abbildung 88) des Eduktes durchgeführt, um den Bereich der Schmelztemperatur, die für die Templat-Benetzung verwendet wird, einzugrenzen. Ein erstes kleines endothermes Signal tritt bei ca. 40°C auf, ein zweites signifikantes bei knapp unter 230°C; diese Temperatur markiert das Einsetzen des Schmelzprozesses.

Entsprechend der DSC-Analyse wird bei der P₃HT-Nanoröhrchen-Herstellung für die Templat-Benetzung eine Temperatur von 230°C gewählt und eingestellt und während der Temperphase für 30 min gehalten. Die Entfernung der Aluminiumoxid-Membran, dem Templat, verläuft analog zu den schon zuvor genannten Nanoröhrchen-Herstellungsverfahren (wie zum Beispiel die Tbf-Derivat-Nanoröhrchen) mit Hilfe von 1,5 molarer Natronlauge.

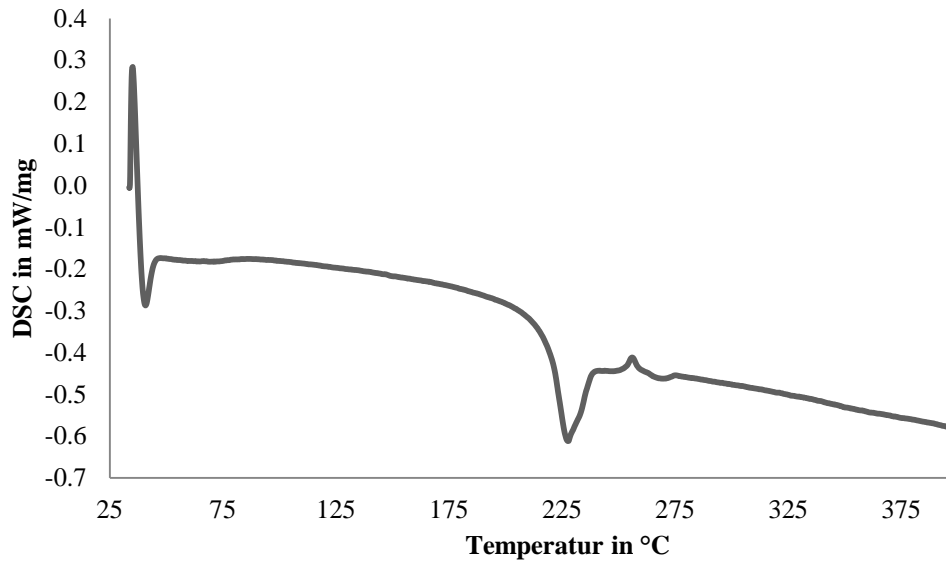


Abbildung 88: Graph der DSC von P₃HT; Starttemperatur: 33,6 °C, Endtemperatur: 397,7 °C, Rampe: 10°C/min

Wie üblich werden die Nanoröhrchen für die Charakterisierung via Rasterelektronenmikroskopie präpariert und mit einen max. 15 nm dicken Goldfilm bedampft. Allerdings ist das Ergebnis nicht so wie erwartet und so entstehen keine Röhrchen in der Qualität wie sie mit den zuvor diskutierten Eduktmaterialien erzeugt werden können.

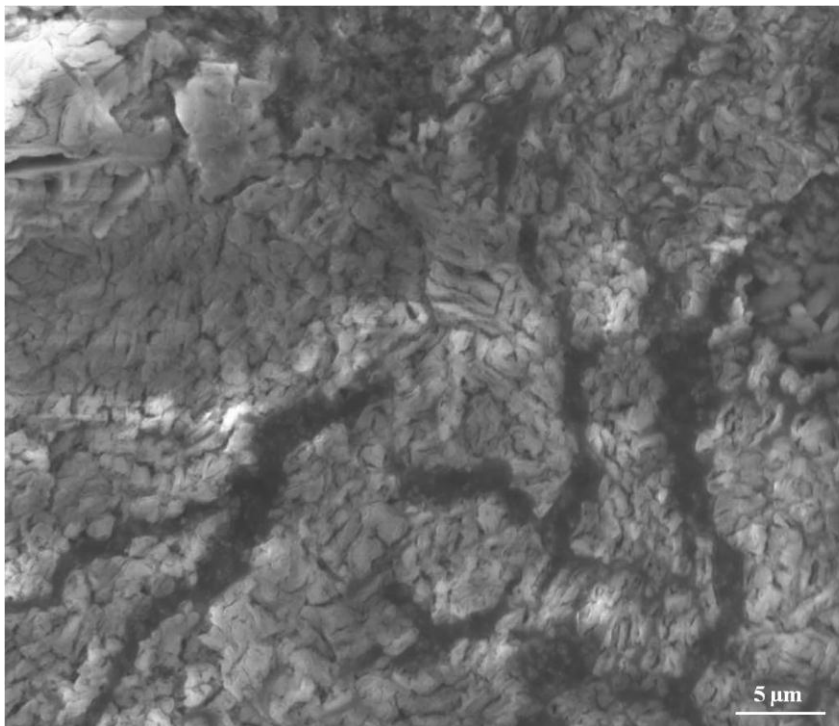


Abbildung 89: Ergebnis des Templat-Benetzungsverfahrens bei der Verwendung von P₃HT als Feststoff; max. Temperatur 230°C, Temperzeit: 30 min

Auch Wiederholungen und Änderungen in den Reaktionsbedingungen wie die Variation der gewählten Schmelz- und Tempertemperatur ($\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) oder der Temperzeit (15 bis 60 min) führten nicht zu einer Verbesserung des Ergebnisses, wie es in Abbildung 89 zu sehen ist. Zwar ist eine Strukturformung zu erkennen, allerdings ist diese weit von Nanoröhrchen entfernt und wirkt wie eine verfllossene Schmelze. REM-Aufnahmen weiterer Fehlversuche sind in Abbildung 90 aufgeführt, in den Abbildungen b) und c) sind Nanonadeln zu erkennen, allerdings zeigt keine der Aufnahmen die gewünschten Nanoröhrchen. Zudem gibt es, gerade bei deutlich niedrigeren sowie höheren Temperaturen, Aufnahmen von Templat-Benetzungs-Durchführungen (Schmelze), bei denen keine Strukturierung aufgetreten ist.

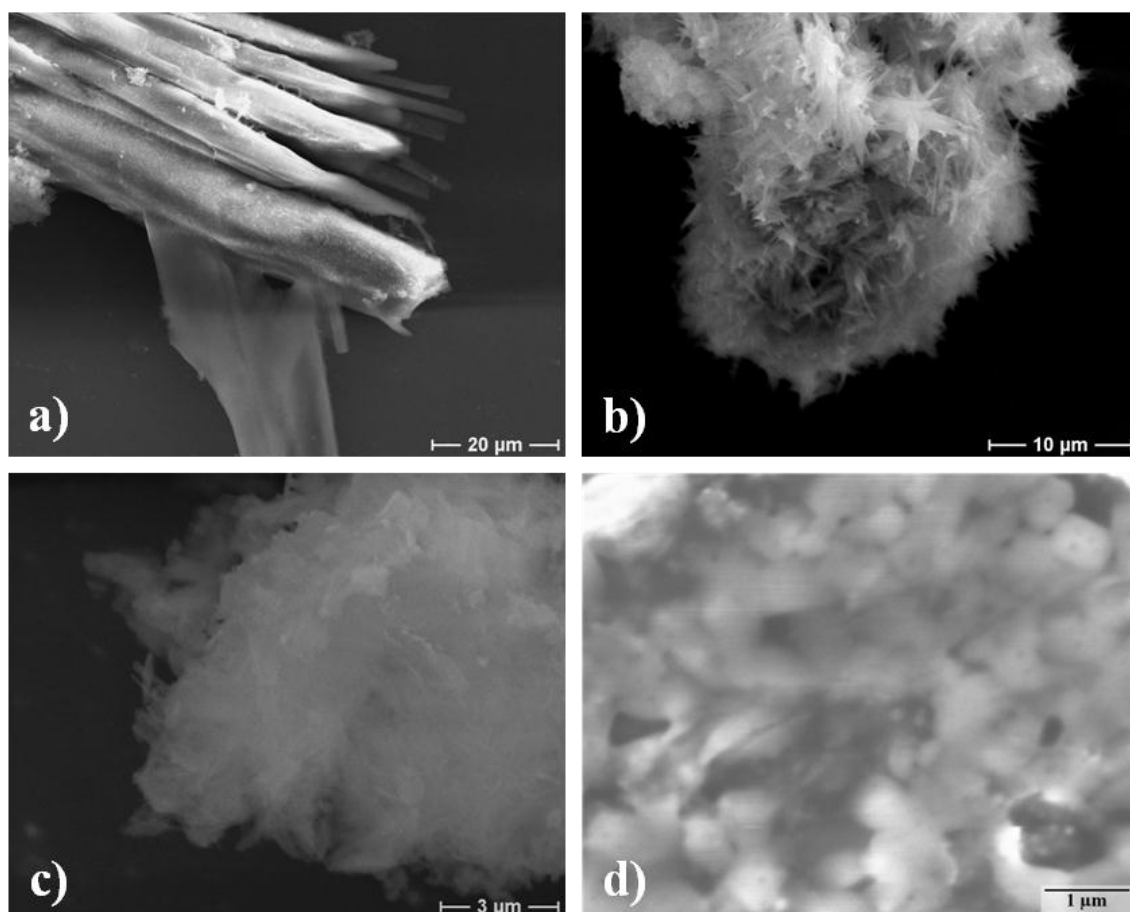


Abbildung 90: REM-Aufnahmen der P₃HT-Nanostrukturen, Herstellung mit Hilfe vom Templat-Benetzung aus Schmelze; a) max. Tempertemperatur: 200 °C, Temperdauer: 60 min; b) 210°C/120 min; c) 220°C/15min und d) 250°C/180 min

Da eine Herstellung der P₃HT-Nanoröhrchen aus Edukt-Schmelzen nicht möglich ist, muss eine Alternative gewählt werden. Diese Alternative könnte die Verwendung von P₃HT-Lösungen sein, welche auf die Template aufgetropft werden. Hierzu muss ein Lösungsmittel gefunden werden, welches das P₃HT vollständig auflöst und nach dem

Auftropfen mit einfachen Mitteln und ohne großen Aufwand wieder abgezogen werden kann.

Nach Tests mit unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Aceton, Hexan, Ethanol und vielen weiteren fiel die Wahl auf Chlorbenzol, das auch aus der Literatur als Lösungsmittel der Wahl für P₃HT bekannt ist (28). Das Polymer P₃HT ist sehr schwer löslich, eine vollständige Lösung des Eduktes ist nur mit Chlorbenzol möglich.

Mit Hilfe des Chlorbenzols und des P₃HT-Eduktpulvers wird eine gesättigte Lösung angesetzt und mindestens eine halbe Stunde gerührt, die überstehende Lösung wird für die weitere Verwendung genutzt. Die Aluminiumoxid-Membranen, die auch in diesem Fall als Template dienen, werden auf eine plane Oberfläche gegeben und vorsichtig mit der P₃HT-Lösung betropft, so dass ein leichter Meniskus auf der Templatoberfläche entsteht. Nach circa einer halben Stunde ist das Lösungsmittel verdampft und der Vorgang wird noch einige Male wiederholt. Insgesamt wird das Templat fünfmal mit der Lösung betropft. Um das Verdampfen des Lösungsmittels zu beschleunigen, können die betropften Template auf den Schiffchen platziert in den Ofen gegeben werden und so bis 140 °C geheizt und bei dieser Temperatur für 15 bis 30 min gehalten werden (Siedepunkt des Chlorbenzols liegt bei 132 °C (167)).

Die Aufbereitung für Betrachtung via REM und FIB verläuft analog zu der Aufbereitung bei Verwendung von Schmelzen. Die betropfte Oberfläche des Templats wird gereinigt und mit Hilfe von Sandpapier poliert. Mit eben dieser Seite wird das Templat auf einen Edelstahl-REM-Träger mit Hilfe von Silberleitlack oder aber eines Kohlenstoffklebepads geklebt und in Natronlauge gegeben. Allerdings dauert das Auflösen des Templats bei Verwendung von Lösungen im Gegensatz zu der Nanoröhrchen-Herstellung aus Schmelze nur wenige Stunden. Auch in diesem Fall werden die so freigelegten Nanoröhrchen mit einer dünnen Goldschicht belegt, um die Auflösung im Rasterelektronenmikroskop zu verbessern.

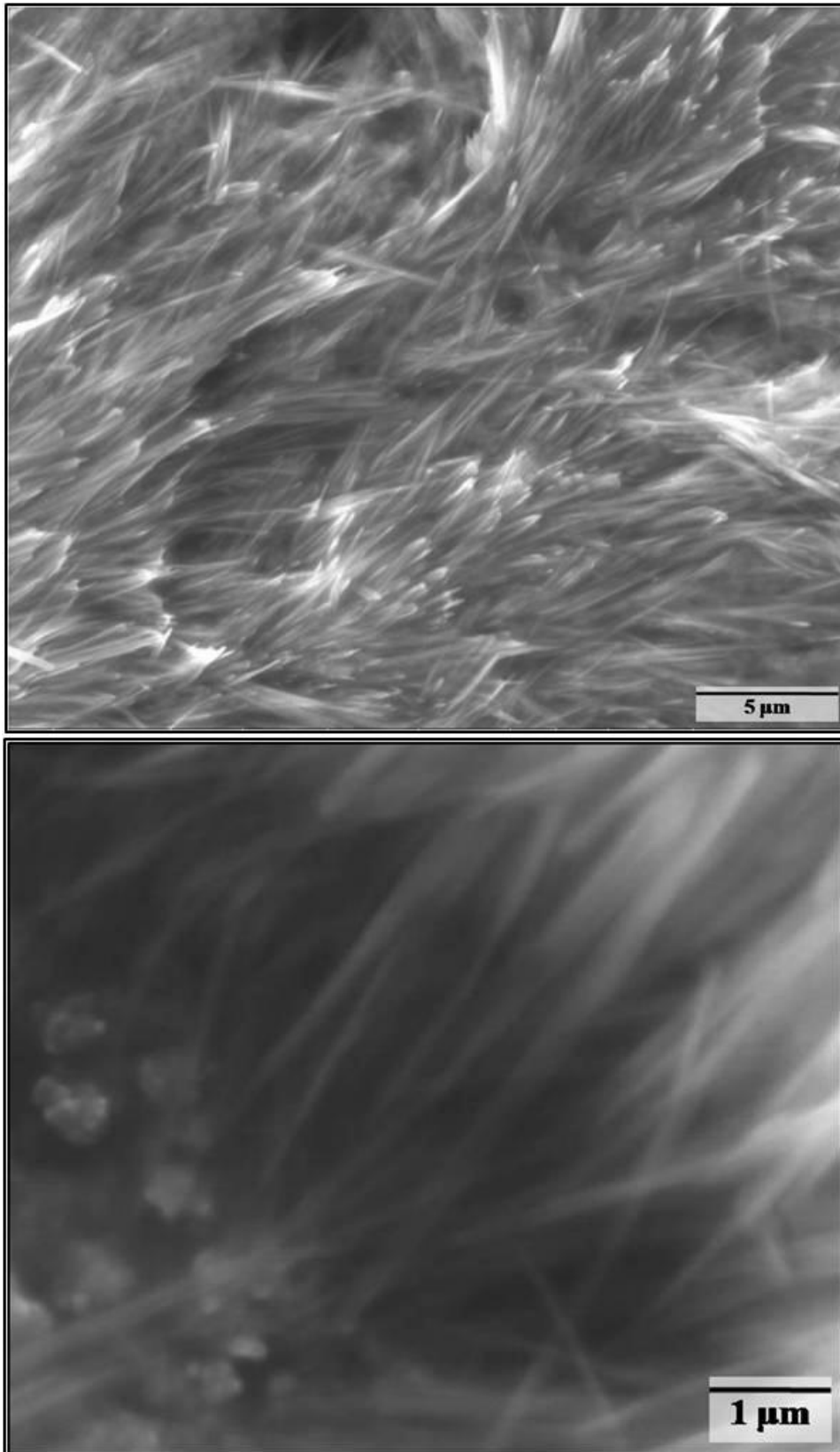


Abbildung 91: REM-Aufnahmen von P3HT-Nanoröhrchen durch Auftropfen, Gold-bedampft
Die besten Ergebnisse für dieses Herstellungsverfahren unter Zuhilfenahme von P₃HT-Chlorbenzol-Lösungen sind in Abbildung 91 zusehen. Es sind deutlich Nanofasern zu

kennen, ob diese hohl sind und damit Nanoröhrchen darstellen, ist leider nicht zu erahnen. Zwar sind Verbesserungen bei diesem Verfahren verglichen mit der Herstellung aus Schmelze klar zu erkennen, allerdings sind diese dort zu erkennenden Nanostrukturen scheinbar fragiler Natur, nicht uniform und auch recht kurz. Wie den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 91) zu entnehmen, sind sie kaum länger als 5 μm .

Aus diesen Gründen soll am Prinzip des Lösungsmittel-basierten Verfahrens festgehalten werden, wobei allerdings noch Verbesserungen nötig sind, um das Ergebnis in Form von P_3HT -Nanoröhrchen zu optimieren. Dreh- und Angelpunkt dieser Optimierung ist die Erhöhung der Längen der Nanoröhrchen. Scheinbar werden beim Auftropfen der Eduktlösung auf das Templat nur die oberen Bereiche der Poren benetzt.

Größere Nanoröhrchenlängen erhält man durch eine vollständigere Benetzung des kompletten Templats. Dazu muss die Eduktlösung tiefer in die Poren eindringen. Dies müsste durch Anlegen eines Vakuums an der Rückseite des Templats gelingen, das so als Triebkraft für den Transport der Lösung durch die gesamte Länge der Poren des Templats wirkt. Um dies zu bewerkstelligen, muss beachtet werden, dass es sich bei den dünnen Aluminiumoxid- als auch Siliciummembranen um sehr fragile Substrate handelt. Dies bedeutet, dass die Template vor Anlegen eines Vakuums geträgert werden müssen.

Um dies alles zu gewährleisten wurde das Vakuum-unterstützte-Saugsystem (VUS) entwickelt, das zentrale Bauteil dieser Verfahrenserweiterung ist in Abbildung 92 gezeigt. Es besteht aus einem Substratstabilisator, der den zuvor verwendeten Schiffchen nachempfunden ist. Dieser Träger weist die dreifache Größe eines soliden Schiffchens auf und ist im Innenraum hohl und über ein Edelstahlrohr mit einer Ofenklappe verbunden. In der ebenen Deckplatte des Trägers sind an drei Stellen feine Bohrungen über einen Bereich von jeweils der Größe eines Templats. An das Edelstahlrohr, das durch die Ofenklappe etwas hinausragt, wird eine Vakuumpumpe und eine Kühlfalle über einen Dreiwegehahn angeschlossen. Dieser Dreiwegehahn ermöglicht auch die Belüftung des Schiffcheninnenraumes.

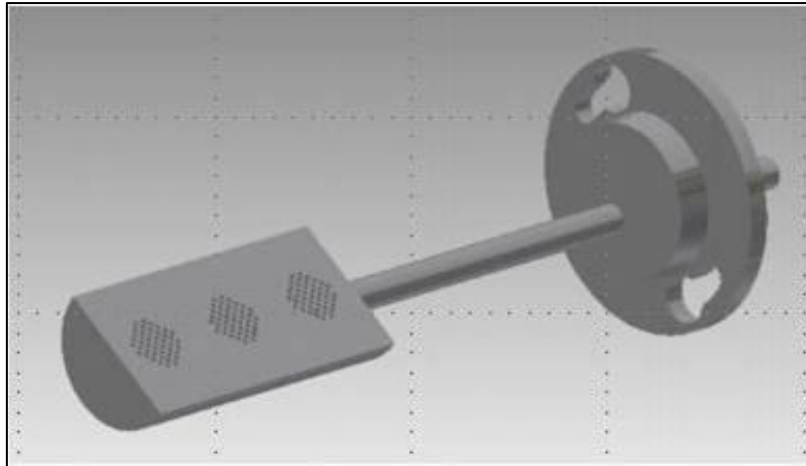


Abbildung 92: Skizze des Ofen-Schiffchens des Vakuum-unterstütztem Saugsystems (VUS)

Das Verfahren des Vakuum-unterstütztem Saugsystems ist in Abbildung 93 skizziert und soll an dieser Stelle näher erläutert werden:

Auf die mit Dichlormethan gereinigte Oberfläche werden drei Template direkt auf die Bereiche mit den Bohrungen gelegt, so dass diese vollständig bedeckt werden. Mit Hilfe einer Vakuumpumpe wird ein Vakuum im Schiffchen erzeugt und die Aluminiumoxidmembranen werden angesaugt. Nun werden die Template mit Hilfe von Aceton und Dichlormethan gereinigt, auch um die Poren der Membranen für die Benetzung mit der Eduktlösung zu öffnen. Anschließend werden die Template mit der gleichen gesättigten P₃HT-Chlorbenzol-Lösung wie beim Verfahren zuvor betropft. Aufgrund des angelegten Vakuums wird die Lösung vollständig in die Poren und teilweise auch durch diese gezogen, aus diesem Grund ist die Kühlfalle, welche zwischen Pumpe und Saugsystem geschaltet ist, nötig, um Verunreinigungen der Pumpe zu verhindern. Auf der anderen Seite hat dieses Verfahren den Vorteil, dass sich die Wartezeit zwischen den einzelnen Auftropfzyklen auf eine bis zwei Minuten verkürzt. Auch in diesem Fall wird dieses Auftropfen fünffach wiederholt und die Oberfläche der betropften Template am Ende mit Dichlormethan gereinigt.

Das Saugschiffchen mit den darauf befindlichen gefüllten Aluminiumoxidmembranen wird in den Ofen gegeben und auf 140 °C erwärmt und für eine halbe Stunde bei dieser Temperatur gehalten und danach kontrolliert zurück auf Raumtemperatur gebracht.

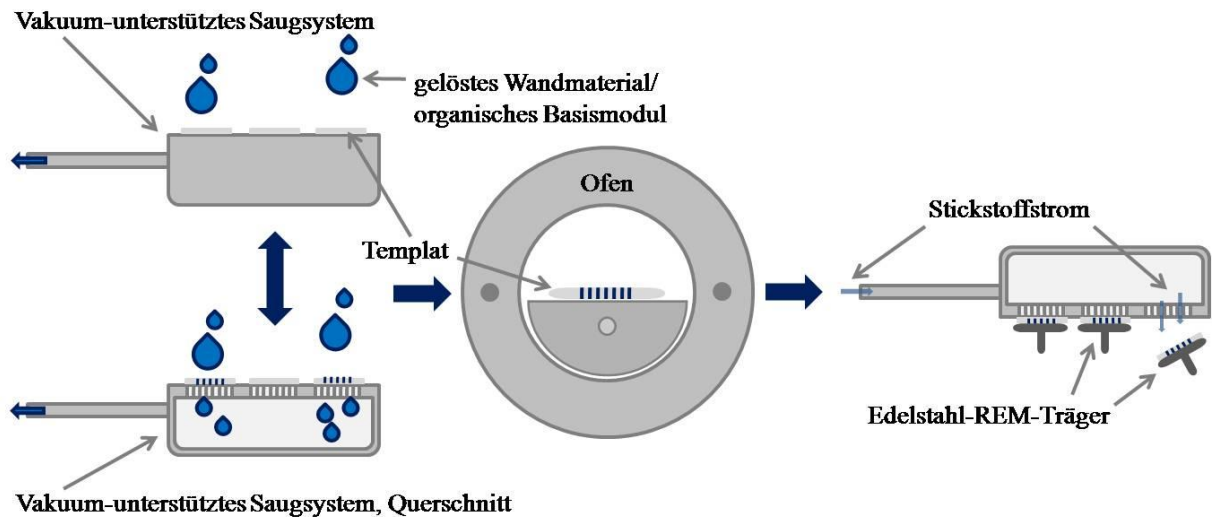


Abbildung 93: Schema der Nanoröhren-Herstellung mit Hilfe des Vakuums unterstützten Saugsystems (VUS)

Um die befüllten Template von dem Saugsystem zu entfernen, muss das Saugschiffchen belüftet werden, hier kommt der Dreivegehahn zum Einsatz, er sperrt das Vakuum ab und sorgt für die nötige Durchflutung mit Umgebungsluft. Sollte dies nicht ausreichen, um die Template zu lösen, kann über das Rohr Gas, z.B. Argon oder Stickstoff, eingeleitet werden, um mit dem Druck des Gases das Templat von der Trägerschicht zu entfernen.

Die Aufbereitung für die Charakterisierung verläuft nach der altbekannten Prozedur mit Natronlauge.

Die REM-Aufnahmen der Gold-bedampften P_3HT -Nanoröhren zeigen deutlich den Erfolg des Vakuums unterstützten Saugsystems (siehe Abbildung 94): lange, gut definierte und uniforme Nanoröhren-Bündel sind das Ergebnis. Selbst der direkte Vergleich mit den guten Nanoröhren aus Tbf-Derivat-Schmelzen zeigt eine deutliche Verbesserung und die Eignung des Vakuums unterstützten Saugsystems (VUS) als Verfahren zur Präparation hochqualitativer Nanoröhren. Auch weisen diese P_3HT -Nanoröhren-Bündel kaum Defekte, dafür aber ein sehr glattes Wandrelief auf (Abbildung 94 untere Aufnahme) und lediglich in der mittleren Aufnahme sind wenige Templat-Reste zu erkennen.

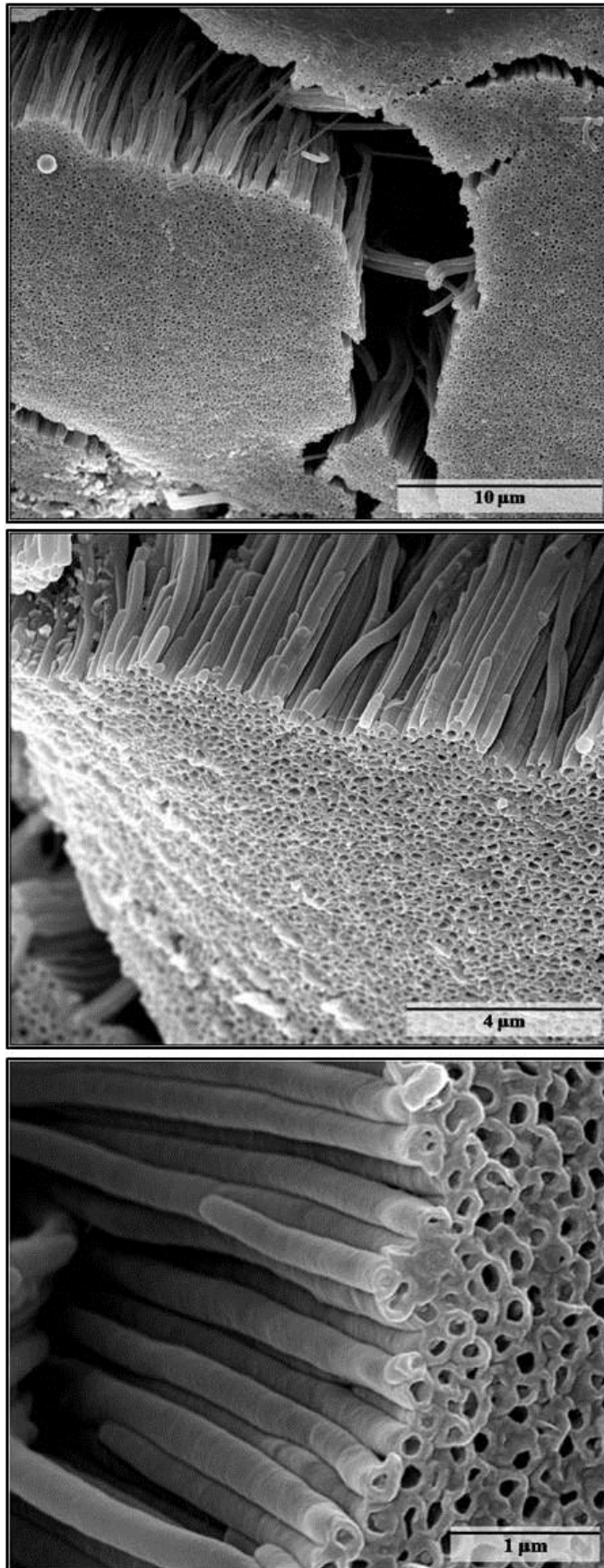


Abbildung 94: REM-Aufnahmen von P₃HT-Nanoröhrchen, hergestellt mit Hilfe des Vakuum-unterstütztem Absaugsystems, Gold-bedampft

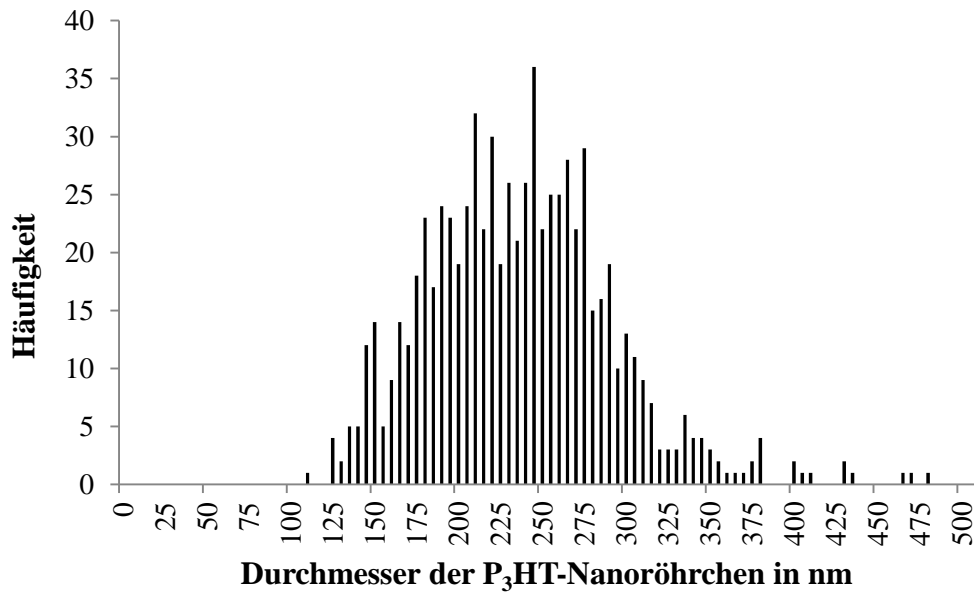


Abbildung 95: Verteilung der Durchmesser der P₃HT-Nanoröhrchen

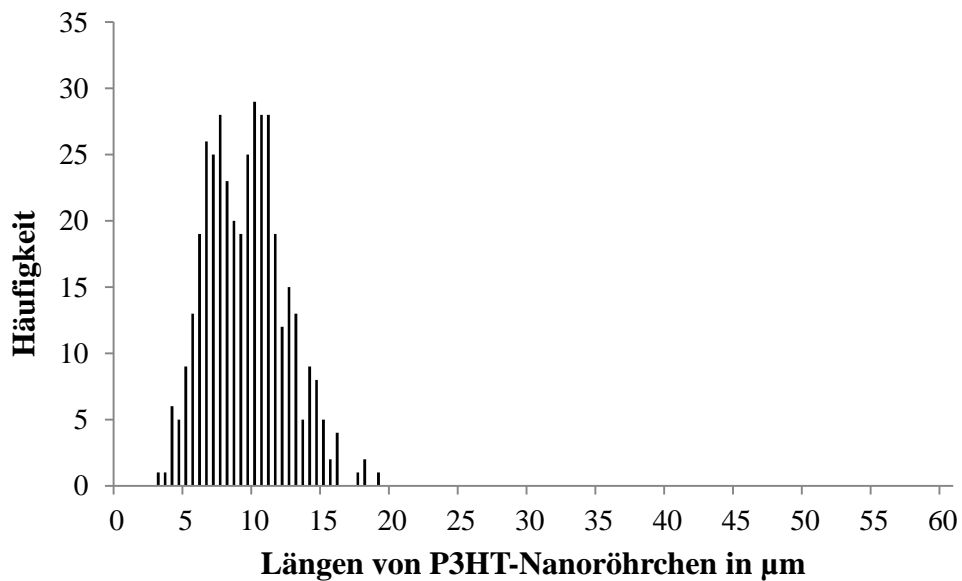


Abbildung 96: Längenverteilung der P₃HT-Nanoröhrchen

Die Größenverteilungen, die Längen und Durchmesser der Nanoröhrchen betreffend, sind in den Histogrammen verdeutlicht (siehe Abbildung 95 und Abbildung 96). Zwar sind die Nanoröhrchen mit einer Durchschnittslänge von 9,1 µm und einem durchschnittlichen Durchmesser von ca. 234,3 nm nicht besonders lang, allerdings sind für die Verwendung von Nanoröhrchen in organischen Solarzellen keine großen Längen (≥ 10 µm) nötig. Viel

wichtiger ist, dass die Varianz der auftretenden Längen mit 3 bis 20 μm relativ gering ist, was für die Uniformität der P₃HT-Nanoröhrchen spricht.

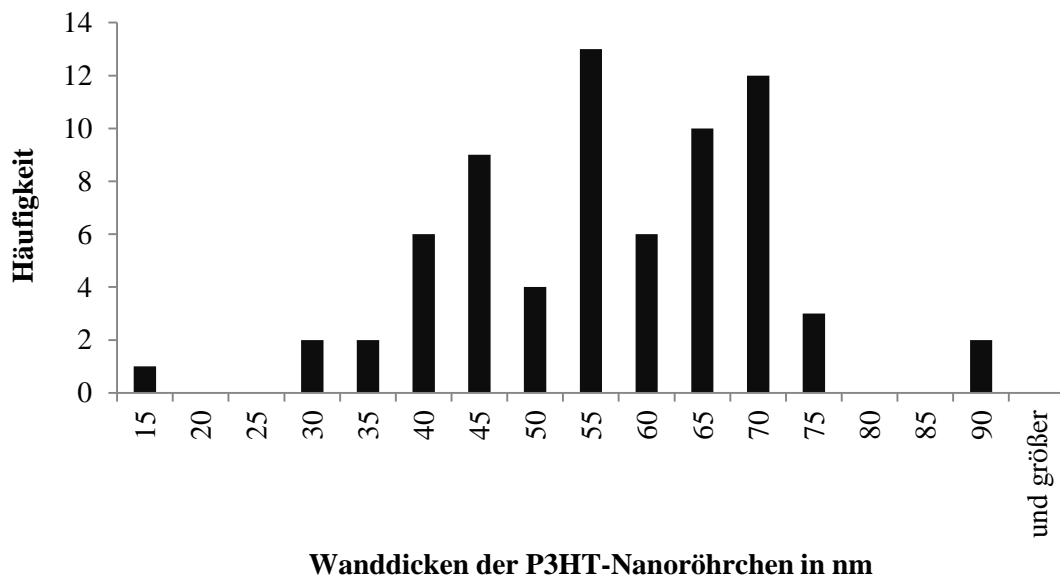


Abbildung 97: Wanddickenvergleich der P₃HT-Nanoröhrchen

Dank der guten Auflösungen, die zum einen mit Hilfe des REM und zum anderen durch Unterstützung der TEM-Aufnahmen erreicht wurden, war es zudem auch möglich ein Histogramm bezüglich der Wanddicken dieser P₃HT-Nanoröhrchen zu erstellen (siehe Abbildung 97), es ergab sich daher ein Durchschnittswert von 50,78 nm für die Wandstärken.

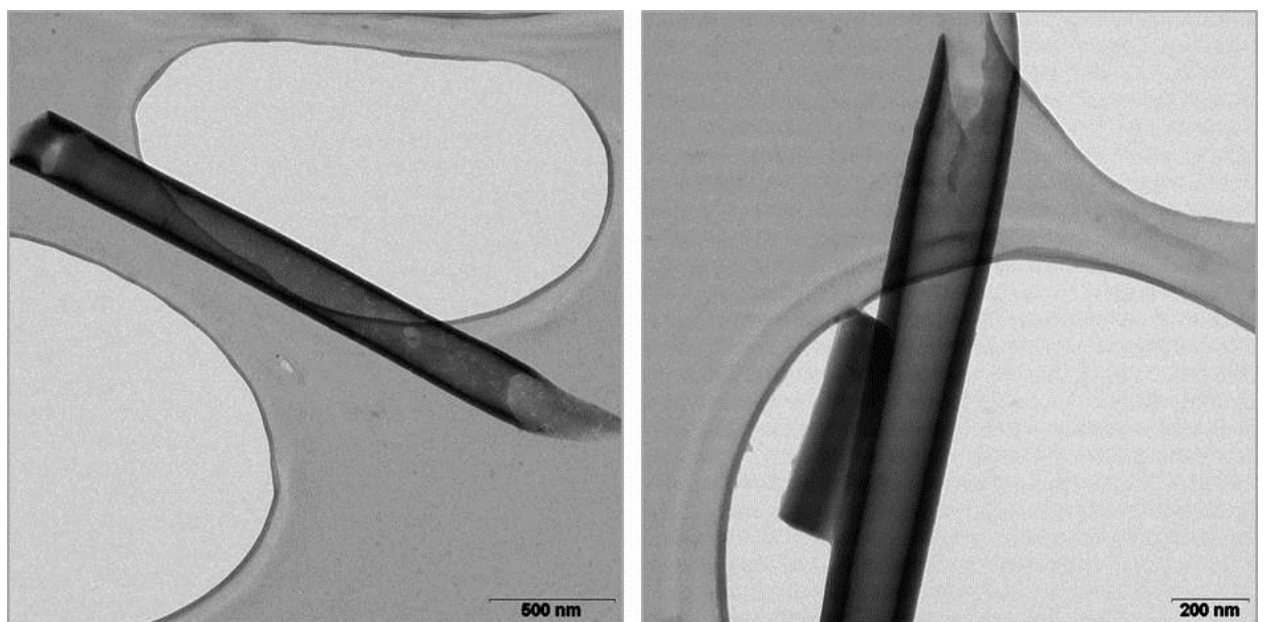


Abbildung 98: TEM-Aufnahmen eines P₃HT-Nanoröhrchens

Als zusätzliche Charakterisierungsmethode wurde auch das TEM herangezogen. Die vom Schiffchen gelösten Template werden hierfür ohne Verklebung in 1,5 molarer Natronlauge aufgelöst und die P₃HT-Nanoröhrchen so freigesetzt. Aus der Natronlauge werden die Nanoröhrchen herausgefiltert und das Filtrat mit Ethanol aufgenommen und auf Lacey-TEM-Netzchen getropft.

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen sind in Abbildung 98 zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei den Nanostrukturen wirklich um Nanoröhrchen handelt und dass diese Röhrchen durchgängig hohl sind. Mehr noch, die Wandstärken liegen mit 35 bis 55 nm im Bereich der Exzitonendiffusionslänge und erfüllen somit die wichtigste Voraussetzung für die Verbesserung der Effizienz der organischen Solarzellen.

5.2 Herstellung von PCBM-Nanoröhrchen

Phenyl- C_{61} -butylsäuremethylester (PCBM) gehört der Familie der Fulleren-Derivate an und wurde in 1990ern erstmalig hergestellt(168). PCBM ist der typische Elektronen-/Exzitonen-Akzeptor in organischen Solarzellen(169)(170). In Abbildung 99 ist die Strukturformel des PCBM dargestellt.

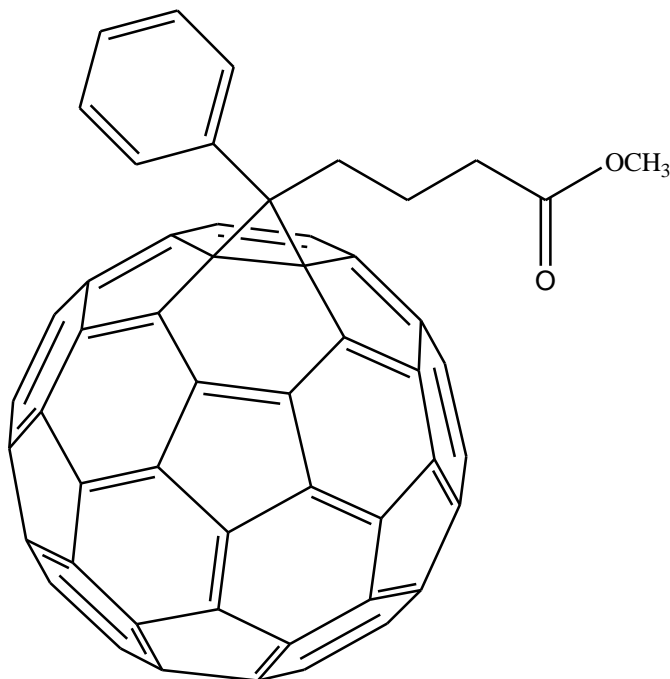


Abbildung 99: Strukturformel des PCBM

Für die Herstellung von PCBM-Nanoröhrchen gilt das Gleiche wie bei der Herstellung von P_3 HT-Nanoröhrchen; auch hier geht der erste Versuch der Synthese über die Herstellung aus Edukt-Schmelze.

So wurde auch in diesem Fall eine DSC des Eduktes PCBM durchgeführt, um den Bereich für die richtige Temperatur für das Templat-Benetzung-Verfahren einzugrenzen. Das PCBM besteht aus einem C_{60} -Fulleren und einem Buttersäuremethylester-Substituenten. Der Graph der DSC-Messung ist geprägt durch drei signifikante endotherme Signale, wobei die Signale zwischen 240 bis 290°C die partielle Ablösung (Benzyl- sowie Butylsäure-Methylester-Gruppe) des sterisch großen Substituenten markieren. Zudem ist die Basislinie des Graphen zwischen 25 und 375°C negativ verschoben. Das Ansteigen der Grundlinie ab 375°C beschreibt die beginnende Zersetzung des verbliebenen C_{60} -Fullerens.

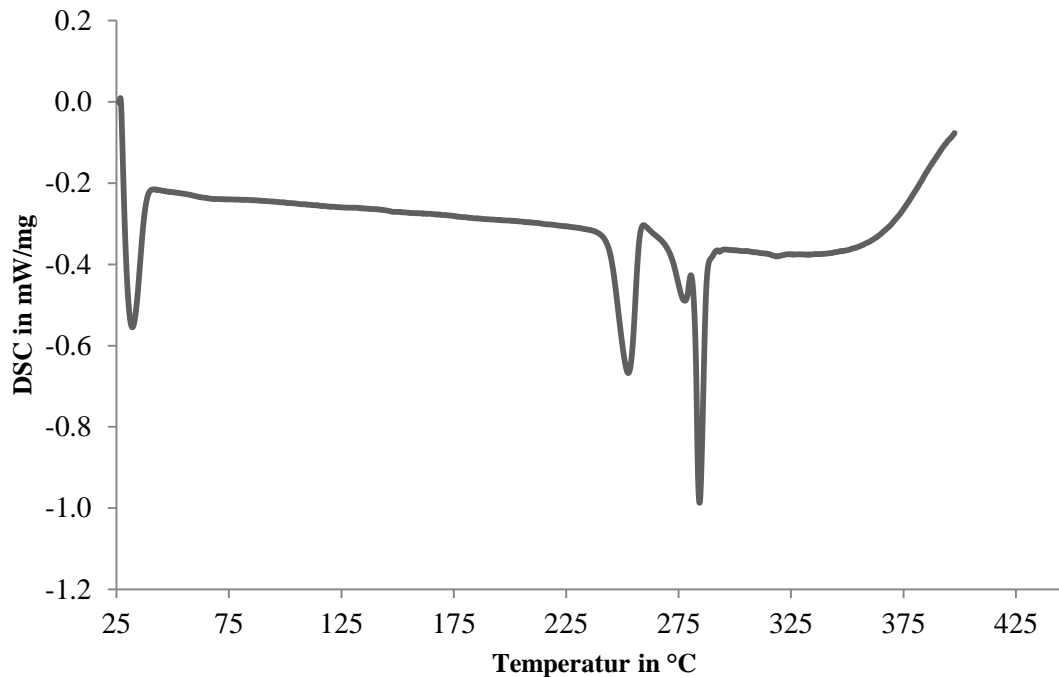


Abbildung 100: Graph der DSC von PCBM; Starttemperatur: 26,1 °C, Endtemperatur: 397,8 °C, Rampe: 20°C/min

Für die Herstellung von PCBM-Nanoröhrchen aus Schmelze wurden in dem Temperaturbereich von 250 bis 300 °C in fünf Grad Celsius Schritten die Templat-Benetzenungen durchgeführt. PCBM-Nanostrukturen, die Nanofasern ähneln, wurden lediglich zwischen 295 und 300 °C erhalten (siehe Abbildung 101) und ordnen sich in kugelförmigen Agglomeraten an. Bei niedrigeren Temperaturen waren lediglich die Templat-Oberflächen leicht verfärbt, auf den REM-Aufnahmen war nichts zu erkennen. Diese Fasern sind mit einem Durchschnittswert unter einem Mikrometer sehr kurz.

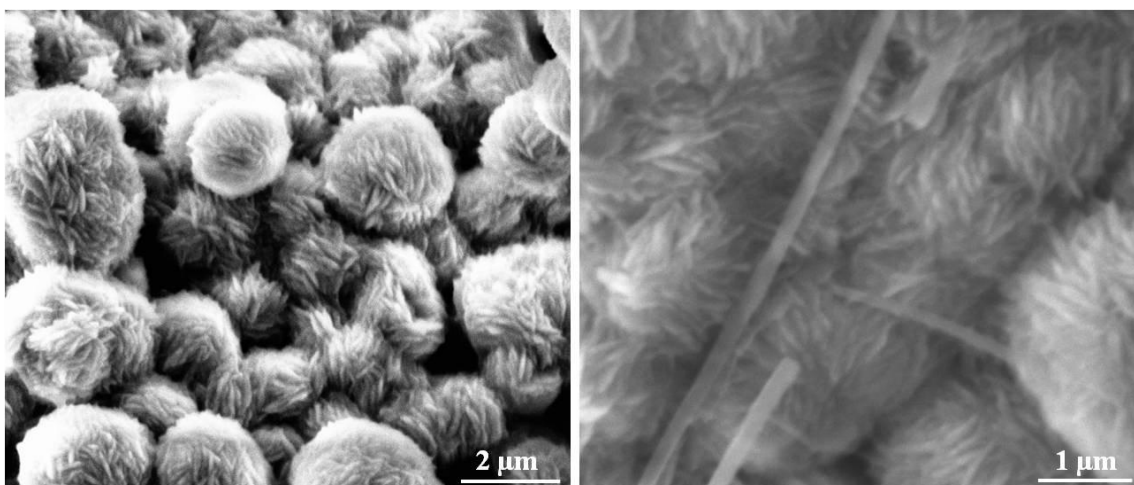


Abbildung 101: REM-Aufnahmen von PCBM-Nanostrukturen, hergestellt durch das Templat-Benetzenungsverfahren unter Verwendung von Eduktpulver, max. Temperatur 295°C, Temperzeit: 30 min

Zudem neigen diese Nanofaser zu einer kugelförmigen Agglomeration. Auch wenn die Nanofasern augenscheinlich etwas besser und uniformer ausfallen als die Nanostrukturen aus P₃HT-Schmelze, soll auch in diesem Fall der Weg über Edukt-Lösungen gewählt werden. Wie auch schon beim P₃HT wurden für das PCBM mehrere Lösungsversuche mit unterschiedlichen Lösungsmitteln unternommen, die Entscheidung hierbei fiel aufgrund der Ergebnisse auf Dichlormethan (DCM). Das PCBM lässt sich vollständig in DCM lösen. Ein weiterer Vorteil sind sowohl bei den P₃HT, als auch bei PCBM-Nanoröhrchen - die mit Hilfe des Templat-Benetzungsverfahren aus den jeweiligen Lösungen hergestellt werden - die Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel, die mit 132 °C (167) für Chlorbenzol und besonders mit 39,8 °C für Dichlormethan (171) sehr moderat sind. Rückstände dieser Lösungsmittel lassen sich somit leicht entfernen. Für das fertige Photovoltaik-Device sind Rückstände von Fremdatomen und -stoffen zu vermeiden, um einen möglichen Leistungsverlust innerhalb der Solarzelle zu verhindern. Mit Hilfe der gewählten Lösungsmittel sollte dies somit gewährleistet sein.

Das PCBM wird bis zur Sättigung in Dichlormethan gelöst und eine halbe Stunde gerührt, auch hier wird für die weitere Verarbeitung die überstehende Lösung verwendet. Auf die Durchführung des einfachen Auftropfens soll an dieser Stelle verzichtet und stattdessen direkt das Vakuum-unterstützte Saugsystem genutzt werden. Die Durchführung entspricht auch in diesem Fall der P₃HT-Synthese via VUS. Das Aluminiumoxid-Templat wird auf eine plane Oberfläche des VUS gelegt, mittels Vakuum an dieser Position fixiert und die Oberfläche der Template mit Aceton und Dichlormethan gereinigt. Anschließend wird das Templat vorsichtig fünf Mal mit der PCBM-Dichlormethan-Lösung betropft, wobei zwischen den Wiederholungen circa eine Minute gewartet wird. Vor dem Einbringen des belegten Vakuum-Schiffchens in den Ofen wird die Oberfläche der Template erneut mit Dichlormethan gereinigt. Der Ofen wird auf 40 °C geheizt und bei dieser Temperatur 30 min gehalten. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts des Dichlormethans kann auf den Heizprozess im Ofen verzichtet werden.

Nach Auflösen des Templats und Bedampfung der so freigelegten PCBM-Nanostrukturen mit einer 15 nm dicken Goldschicht sind diese Strukturen aufgrund der REM-Aufnahmen eindeutig als Nanoröhrchen zu identifizieren (siehe Abbildung 102, Abbildung 103 und vor allem Abbildung 104). Zwar sind nach wie vor Defekte in Form von Löchern in den PCBM-Nanoröhrchen-Wänden zu finden, allerdings ist die Anzahl deutlich minimiert. Zudem sind die Wände der Nanoröhrchen von ebenmäßiger Struktur und es sind keine

Templat-Rückstände zu finden. In Abbildung 104 sind deutlich die inneren Hohlräume der Nanostrukturen und somit als PCBM-Nanoröhrchen zu erkennen.

Werden nun die durch VUS gestütztes Templat-Benetzungsv erfahren (Lösung) hergestellten PCBM-Nanoröhrchen mit den Strukturen, die bei der Verwendung von Schmelze erhalten wurden (siehe Abbildung 101), verglichen, fällt neben der unterschiedlichen Strukturierung auf, dass es bei der Verwendung des VUS zu keiner Knäulbildung kommt. Abbildung 101 zeigt kugelförmige Agglomerate von nadelförmigen PCBM-Strukturen. Grund für diese Konglomerate kann zum Einen die Molekülstruktur/-größe des PCBMs sein, dass dieses nicht ausreichend in Poren dringt. Das würde bedeuten, dass sich das PCBM-Edukt auf der Templat-Oberfläche ansammelt und so - unter der Wärmeeinwirkung während des Templat-Benetzungsv erfahrens - Agglomerate bilden, wie sie in Abbildung 101 zu sehen sind. Es besteht zum Anderen die Möglichkeit, dass das geschmolzene PCBM während der Templat-Benetzung zumindest in die Porenöffnung der Al_2O_3 -Membran fließt. Aufgrund der geringen Adhäsion zwischen Material und Porenwand kommt es zu einer Art Bulkbildung des Eduktmaterials, da sich das Edukt nicht mit der Porenwand verbindet. Nach Auflösen des Templates werden die Agglomerate somit freigegeben.

Beim Einsatz des VUS wird aufgrund der Saugleistung, mit welcher die PCBM-haltige Lösung in die Poren befördert wird, die geringe Adhäsionskraft umgangen. Durch den Unterdruck bildet sich ein planarer Lösungsmittelfilm auf den Porenwänden und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und anschließendem Entfernen des Templates bleiben Nanoröhrchen zurück, wie sie in Abbildung 102 und Abbildung 103 zu sehen sind. Da die Nanoröhrchen innerhalb der Poren entstehen, sich die Struktur in den Poren ausbildet, bleibt die Knäulbildung aus.

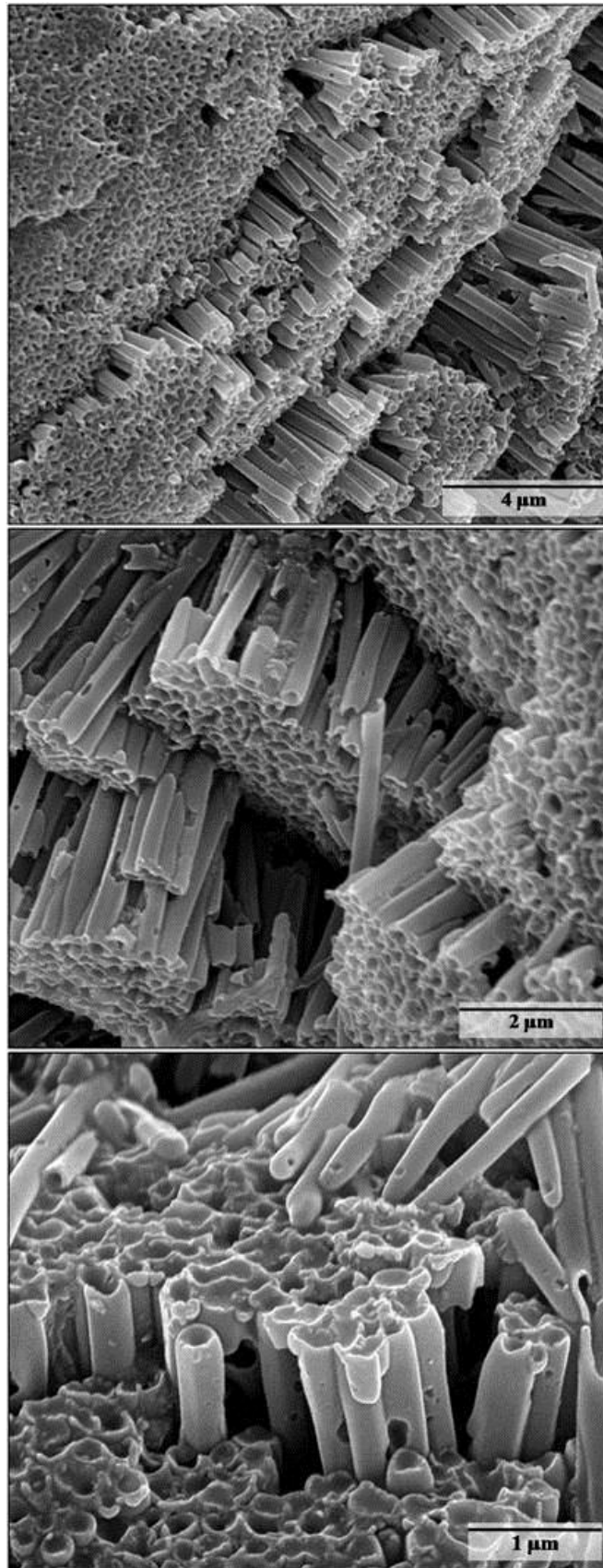


Abbildung 102: REM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen, Vakuum unterstützte Herstellung, Gold bedampft

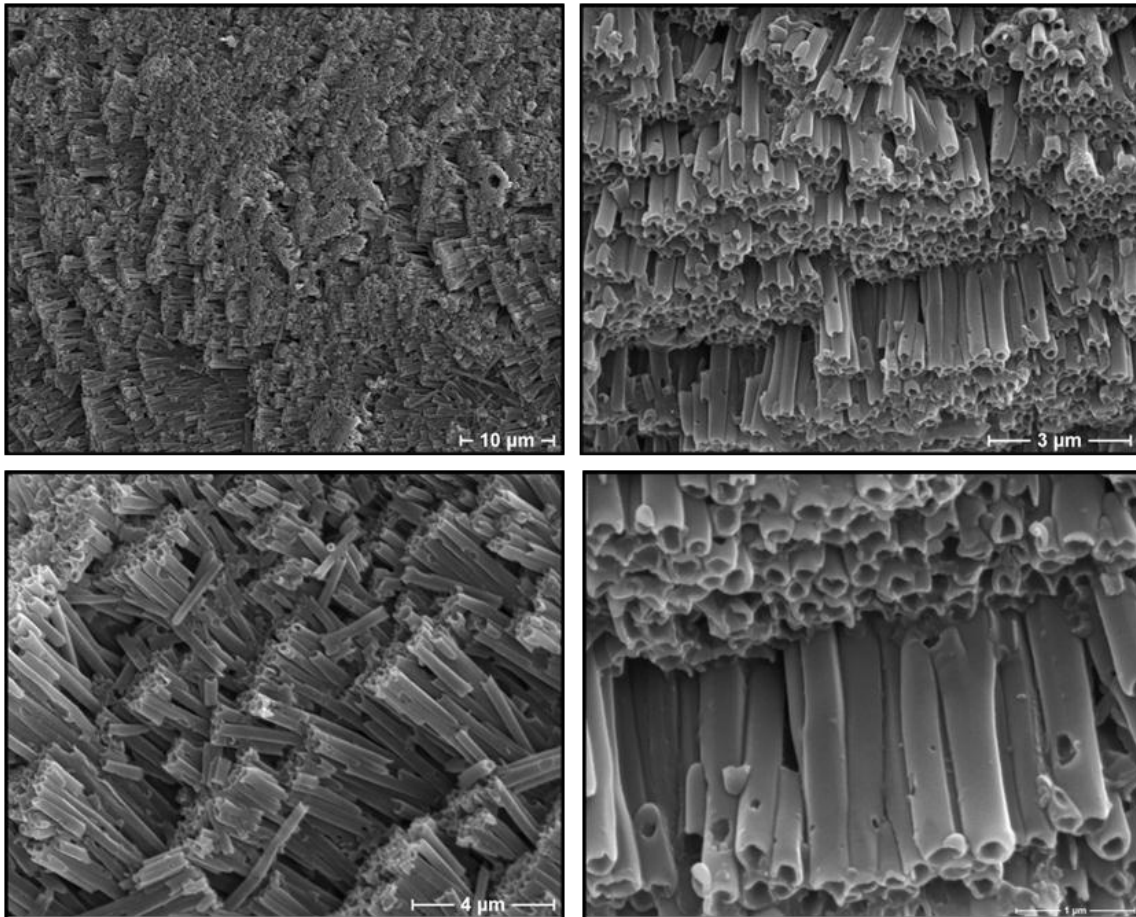


Abbildung 103: REM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen, Vakuum-unterstützte Herstellung, Gold-bedampft

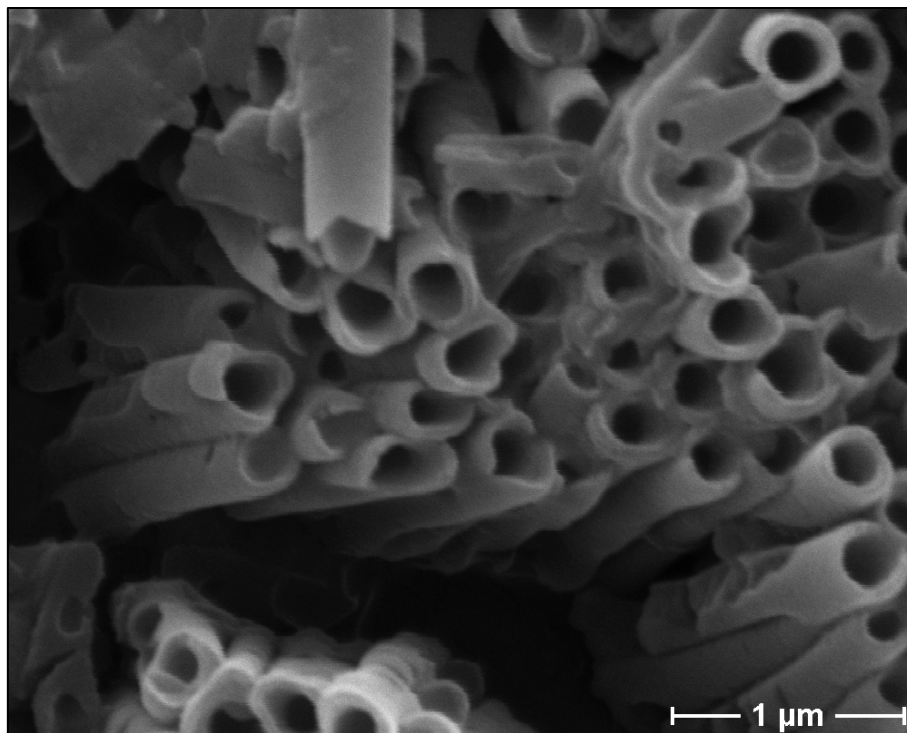


Abbildung 104: REM-Aufnahme von den PCBM-Nanoröhrchen-Enden, Gold-bedampft

Die Durchschnittslängen der PCBM-Nanoröhrchen entsprechen denen der P₃HT-Nanoröhrchen und liegen bei 8,5 µm. Auch die Varianz ist mit Werten von 4,5 µm bis 15,5 µm sehr eng (siehe Abbildung 106). Dies spricht für eine recht hohe Uniformität der Nanostrukturen. Die Durchmesser dieser Nanoröhrchen hängen von den eingesetzten Aluminiumoxid-Templaten ab. Zwar wurden Membranen mit einem ausgezeichneten Durchmesser von 200 nm der Firma Whatman eingesetzt, die Vermessung der Nanoröhrchen zeigt aber einen durchschnittlichen Durchmesser von 325 nm (siehe Abbildung 105). Sowohl die REM-Untersuchungen der kommerziell erhältlichen Al₂O₃-Template als auch die vorangegangenen Nanoröhrchen-Herstellungsprozesses haben gezeigt, dass die Porendurchmesser der verwendeten Template deutlich von den angegebenen 200 nm abweichen. Ebenso wie auch bei den Coumarin-Nanoröhrchen (siehe Kapitel 4.5.3) könnte es auch in diesem Fall zu einer Aufquellung der Nanoröhrchen beim Separationsprozess mit Natronlauge kommen und somit, neben der Porengrößenvarianz, eine Erhöhung des Durchmessers begründen.

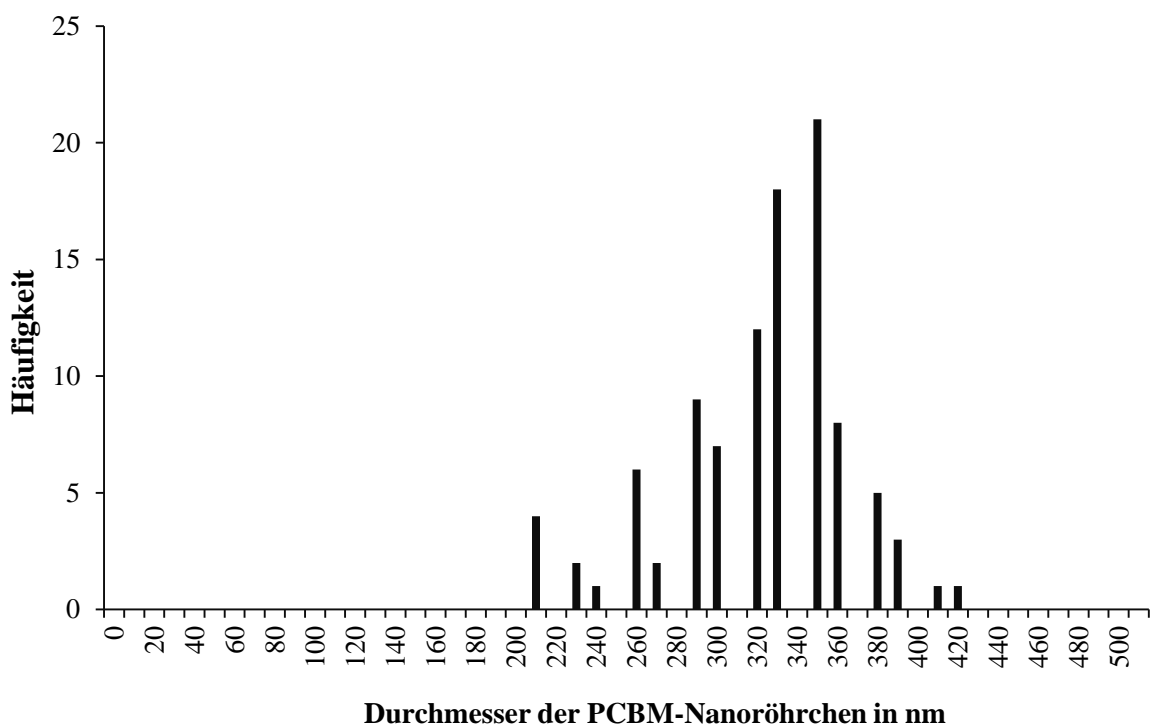


Abbildung 105: Verteilung der Durchmesser der PCBM-Nanoröhrchen

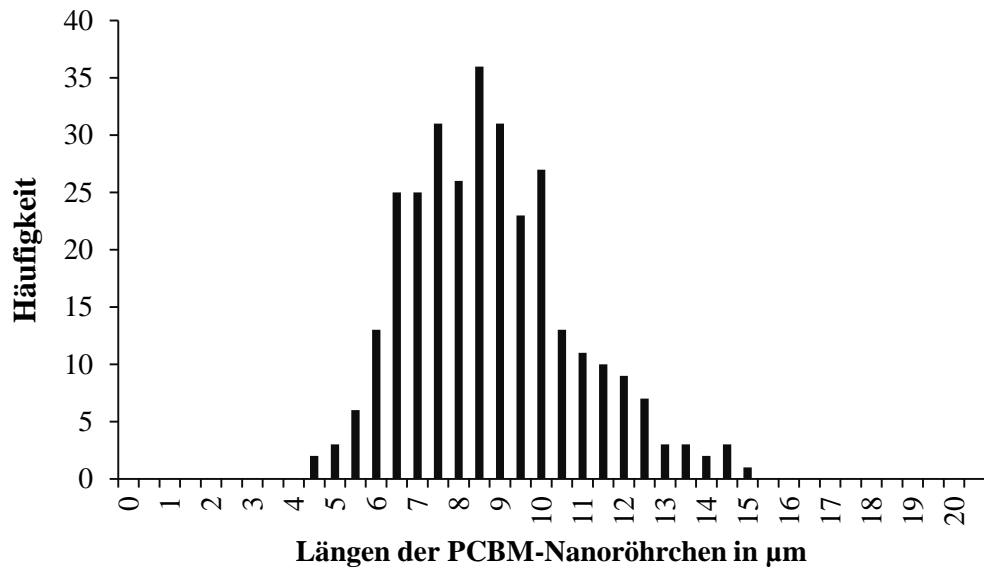


Abbildung 106: Längenverteilung der PCBM-Nanoröhrchen

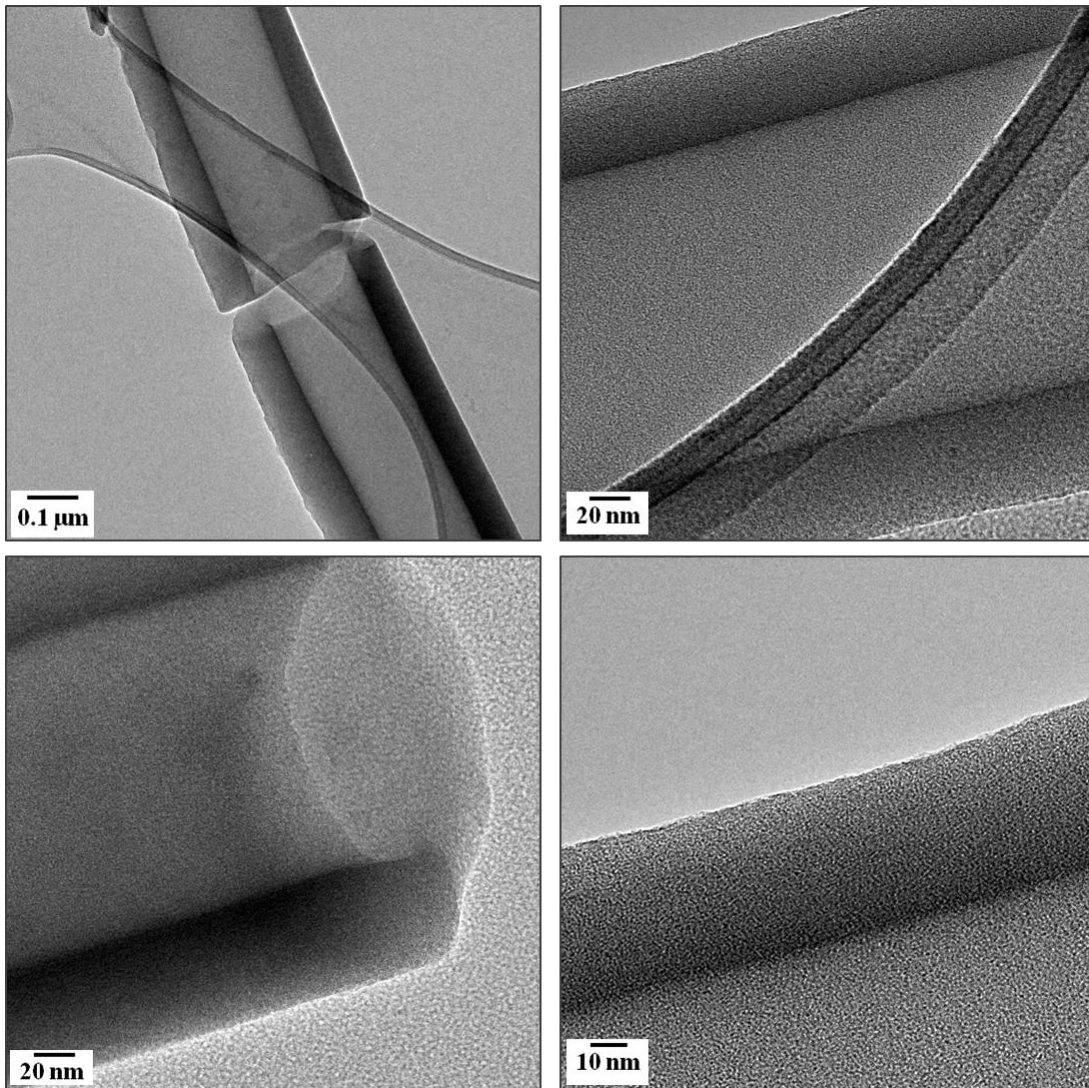


Abbildung 107: HR-TEM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen

Für die Charakterisierung mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops werden die mit PCBM-Nanoröhrchen befüllten Aluminiumoxidmembranen ungeträgert in 1,5 Molarer Natronlauge aufgelöst, die Nanoröhrchen abgefiltert und mit Ethanol wieder aufgenommen. Diese Lösung wird auf Lacey-TEM-Netzchen der Firma Plano aufgetropft und das Lösungsmittel (Ethanol) durch Verdampfen wieder entfernt.

Die TEM-Aufnahmen beweisen die Hohlkörperstruktur der PCBM-Nanoröhrchen (siehe Abbildung 107 und Abbildung 108). Zudem ist den Aufnahmen zu entnehmen, dass die Wände der Nanoröhrchen innerhalb der jeweiligen Nanostruktur sehr gleichmäßig ausgebildet sind, der Durchschnittswert für die Wanddicken beträgt 53,3 nm (siehe Abbildung 109). Besonders in der TEM-Aufnahme in Abbildung 108 unten rechts ist diese regelmäßige und defektfreie Wandausbildung zu erkennen.

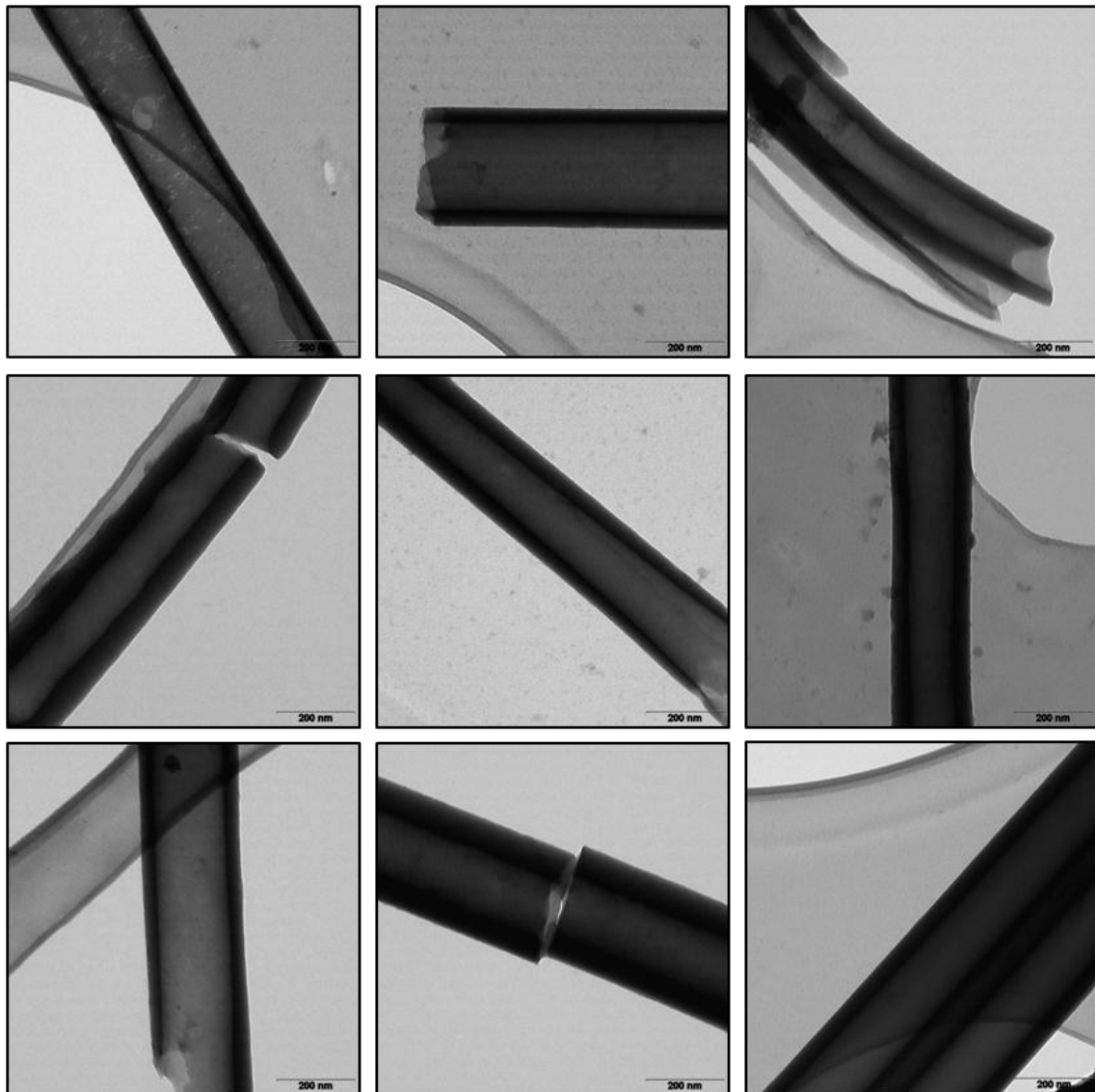


Abbildung 108: TEM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen

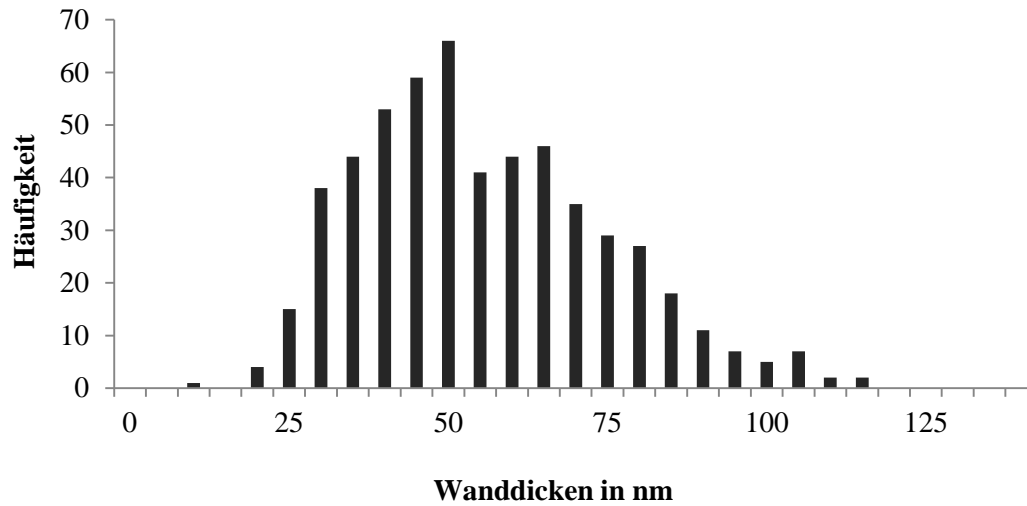


Abbildung 109: Verteilung der Wandstärken der PCBM-Nanoröhrchen

Wie auch beim Einsatz von P₃HT als Edukt ist es bei der Verwendung von PCBM gelungen, uniforme Nanoröhrchen mit Wandstärken (Durchschnittswert: 53,3 nm) im Bereich der Exzitonendiffusionslängen herzustellen.

5.3 Herstellung von C₆₀-Nanoröhrchen

Als Alternative für PCBM kann auch das Fulleren C₆₀ als Exzitonen-Akzeptor eingesetzt werden. Zwar ist die Herstellung der PCBM-Nanoröhrchen sehr gut gelungen, doch sind diese durch Dichlormethan oder auch Chlorbenzol sehr einfach aufzulösen und dies stellt bei der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen ein großes Problem dar, da bei der Herstellung von P₃HT-Nanoröhrchen bekanntlich Chlorbenzol eingesetzt wird.

Das C₆₀ hingegen ist fast völlig unlöslich, deswegen sollen Nanoröhrchen aus diesem Material mit Hilfe des Templat-Benetzungsverfahrens aus Schmelzen hergestellt werden.

Auch in diesem Fall wurde zur Einschränkung des Temperaturintervalls, in dem die ideale Verfahrenstemperatur gesucht wurde, eine DSC-Messung durchgeführt (Abbildung 110). Diese konnte allerdings keinen Aufschluss über die nötige Temperatur bringen, die DSC weist keinen signifikanten Peak auf, da das Fulleren unlöslich ist und während der DSC-Analyse langsam zersetzt wird.

Zudem führten die Durchführungen der Templat-Benetzung bei unterschiedlichsten Temperaturen zu keinem Ergebnis, da sich das eingesetzte Edukt-Pulver nicht schmelzen ließ.

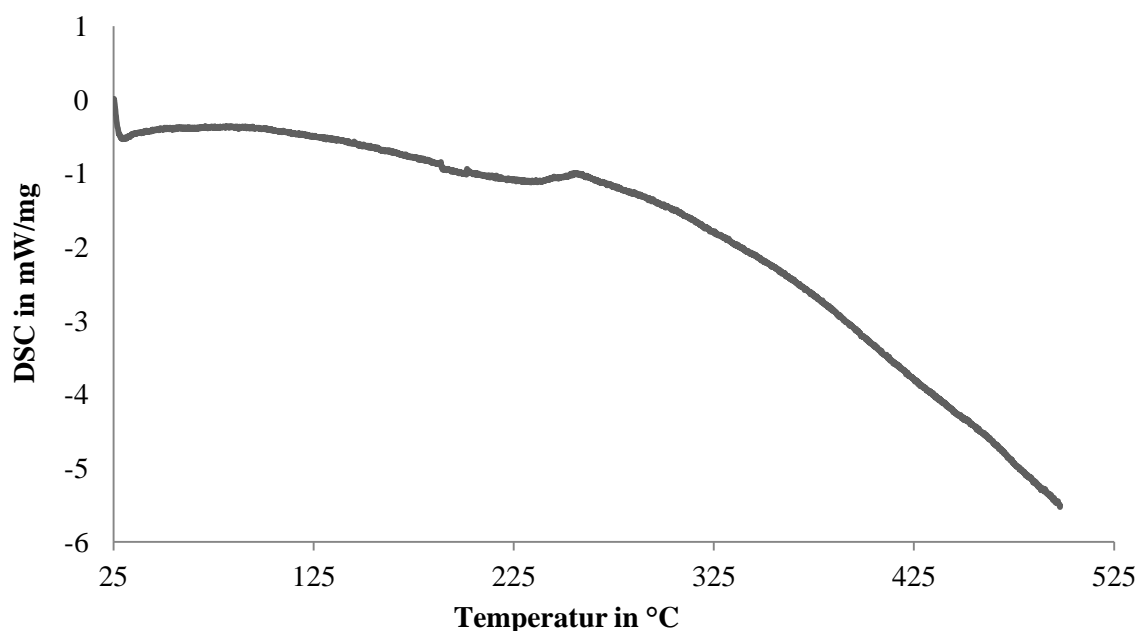


Abbildung 110: Graph der DSC von C₆₀; Starttemperatur: 24,9 °C, Endtemperatur: 498,1 °C, Rampe: 10°C/min

5.4 Herstellung von Core-Shell (P₃HT/PCBM)-Nanoröhrchen

Nachdem es gelungen ist einphasige Nanoröhrchen sowohl aus P₃HT als auch aus PCBM herzustellen, geht es nun darum zweiphasige Nanoröhrchen zu synthetisieren. Diese zwei Phasen sollen zum einen aus P₃HT und zum anderen aus PCBM bestehen, da ja, wie das vorgegangene Kapitel gezeigt hat, eine C₆₀-Nanoröhrchen-Herstellung weder aus Schmelze noch aus Lösung aufgrund der Unlöslichkeit des Buckminster-Fullerens möglich war.

Bei der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen nach Wang (172) bilden sich die Nanoröhrchen aufgrund der Kapillarwirkung der Templatporen, die direkt auf ein Substrat mit dem Edukt-Gemisch platziert sind (siehe auch Abbildung 111).

Hierzu wird zunächst ein Glassubstrat mit Chrom und ITO (Indiumzinnoxid) beschichtet. Diese Schichten sind nur wenige Nanometer dick, die Chromschicht weist zum Beispiel eine Dicke von 3 nm auf. Das Eduktgemisch besteht zu gleichen Teilen aus PCBM und P₃HT, diese Pulver werden mit Chlorbenzol aufgenommen und so eine gesättigte Lösung erstellt. Diese Lösung wird für 30 min in einem Ultraschallbad durchmischt und anschließend für 24 h gerührt. Die Beschichtung des ITO-Substrats mit dem Eduktgemisch erfolgt mit Hilfe eines Spincoaters. Es werden hierfür 5 Tropfen aus einer Glaskapillare auf den rotierenden Glasträger aufgetropft, wobei zwischen den einzelnen Tropfen 20 bis 30 Sekunden gewartet wird.

Ein Aluminiumoxid-Templat wird über Kopf auf das sowohl ITO als auch P₃HT/PCBM beschichtete Templat gelegt und verpresst.

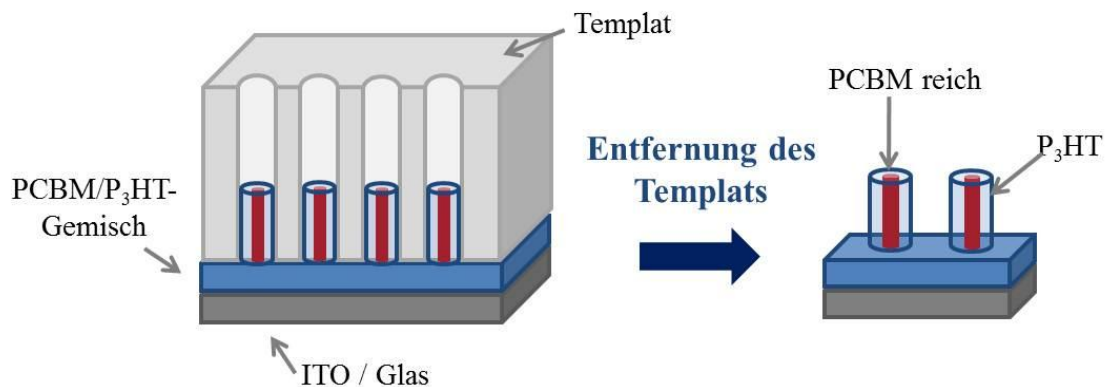


Abbildung 111 : Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen nach Wang (172)

Nach Durchführung verschiedener Verpressungen mit Hilfe von Klemmen oder Umwicklung mit Draht kristallisierte sich heraus, dass die in Abbildung 112 dargestellte Substratpresse die beste Methode für die Durchführung darstellt. Hierfür wird das beschichtete Substrat mit dem Templat mit einem weiteren Glasträger abgedeckt, so dass sich der Druck bei Einspannen in die Probenpresse gleichmäßig verteilt wird.

Die Durchführung des Versuchs erfolgt mit Hilfe eines Rotationsverdampfers. Die bestückte Probenpresse wird in einen abgeflachten Kolben gegeben und dieser in den Rotationsverdampfer gespannt und in ein Ölbad getaucht. Auf eine Rotation wird verzichtet und ein leichtes Vakuum von 8 mbar aufgebaut. Das Ölbad wird auf 160 °C erhitzt.

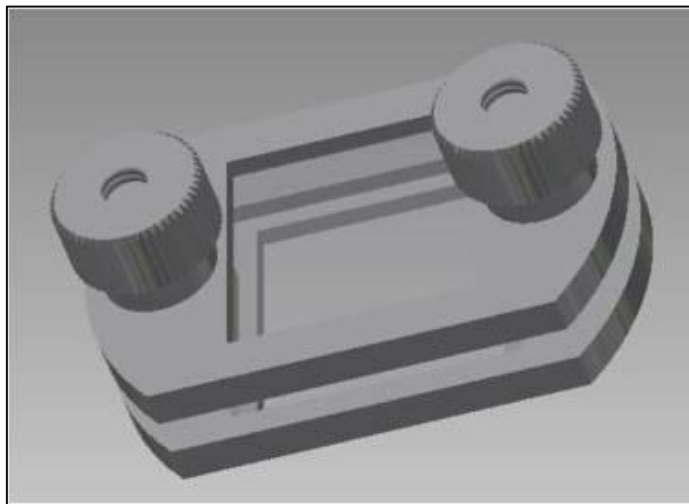


Abbildung 112: Darstellung der Probenpresse für die Herstellung via Rotationsverdampfer

Nach Erreichung dieser Temperatur wird diese für 150 min gehalten und dann langsam wieder auf Raumtemperatur herabgeführt. Während des Temperns verflüssigt sich die Beschichtung des Edukt-Gemisches und dieses wird aufgrund der Kapillarwirkung der Poren in das Templat gesogen, wo es bei Absenkung der Versuchstemperatur erstarrt.

Da die Probenpresse aus Edelstahl besteht, kann nach der Versuchsdurchführung die bestückte Vorrichtung in 1,5 Molare Natronlauge gegeben werden, um das Templat zu entfernen und die Nanoröhrchen freizulegen.

Die Charakterisierung des Gold-beschichtenden Substrats mit Hilfe des REM zeigt, dass dieses Verfahren zwar Nanostrukturen hervorbringt, aber diese weder uniform noch von hoher Qualität sind. Zudem scheint es sich bei den Nanostrukturen um kurze Nadeln zu handeln (siehe Abbildung 113).

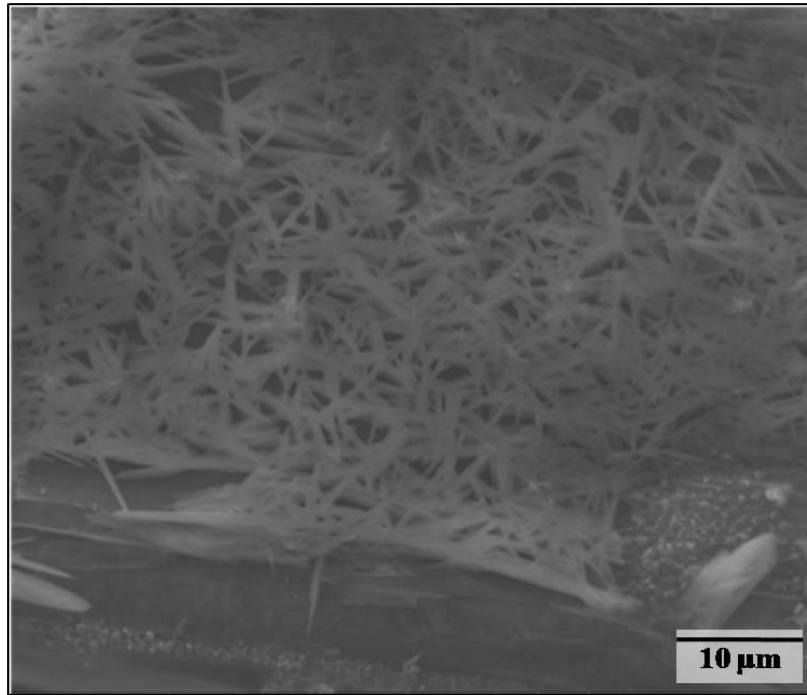


Abbildung 113: REM-Aufnahme von P₃HT-PCBM-Nanoröhrchen, hergestellt mit Hilfe des Rotationsverdampfers

Um Core-Shell-Nanoröhrchen herzustellen, soll darum an dieser Stelle auf das Vakuumunterstützte Saugsystem zurückgegriffen werden. Hierfür werden zunächst, wie bereits oben geschrieben, Nanoröhrchen mit Hilfe des Saugsystems hergestellt. Dann wird die Oberfläche gereinigt und die zweite Eduktlösung in einem zweiten Schritt in das bereits mit der ersten Eduktlösung befüllten Templat eingesaugt, so dass sich so innerhalb der Nanoröhre zwei Phasen ausbilden, eine äußere und eine innere.

Wichtig hierbei ist zu beachten, dass das Lösungsmittel des Eduktgemisches für die innere Phase nicht das Eduktmaterial der äußeren Phase löst. Aus diesem Grund hat sich die folgende Durchführung als effektiv erwiesen:

Nachdem die Kühlfalle mit Eis bestückt und die Vakuumpumpe betätigt wurde, wurden die Template auf das Saugschiffchen geben und die Oberfläche mit Chlorbenzol gereinigt. Eine gesättigte Chlorbenzol-P₃HT-Lösung wird auf das Templat getropft, dieser Vorgang wird fünfmal mit einem Abstand von einer Minute wiederholt. Anschließend wird das Saugschiffchen inklusive der behandelten Template in den Ofen gegeben und eine halbe Stunde bei 140 °C getempert, um das Lösungsmittel Chlorbenzol (Siedepunkt: 132 °C) vollständig abzuziehen. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Templat-Oberfläche erneut mit Chlorbenzol gereinigt und die zweite Eduktlösung,

eine gesättigte Dichlormethan-PCBM-Lösung, unter den gleichen Bedingungen wie die Chlorbenzol-P₃HT-Lösung aufgetropft. Abgeschlossen wird diese Core-Shell-Nanoröhrchen von einem erneuten Tempersschritt, dieses Mal bei einer Temperatur von 40 °C (Siedetemperatur von Dichlormethan: 39,7 °C). Ein Schema der Herstellung ist in Abbildung 114 dargestellt.

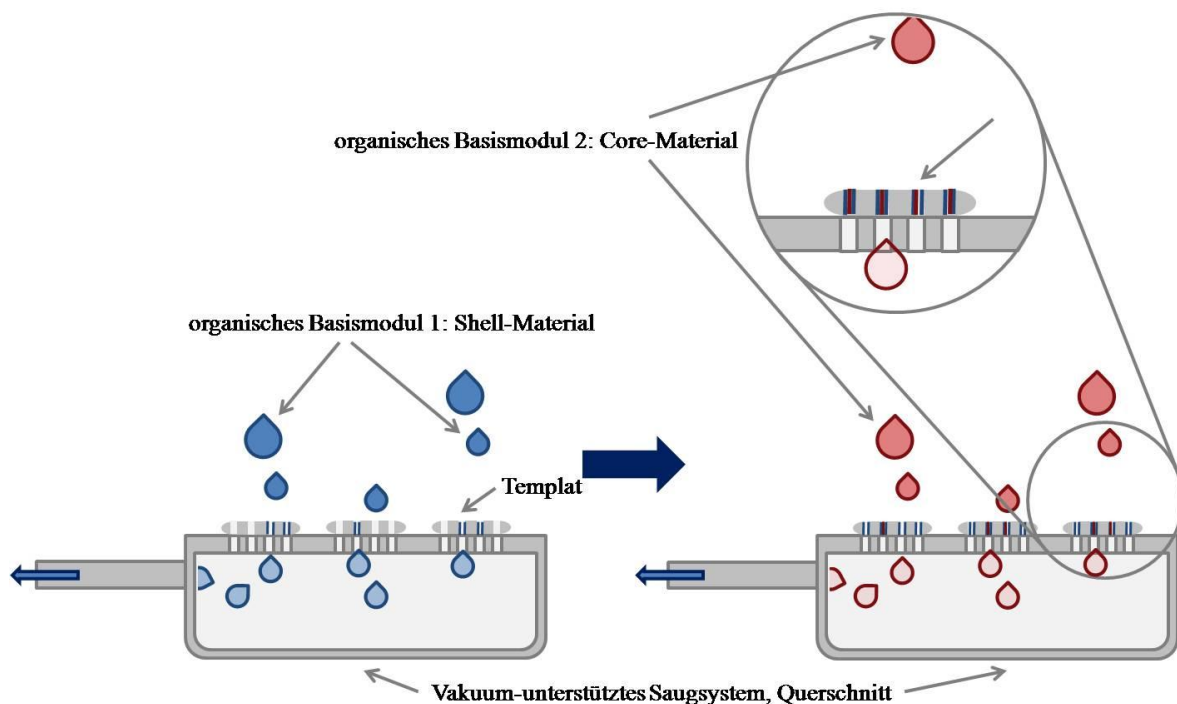


Abbildung 114: Schematische Darstellung der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen (Core: PCBM; Shell: P₃HT)

Aufgrund der eingesetzten Lösungsmittel ist nur die Präparation mit P₃HT in der äußeren Phase und PCBM in der inneren Phase möglich, da das Dichlormethan, welches genutzt wird, um PCBM zu lösen, das P₃HT nicht auflöst. Würde die Verteilung vertauscht sein, würde das Chlorbenzol aus der P₃HT-Chlorbenzol-Lösung die PCBM-Außenwände zerstören.

Um die Template nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur vom Saugschiffchen zu lösen, wird das Schiffchen von der Vakuumpumpe entfernt und an dieser nun freien Schnittstelle wird Inertgas mit etwas Druck in das Schiffchen geleitet. Mit Hilfe dieses Druckes lösen sich die befüllten Template vom Schiffchen. Die Template können nun mit Hilfe von 1,5 Molarer Natronlauge für die Charakterisierung via REM bzw. zur Separation der Core-Shell-(PCBM-P₃HT-)Nanoröhrchen aufgelöst werden.

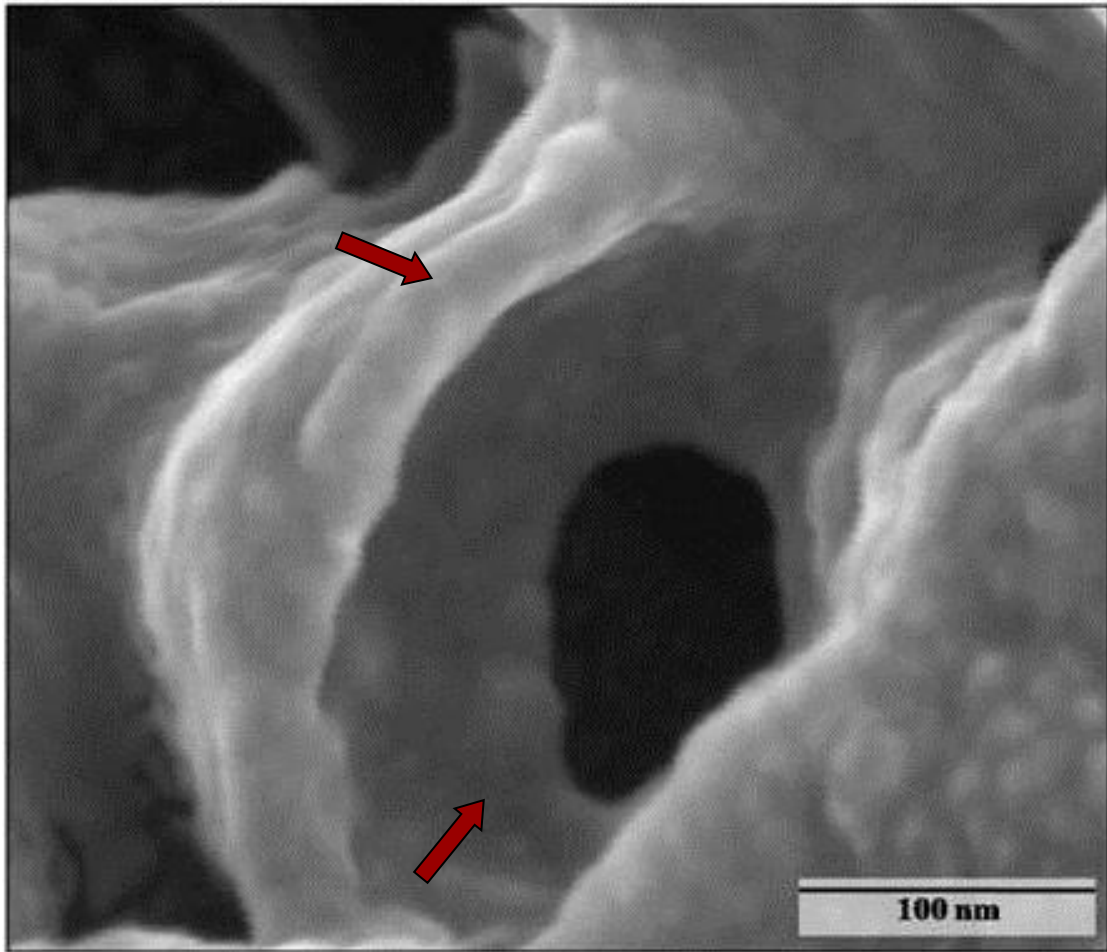


Abbildung 115: REM-Aufnahme eines P₃HT/PCBM-Nanoröhrchens, noch nicht vollständig befüllt, Gold-bedampft

Auch in diesem Fall mussten die aus dem Templat befreiten Nanoröhrchen mit einem dünnen Gold-Film beschichtet werden. Die Abbildung 115, Abbildung 116 und Abbildung 117 zeigen REM-Aufnahmen von Gold-bedampften Core-Shell-Nanoröhrchen. In den Abbildung 115 sowie Abbildung 117 Mitte und unten sind die unterschiedlichen Phasen zu erkennen, diese Phasen sind zum Teil mit roten Pfeilen markiert.

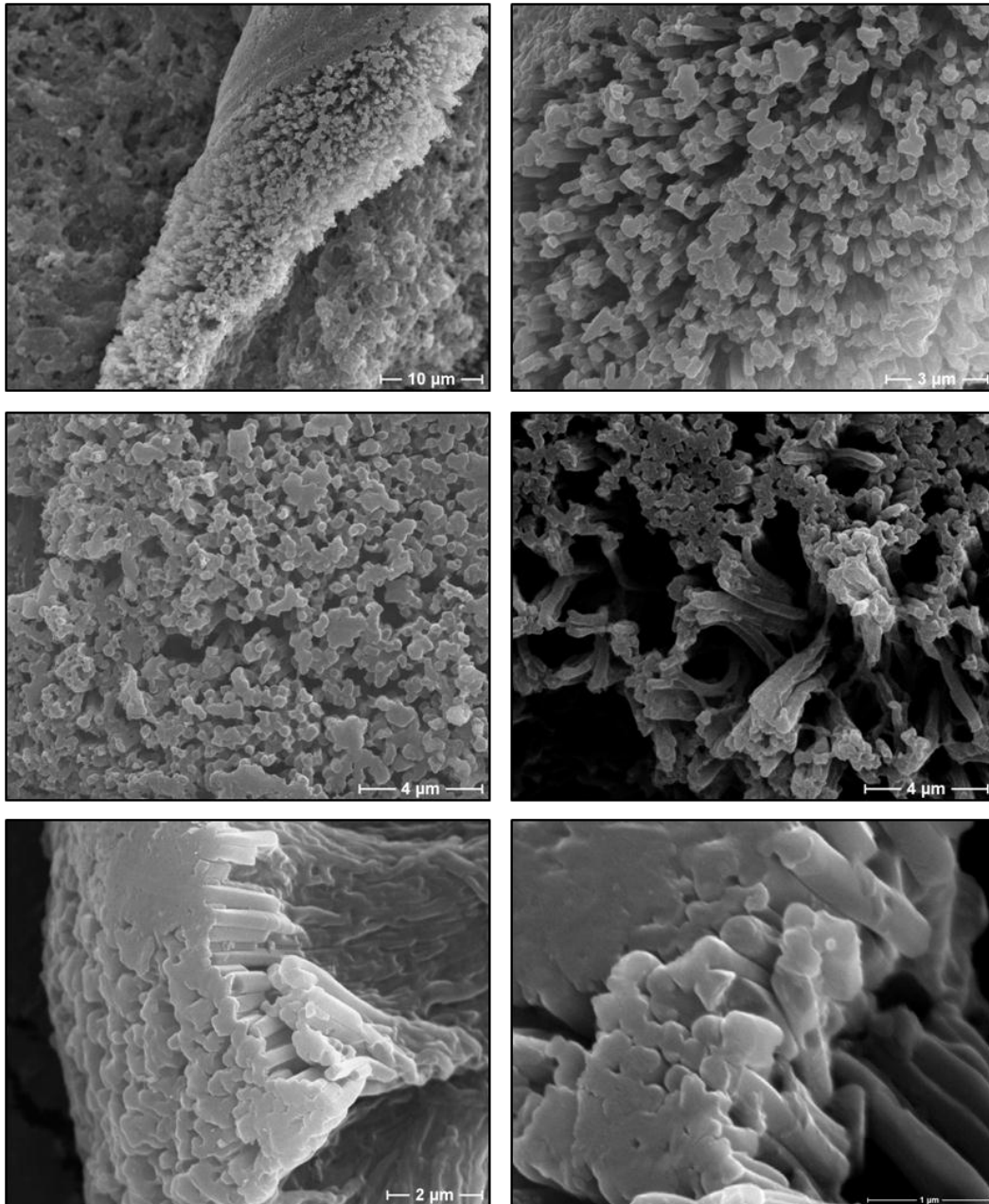


Abbildung 116: REM-Aufnahmen der P3HT/PCBM-Nanoröhrchen, Gold-bedampft [a-c(164)]

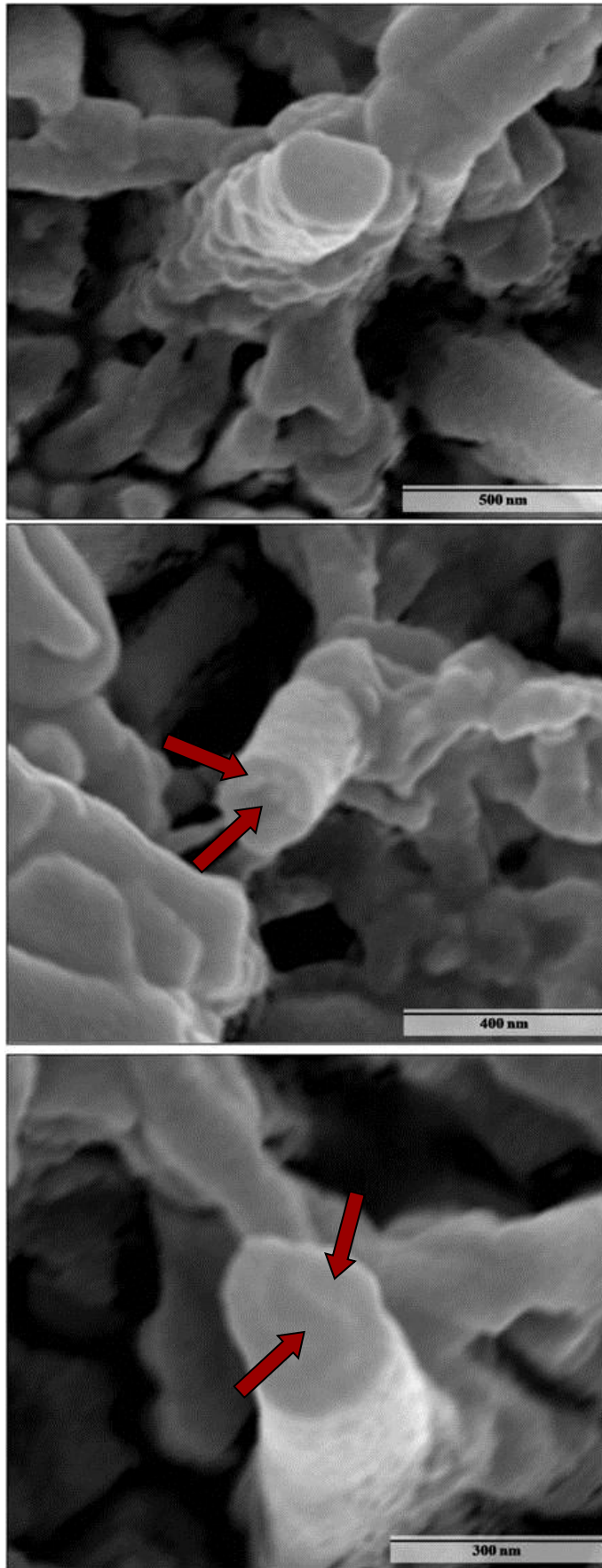


Abbildung 117: REM-Aufnahmen der Core-Shell-Nanoröhrchen, Gold-bedampft

Die REM-Aufnahmen zeigen Bündel dieser Core-Shell-Nanoröhrchen, in den meisten dieser Aufnahmen wirken die Nanostrukturen an den Enden geschlossen und daher wie Fasern. Grund hierfür sind etwaige Templat-Reste sowie die 2-Phasen-Nanoröhrchen-Wände, dieses Konstrukt wird mit Gold beschichtet und somit wirken die Enden gleichmäßig verschlossen, gut ist dies in der unteren und der mittleren REM-Aufnahme in Abbildung 117 zu erkennen. Abbildung 116 oben links zeigt deutlich die auf dem Templat verbliebende P₃HT-Schicht, mit dieser Seite wird das Templat vor der Entfernung der Al₂O₃ und der Freilegung der Nanoröhrchen auf dem REM-Träger befestigt. Während des Auflösungsprozesses rollt sich die Schicht auf und wird so in dieser REM-Aufnahme sichtbar.

Abbildung 115 zeigt, wie bereits zuvor beschrieben, die zwei unterschiedlichen Wandphasen und den immer noch vorhandenen Hohlkörper-/Röhrchencharakter dieser Core-Shell-Nanostrukturen.

Zudem ist in den REM-Aufnahmen deutlich zu erkennen, dass der doppelphasige Nanoröhrchen-Bereich relativ kurz ist (2-3 µm), sprich die Füllung mit PCBM/die Ausbildung der inneren PCBM-Nanoröhrchen-Wand nicht über die gesamte P₃HT-Nanoröhrchenlänge gelingt.

In dem Histogramm in Abbildung 118 ist das Ergebnis für die Untersuchung der Durchmesser der Core-Shell-Nanoröhrchen zu sehen; der Durchschnittswert für den Durchmesser liegt bei 234,24nm bei eingesetzten 200nm-Templaten, dies entspricht mit 17% der typischen Abweichung von ungefähr 20%.

Aufgrund des ungünstigen Winkels bei den REM-Aufnahmen und da hochauflösende Bilder benötigt waren, um die Phasen in den Core-Shell-Strukturen zu erkennen, war es nicht möglich, die Nanoröhrchen hinsichtlich ihrer Gesamtlängen auszuwerten.

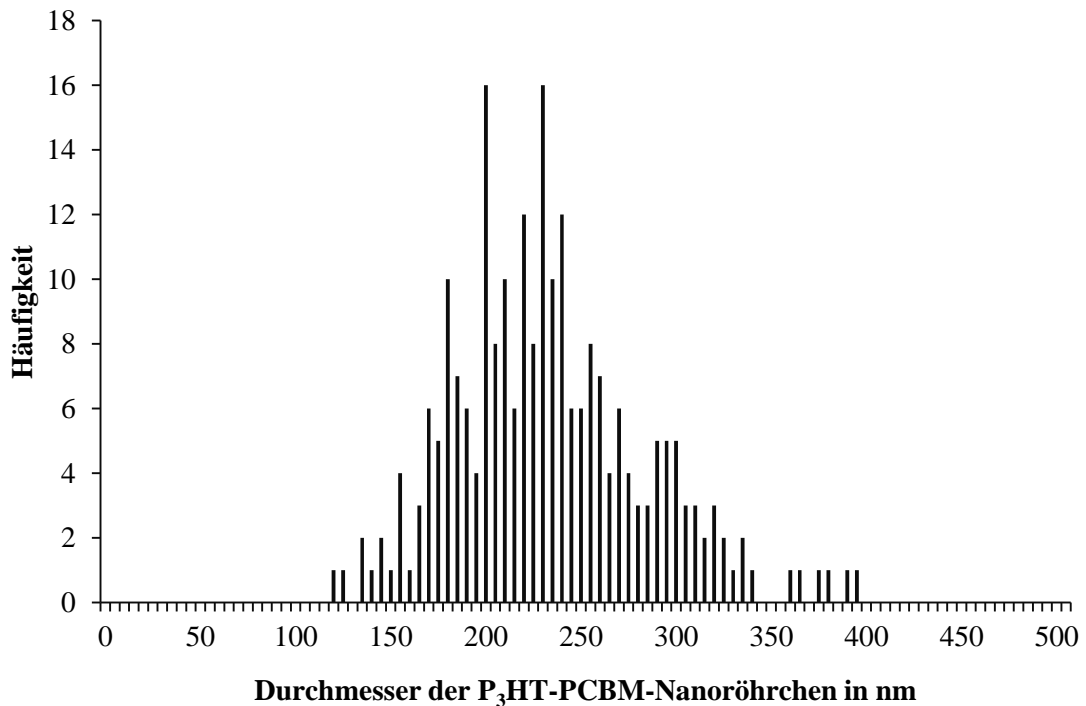


Abbildung 118: Verteilung der Durchmesser der Core-Shell-Nanoröhrchen

Nach der Herstellung der Core-Shell-Nanoröhrchen besteht der nächste Schritt darin, diese Nanoröhrchen auf ein geeignetes Substrat zu übertragen.

Ein Glassubstrat wird zunächst mit Chrom und mit Gold beschichtet. Die Core-Shell-Nanoröhrchen werden wie oben beschrieben hergestellt, lediglich der letzte Tempersschritt wird abgewandelt:

Das Chrom-Gold-Substrat wird mit Hilfe des Spincoaters mit einer dünnen P₃HT-Chlorbenzollage beschichtet und mit der noch nassen Beschichtung auf die auf dem Saugschiffchen befindlichen Template gelegt und durch das Vakuum angesaugt. Der ganze Aufbau wird in den Ofen gegeben und für eine halbe Stunde bei 150 °C getempert und langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 119 zeigen diese Core-Shell(PCBM-P₃HT)-Nanoröhrchen, die nach dem oben beschriebenen Verfahren auf ein Chrom-Gold-Substrat übertragen wurden.

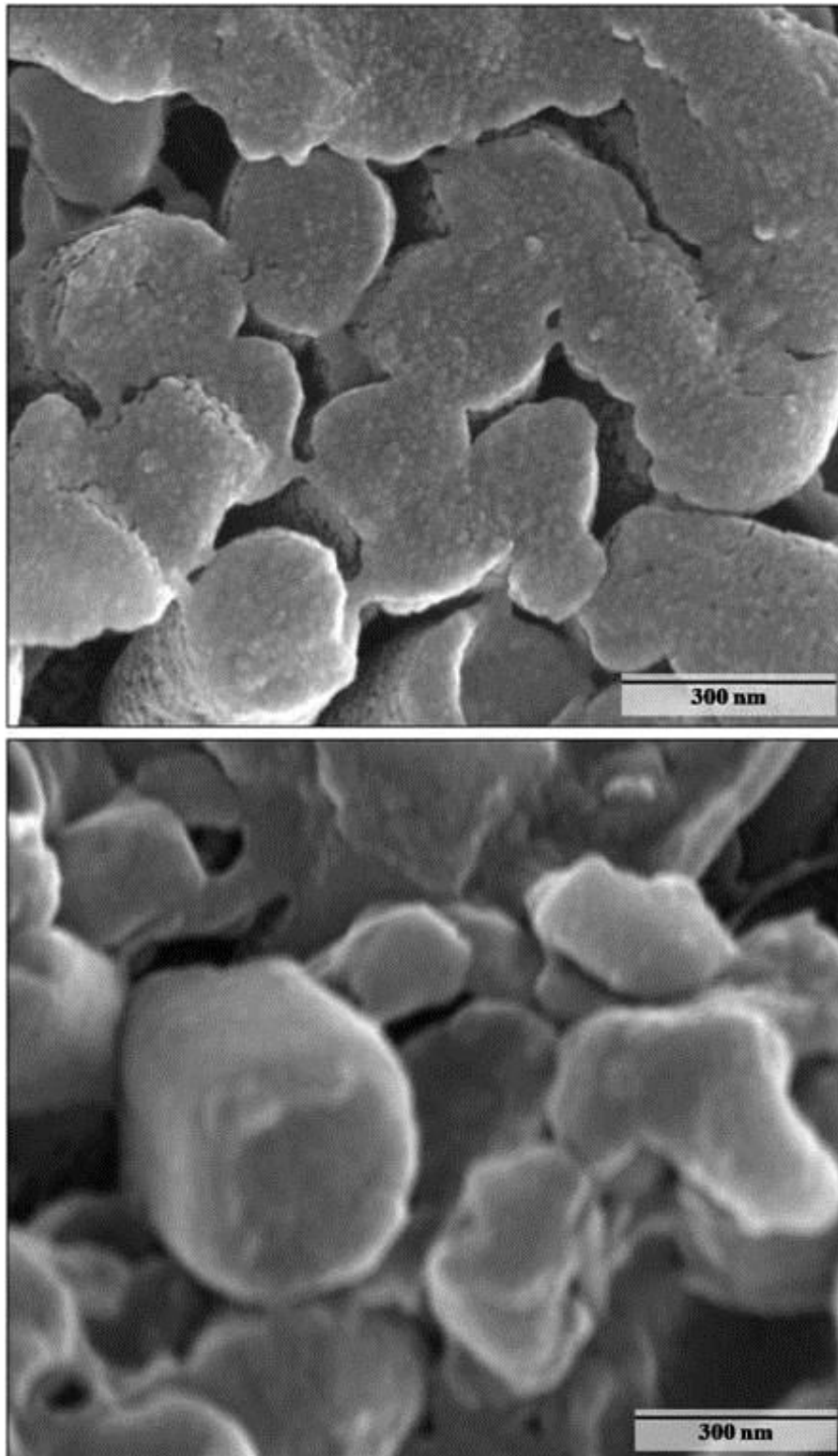


Abbildung 119: REM-Aufnahmen der Core-Shell-Nanoröhrchen auf Gold- und Chrom-bedampftem Glassubstrat, Gold-bedampft

Die Beschichtung des Glassubstrats mit der P₃HT-Chlorbenzol-Suspension erfüllt zwei Aufgaben: zum einen dient das Gemisch als Verbinder bzw. Kleber der Nanoröhrchen im Templat mit dem Substrat und zum anderen wird so verhindert, dass es in dem fertigen

Solarzellen-Device zu einem Kurzschluss kommt, da die P₃HT-Schicht eine direkte Verbindung des PCBM mit beiden Elektroden verhindert. Aus diesem Grund muss die zweite Elektrode mit einer PCBM-Dichlormethan-Suspension mit den Nanoröhrchen verbunden werden, damit auch eine direkte Verbindung beider Elektroden durch die P₃HT-Nanoröhrchenwände unterbunden wird.

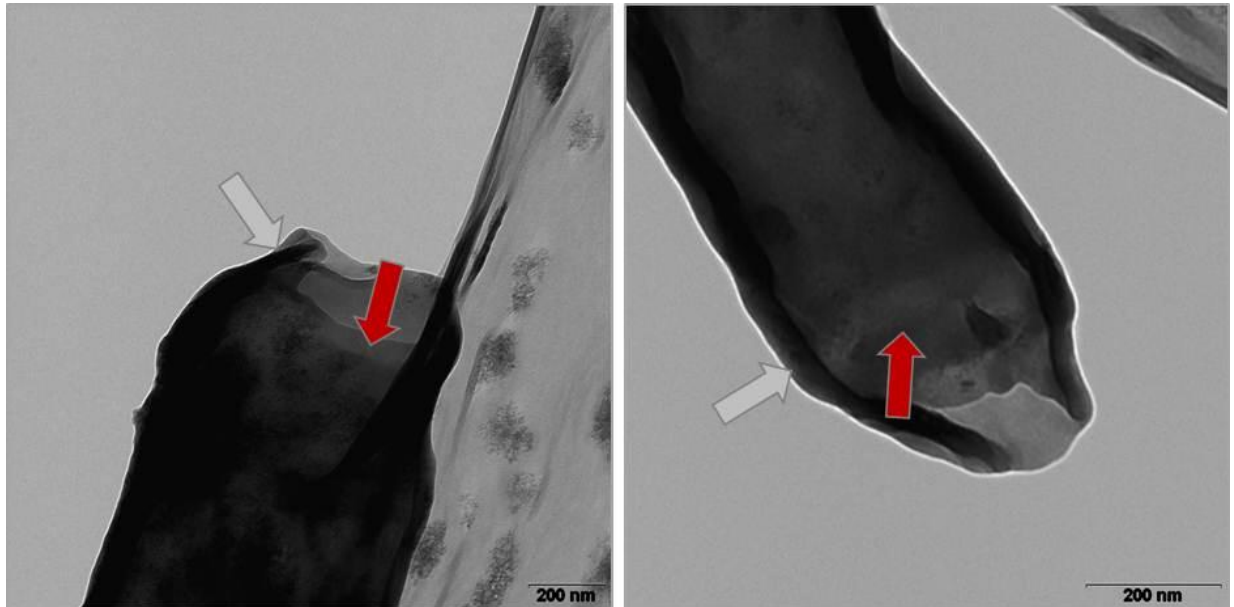


Abbildung 120: TEM-Aufnahmen von Core(PCBM)-Shell(P₃HT)-Nanoröhrchen

Um den Kern-Hülle-Charakter dieser Nanoröhrchen näher zu verifizieren, werden diese mit Hilfe hochauflösender TEM-Aufnahmen untersucht. Hierfür werden die doppelt gefüllten Aluminiumoxid-Membranen in Natronlauge aufgelöst. Die so separierten Nanoröhrchen werden über eine Wasserstrahlpumpe und einen Nylon-Membran-Filter(Firma Frisenette ApS, Monta MilTM, Durchmesser: 47 mm, Porengröße: 0,45µm) aus der Natronlauge getrennt und dieses Filtrat wird mit Ethanol aufgenommen.

Die Nanoröhrchen-Ethanol-Mischung wird tröpfchenweise auf Lacey- oder Silicium-TEM-Netzchen (Firma Plano) gegeben, nach einiger Zeit ist das Ethanol durch Verdampfung unter Standardbedingungen entfernt.

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 120) zeigen deutlich die Ausbildung eines Kernröhrchen sowie einer Hülle, zur Veranschaulichung sind Pfeile eingezeichnet.

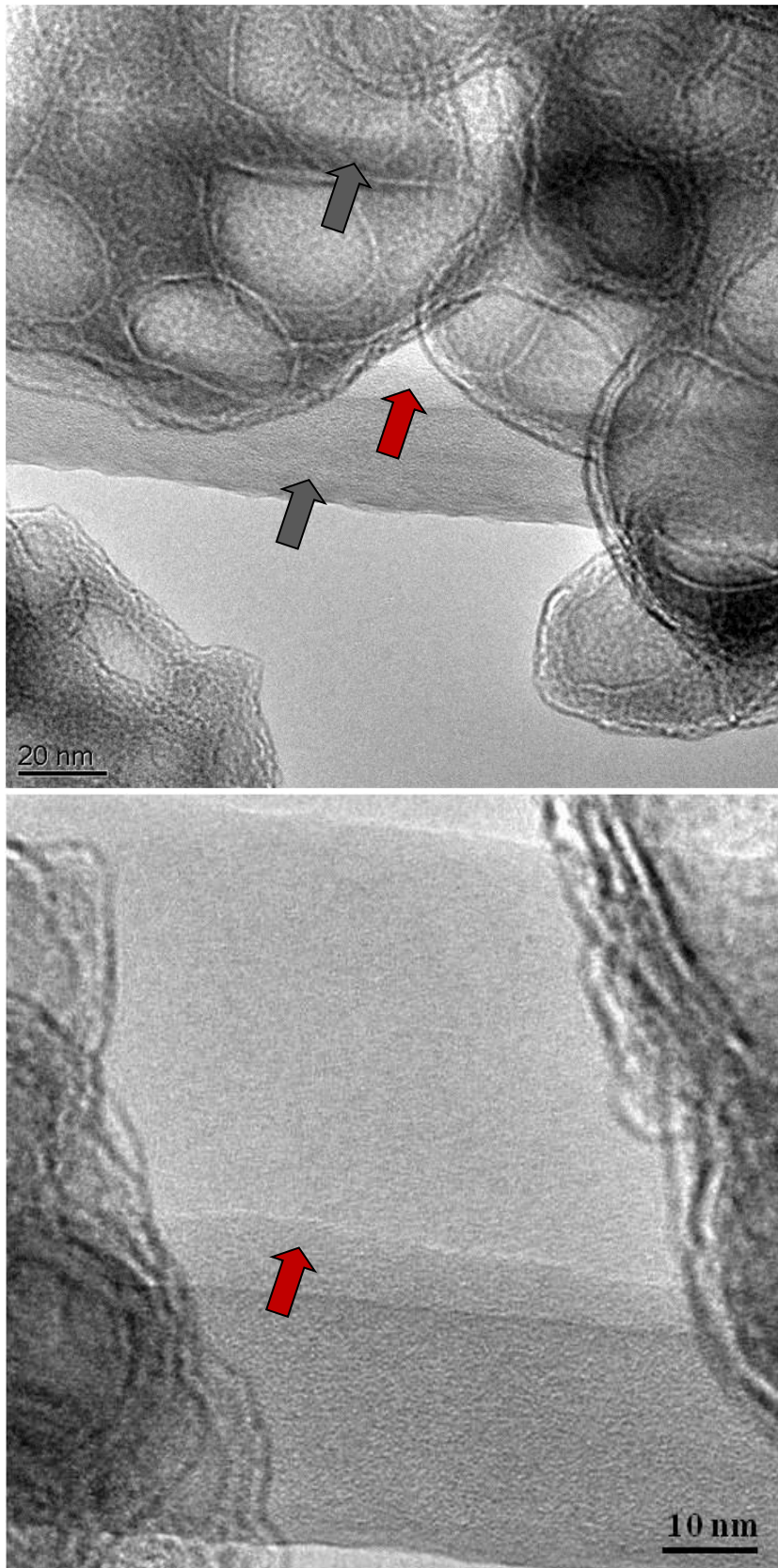


Abbildung 121: TEM-Aufnahmen von P3HT-PCBM-Nanoröhrchen; graue Pfeile zeigen auf die Außenwände der Nanoröhrchen (P3HT), rote Pfeile auf die innenliegende Schicht der Doppelwand (PCBM)

Für eine deutlichere Darstellung der Nanoröhrchen-Wände können High Resolution (HR)-TEM-Aufnahmen herangezogen werden, wie sie in der Abbildung 121 gezeigt sind. Die untere dieser Abbildungen stellt eine Vergrößerung der oberen Abbildung dar und zeigt eine Seite des Nanoröhrchens inklusive der doppelten Wand. So wirkt die Wand des Kernröhrchens deutlich schmäler verglichen mit der äußeren Phase. Die innere Phase (roter Pfeil) ist lediglich circa 10 nm dick, die äußere (z.B. grauer Pfeil) hingegen weist eine Stärke von 30 nm auf.

Nichtsdestotrotz ist an Hand dieser Aufnahmen der Elektronenmikroskopie eindeutig zu erkennen, dass die Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen mit Hilfe des Vakuum-unterstütztem-Saugsystems gelungen ist.

5.5 P₃HT-Nanoröhrchen, gefüllt mit Nanopartikeln

Da die Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen aus P₃HT und PCBM gelungen ist und diese nun für den Einsatz in klassischen organischen Bulk-Heterojunction-Solarzellen bereitstehen, soll nun als Alternative die Füllung von P₃HT-Nanoröhrchen mit Nanopartikeln angegangen werden, da Nanopartikel großes Potential für Photovoltaik-Anwendungen mitbringen (173)(174).

Bei der eingesetzten Nanopartikeln handelt es sich um Cadmium-Indium-Schwefel(CuInS₂)-Nanopartikel (CIS), die eine Dreiecksform aufweisen. Diese CuInS₂-Nanopartikel wurden von Dr. Nikolay Radychev, Arbeitsgruppe Parisi, Universität Oldenburg zur Verfügung gestellt und fanden dort bereits den Einsatz in organischen Photovoltaik-Bauteilen. Für die Herstellung und Verwendung dieser Nanopartikel sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (175). Auch in diesem Fall verspricht die Umstrukturierung der aktiven Schicht in exakt begrenzte Nanoröhrchen-Domänen eine Verbesserung der Effizienz.

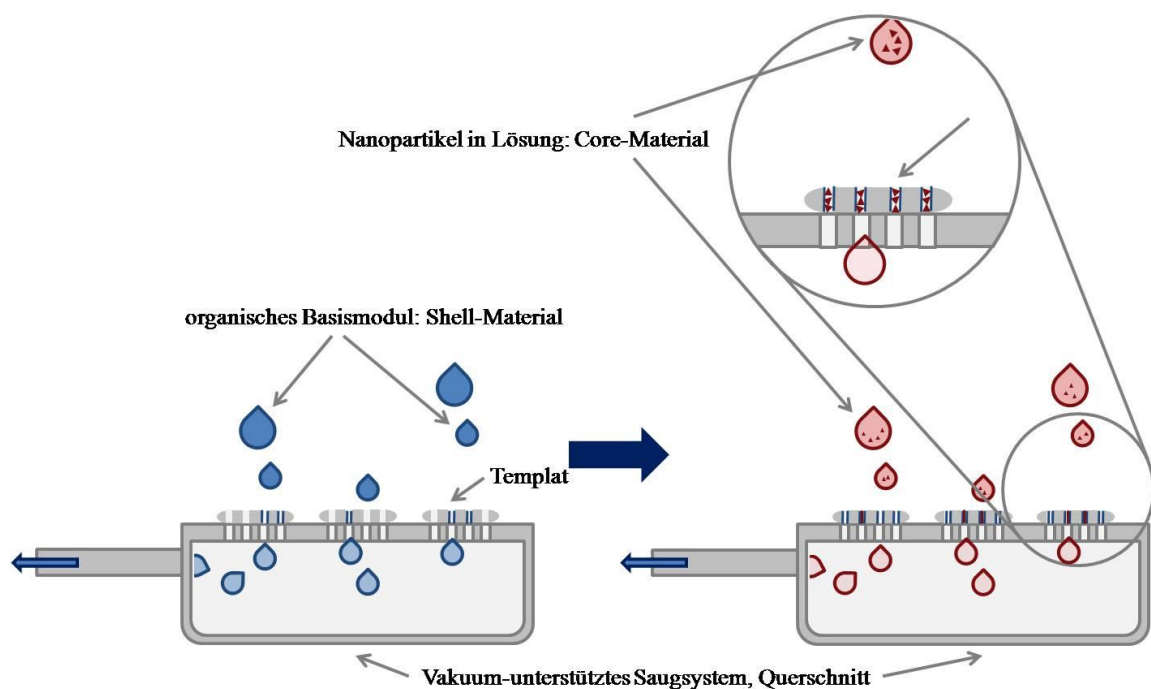


Abbildung 122: Schematische Darstellung der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen (Core: CuInS₂-Nanopartikel)

Für die Herstellung der mit CuInS₂-Nanopartikeln gefüllten P₃HT-Nanoröhrchen wird wieder auf das neu entwickelte Vakuum-unterstützte Saugsystem zurückgegriffen.

Für die Herstellung der äußeren P₃HT-Nanoröhrchen-Wände sind genauso wie zuvor verfahren: Es wird eine bis zur Sättigung aufkonzentrierte P₃HT-Chlorbenzol-Lösung hergestellt und diese wird auf die durch ein angelegtes Vakuum befestigten Aluminiumoxid-Membran-Template getropft (siehe auch Kapitel 5.1 und 5.4).

Die CIS-Nanopartikel liegen in einer Ethanol-Lösung, besser gesagt Suspension, vor. Nach der Reinigung der Templatoberfläche mit wenig Chlorbenzol wird diese Lösung tropfenweise auf die Al₂O₃-Membranen gegeben, das Vakuum bleibt weiterhin angelegt. Das Saugschiffchen wird inklusive der doppelt betropften Template für 30 min bei 150 °C in den Ofen gegeben, anschließend wird die Temperatur langsam wieder zurück auf Raumtemperatur geführt (30 bis 45 min).

Für die Charakterisierung der mit Nanopartikeln gefüllten P₃HT-Nanoröhrchen werden die gereinigten Templatoberflächen mit Hilfe von Kohlenstoffklebepads auf Edelstahl-REM-Träger geklebt und für 24 bis 48 h in 1,5 Molare Natronlauge gegeben, um die Aluminiumoxidmembranen zu entfernen und die Nanoröhrchen so freizugeben. Anschließend werden die REM-Träger und die darauf befindlichen Nanoröhrchen mit einem dünnen Goldfilm (12-15 nm) überzogen, um die Auflösung im Rasterelektronenmikroskop zu verbessern.

Die Ergebnisse sind in REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 123) zu sehen, auch sind die Nanopartikel innerhalb des Nanoröhrchen zu erahnen (rote Pfeile). An dieser Stelle wäre für eine weitere Aufklärung eine Untersuchung der Nanostrukturen mit Hilfe des TEM und des EDX wünschenswert, leider war dies aufgrund der geringen Menge der CIS-Nanopartikel, die zur Verfügung standen, nicht möglich.

Nichtsdestotrotz zeigen auch diese Versuche das Potential und die Möglichkeiten der Templat-Benetzung mit Hilfe des Vakuum-unterstütztem Saugsystems auf.

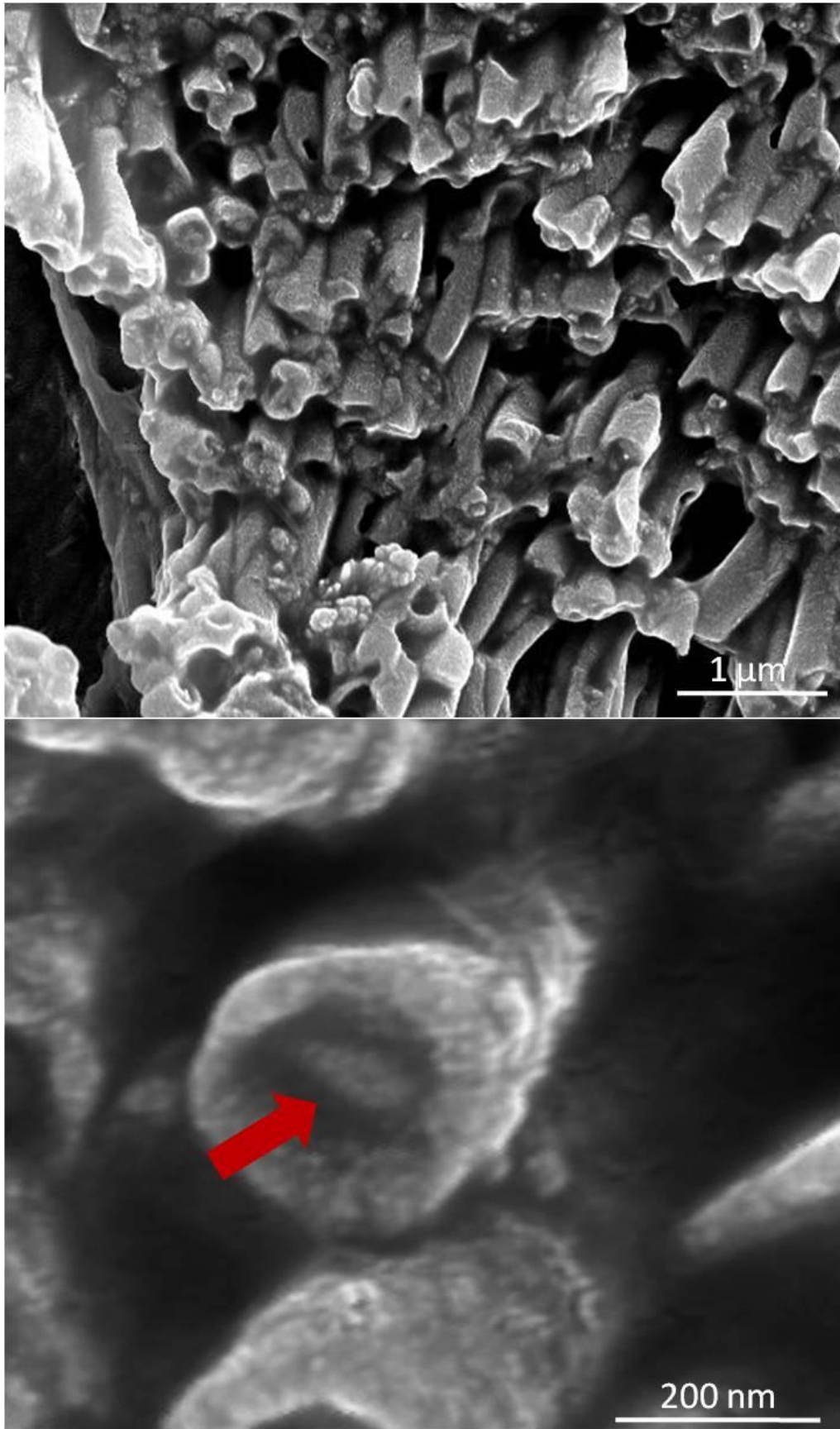


Abbildung 123: REM-Aufnahmen von P₃HT-Nanoröhrchen, befüllt mit CIS-Nanopartikeln, Goldbedampft

5.6 Anwendungsmöglichkeiten organischer Nanoröhrchen

Aufgrund des Vakuum-unterstützten Saugsystems und der geglückten Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen besteht die Möglichkeit diese P₃HT-PCBM-Nanoröhrchen zur Fabrikation nanostrukturierter, organischer Solarzellen zu nutzen.

An dieser Stelle sei auf Kapitel 2.1.2 und Abbildung 5 verwiesen. Mit Hilfe der P₃HT- und PCBM- bzw. der Core-Shell-Nanoröhrchen soll nun die BHJ-Solarzellen-Struktur, wie sie in Abbildung 5 c) dargestellt ist, verwirklicht werden. Wie schon zuvor erwähnt, kann die Effizienz von organischen (BHJ-)Solarzellen durch die Anpassung der Domänen an die Exziton- Reichweite angehoben werden. Eben dies ist mit Hilfe der Core-Shell-Nanoröhrchen möglich, da sich bei der Herstellung von reinen P₃HT-Nanoröhrchen eine Wandstärke von durchschnittlich 50,78 nm einstellt. Zur Erinnerung, die Exziton-Diffusionslänge liegt zwischen 10 und 60 nm (25)(26)(27). Auch die Wandstärken der PCBM-Nanoröhrchen sind mit 53,3 nm minimal größer. Die Vorgänge innerhalb der Nanoröhrchen-Solarzelle sind in Abbildung 6 schematisch dargestellt

Um die PCBM-P₃HT-Nanoröhrchen-Solarzelle herzustellen, werden zunächst P₃HT/PCBM-Nanoröhrchen wie unter Kapitel 5.4 synthetisiert. Ein Objektträger wird auf 15*15 cm zu Recht geschnitten und dient als Substrat, alternativ kann auch ein Deckgläschen verwendet werden. Dieses Substrat wird mit dem Ionomergemisch PEDOT/PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)poly(styrenesulfonate)) sowie ITO (Indium-Zinn-Oxid) beschichtet. Auf diese Elektrodenschicht wird mit Hilfe eines Spin-Coaters eine Schicht der gleichen P₃HT-Lösung gegeben, die auch für die P₃HT-Nanoröhrchen-Synthese verwendet wird. Das mit P₃HT/PCBM befüllte Aluminiumoxidtemplat wird über Kopf so mit dem Substrat verbunden und verklebt. Nach der Trocknung wird das Templat mit Hilfe von 1,5 molarer Natronlauge entfernt; hierfür wird das Substrat inklusive des befüllten Templates in die Klemmvorrichtung aus 4.4.3 gegeben und mit der Natronlauge beträufelt. Eine REM-Aufnahme dieses Zwischenstandes (nach Entfernung des Templates) ist in Abbildung 124 zu sehen.

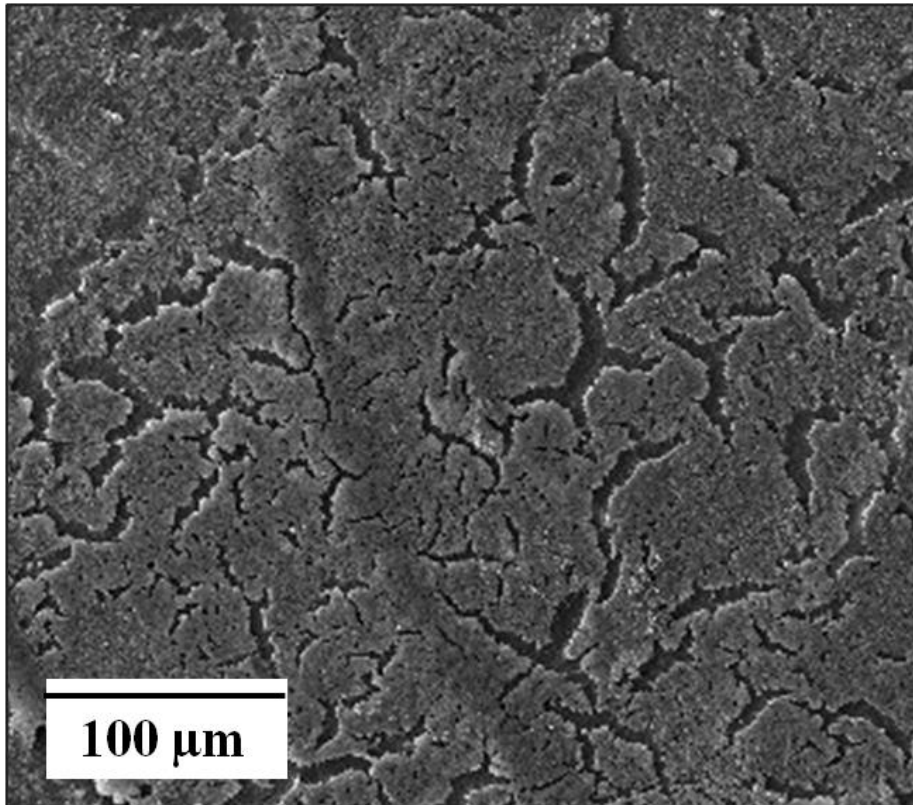


Abbildung 124: REM-Aufnahme eines mit P₃HT/PCBM-Nanoröhrchen bestückten PEDOT/PSS-ITO-Substrates nach Entfernung des Templates, Gold-bedampft

Nach der Entfernung des Templates werden die entstanden Zwischenräume mit einer PCBM-Dichlormethan-Lösung befüllt. Nach der Trocknung wird ebenfalls mit Hilfe des Spincoaters noch eine homogene PCBM-Abschlusschicht auf die Nanoröhrchen-Phase gegeben. Durch den Einschluss der aktiven Phase auf der einen Seite mit P₃HT und auf der anderen mit PCBM werden mögliche Kurzschlüsse während des Betriebes verhindert. Der Aufbau dieser Nanoröhrchen-Solarzelle ist exemplarisch bis zu diesem Punkt durchgeführt worden. Als Kathodenschicht kann beispielsweise Gold, welches aufgedampft wird, verwendet werden.

Eine Weiterführung, Optimierung und ausführliche Charakterisierung wäre Gegenstand einer weiteren umfangreichen Arbeit.

6.0 Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Nanoröhrchen aus unterschiedlichsten Materialien mit Hilfe des Templat-Benetzungsverfahrens hergestellt und auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Wandmaterialien dieser Nanostrukturen waren unter anderem Tetrabenzol[*a,c,g,i*]fluoren-Derivate, die sich durch hervorragende Kristallisationsfähigkeiten auszeichnen. Es war möglich, die Templat-Benetzung sowohl mit festen Eduktmaterialien als auch in Lösungsmitteln vorliegend durchzuführen. Die Tbf-Derivat-Nanoröhrchen (17*H*-Tbf und Bz-Tbf) sind zur Fluoreszenz und Wellenleitung befähigt. Eine Untersuchung der Fluoreszenz- und Wellenleitungsmöglichkeit der Bz-Tbf-Nanoröhrchen wäre für künftige Arbeiten von großem Interesse.

Ein wichtiger Schritt für die Zukunft wäre eine Automatisierung der Nanoröhrchen-Herstellung, um Varianzen in den Längen der Nanoröhrchen zu minimieren. Um die Streuung der Nanoröhrchen-Durchmesser zu verringern, müssen die Templates verbessert werden. Dies kann durch Steuerung mit Hilfe der anodischen Oxidation für Al₂O₃-Templates geschehen, oder auch durch gezielte Untersuchungen für die Verwendung der regelmäßigeren Silicium-Templaten (siehe Kapitel 3.1). Durch Variation der Porengrößen könnten somit auch Nanoröhrchen in anderen Größenordnungen hergestellt werden.

Eine weitere Edukt-Material-Gruppe, welche im Rahmen dieser Arbeit in Hinblick auf die Anwendung für Nanoröhrchen-Synthesen untersucht wurde, bilden (Laser-)Farbstoffe, wie Coumarin, Hitci und Rubren. Innerhalb dieser Verbindungsklasse ist es gelungen, Nanoröhrchen/-fasern aus Templat-Benetzung unter Verwendung von Lösungen herzustellen. Eine Herstellung aus Schmelze ist zudem für Rubren geglückt. Gerade für die Verbindungsklasse der hier untersuchten Farbstoffe, welche, mit Ausnahme des Rubrens, sehr leicht löslich sind, ist die Möglichkeit der Entfernung des Templates durch Säuren neben der Verwendung von Basen wie Natronlauge sehr interessant. Des Weiteren gilt es noch, das Anwendungspotential dieser Farbstoff-Nanoröhrchen als Sonden in der optischen Nahfeldmikroskopie (SNOM) zu untersuchen.

Als dritte Eduktgruppen wurden Materialien verwendet, welche Anwendung innerhalb der aktiven Schicht von BHJ-Solarzellen finden. Als klassisches Akzeptor/Donator-Paar gelten das Fulleren PCBM und das Polymer P₃HT. Die Herstellung der Nanoröhrchen aus

diesen beiden Materialien ist geglückt, hierfür musste allerdings eine Apparatur entwickelt werden, welches das Templat-Benetzungsverfahren unterstützt. Dies war mit Hilfe des Vakuum-unterstütztem Saugsystems (VUS) möglich. Es wurden sowohl uniforme, defektfreie als auch gleichmäßige P₃HT- und PCBM-Nanoröhrchen erhalten. Mit Hilfe des VUSs war es zudem möglich, Core-Shell-Nanoröhrchen aus diesen Edukten und auch Nanoröhrchen mit Nanopartikeln als Kern herzustellen.

Besondern hierbei hervorzuheben ist die Tatsache, dass die Wandstärken der PCBM- und P₃HT-Nanoröhrchen im Bereich der Exzitonen-Diffusionslänge liegen, was diese Nanoröhrchen für die Anwendung in BHJ-Photovoltaik-Devices qualifiziert. Der Aufbau einer solchen Nanoröhrchen-Solarzelle ist bis zur vorletzten Schicht gelungen (siehe Kapitel 5.6). Die Fertigstellung dieser Solarzelle und eine ausführliche Untersuchung und Effizienzprüfung dieser sind von großem Interesse. Ebenso sollte dieses Nanoröhrchen-BHJ-Photovoltaik-Device mit weiteren Varianten der BHJ-Solarzellen verglichen werden. Auch alternative Verbindungen sowie die Verwendung von Nanopartikeln, wie sie in Kapitel 5.5 kurz umrissen wurde, sind für den Einsatz in Bulk-Heterojunction-Solarzellen denkbar und diese gilt es zu verifizieren.

Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass die Herstellung von organischen Nanoröhrchen mit Hilfe des Templat-Benetzungsverfahrens und des Vakuum-unterstütztem Saugsystems für viele Verbindungsklassen anwendbar ist. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die P₃HT- und PCBM-Nanoröhrchen ideale Voraussetzungen für die Verwendung in BHJ-Solarzellen aufweisen.

7.0 Anhang

7.1 Histogramme

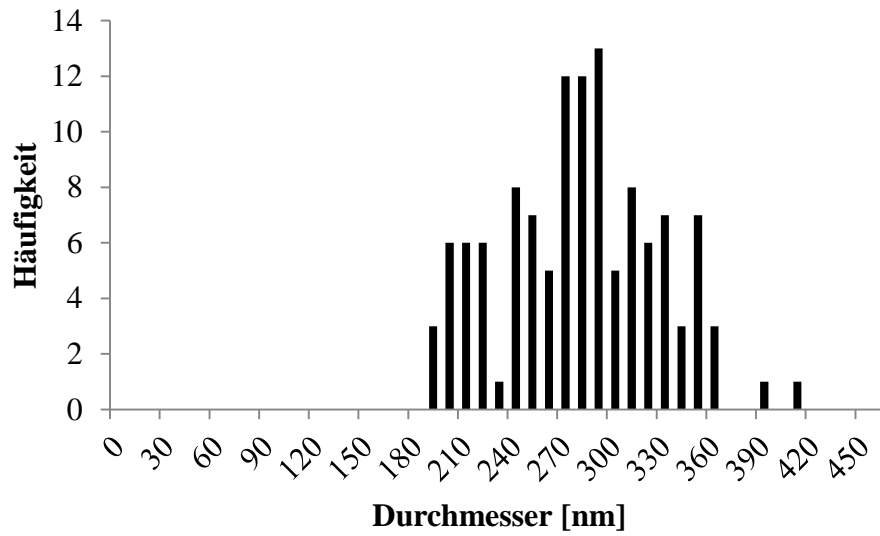


Abbildung 125: Durchmesserverteilung der 17H-Tbf-Nanoröhrchen

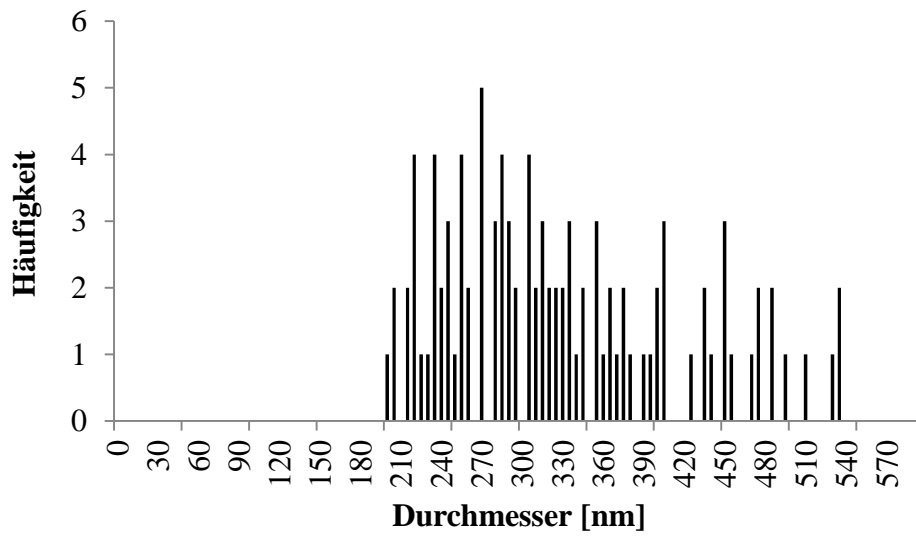


Abbildung 126: Durchmesservergleich der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen

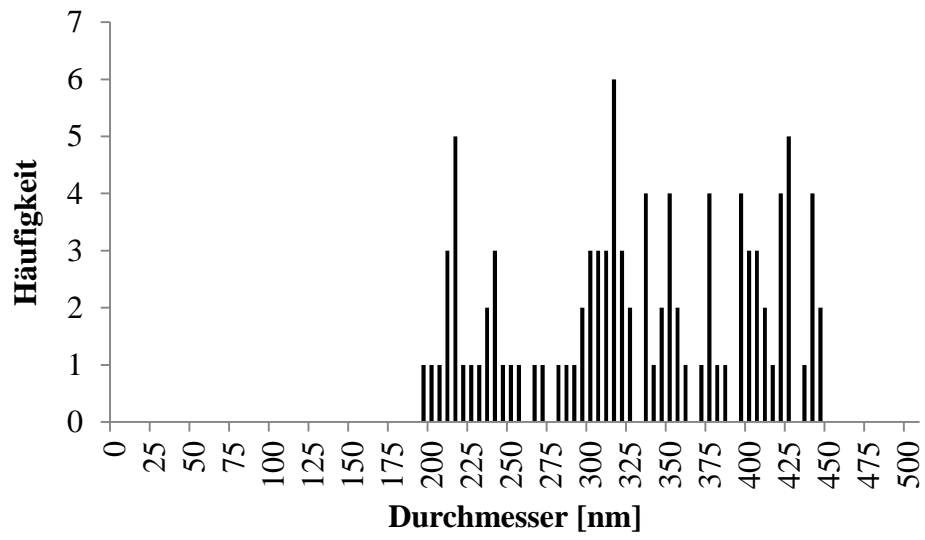


Abbildung 127: Durchmesserverteilung der Bz-Tbf-Nanoröhrchen

7.2 Fluoreszenzintensitätsprofile und Fehlfarbenbilder

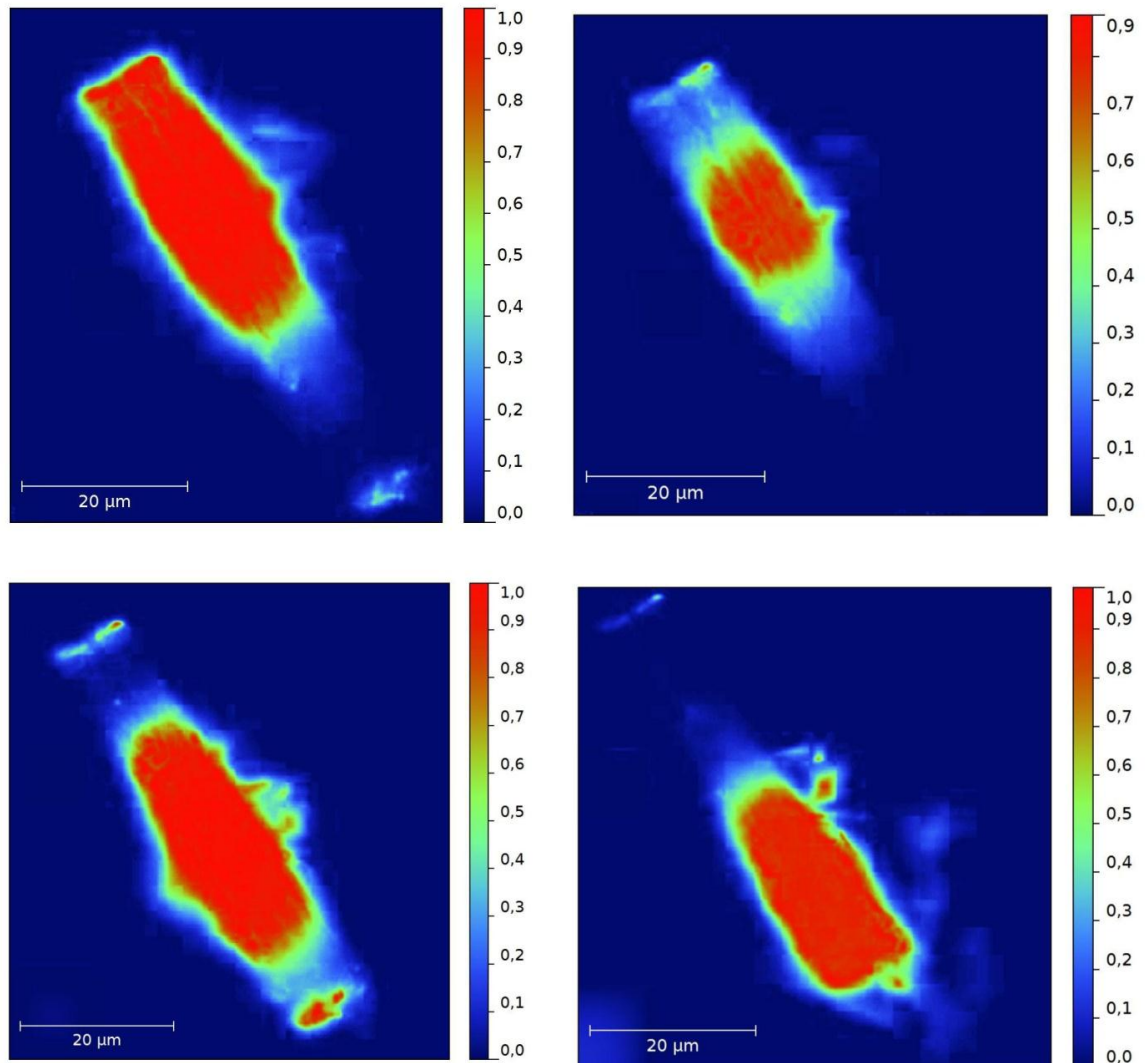


Abbildung 128: Fehlfarben-Bilder der Fluoreszenzintensitätsverteilung eines 17-TMS-Tbf-Bündels bei unterschiedlichen Anregungspositionen

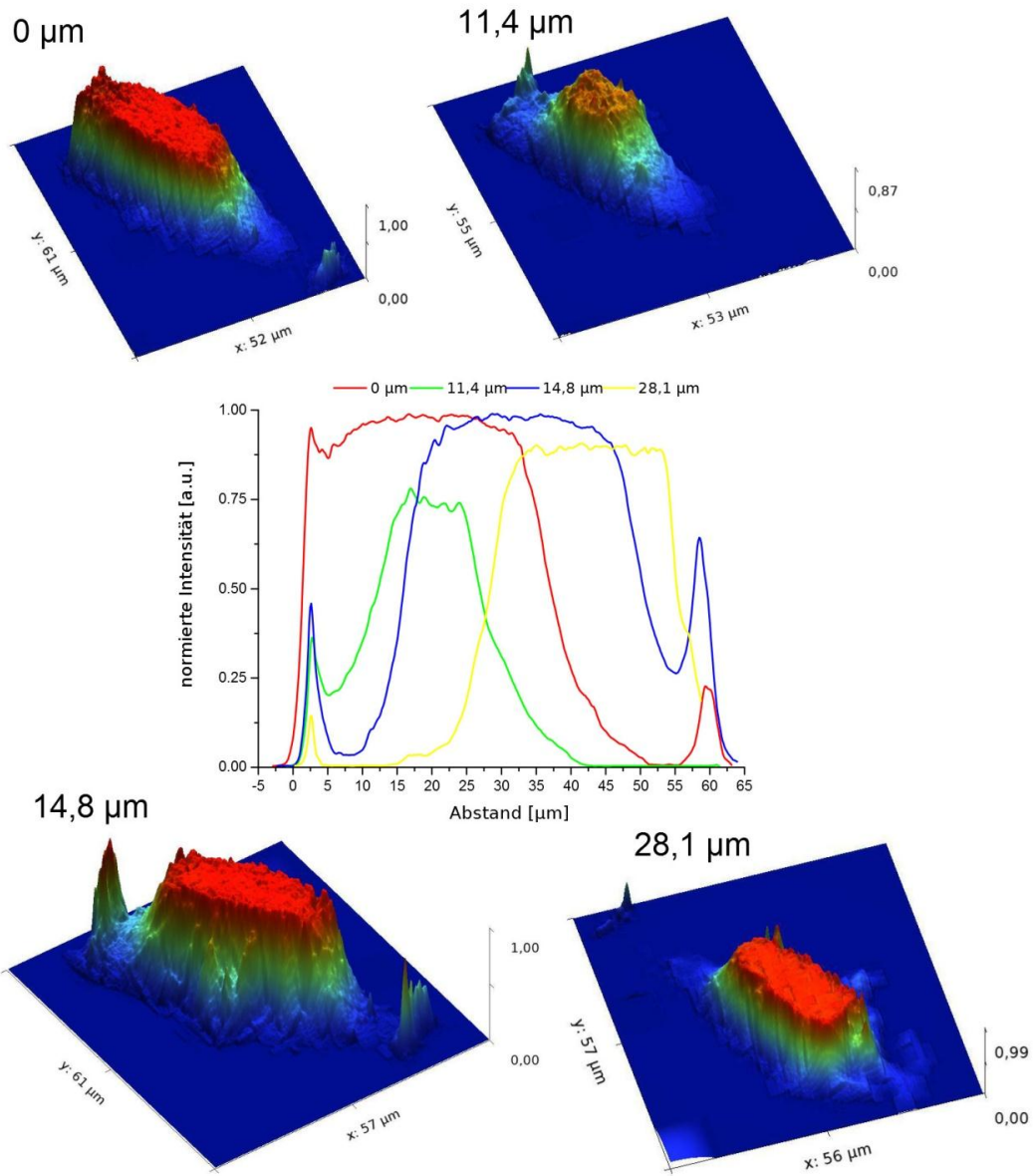


Abbildung 129: Intensitätsprofile und 3D-Intensitäts-Fehlfarben-Bilder eines 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchenbündels, Anregung an unterschiedlichen Positionen

7.3 ^1H -NMR-Spektren

7.3.1 ^1H -NMR-Spektrum von 17H-Tbf-Nanoröhrchen

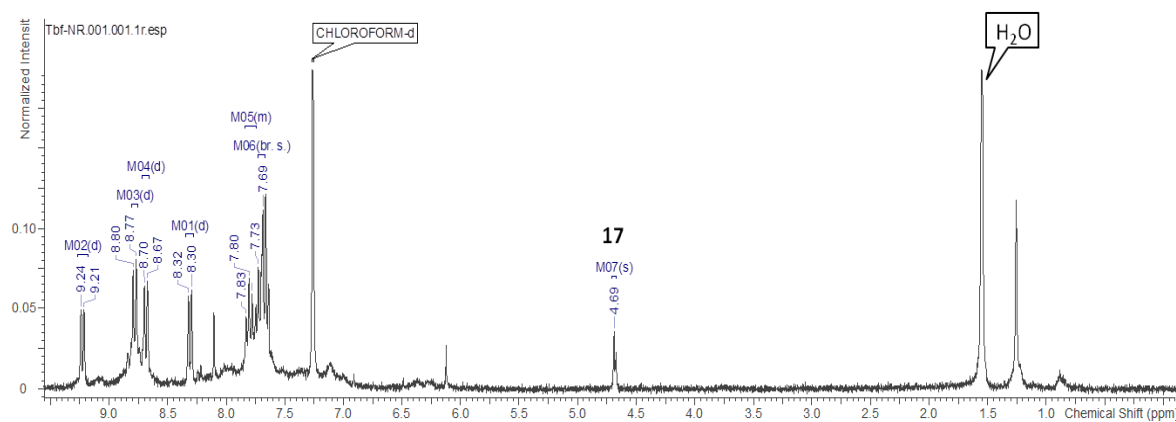
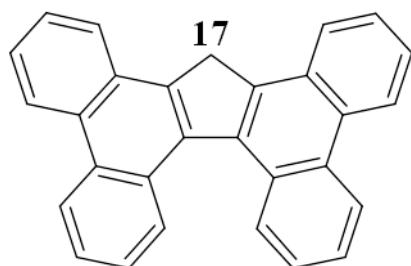


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektrum von 17H-Tbf-Nanoröhrchen



^1H -NMR (300 MHz, CHLOROFORM-*d*)
 δ = 9.23 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 8.78 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 8.69 (d, J = 7.9 Hz, 3 H), 8.31 (d, J = 8.3 Hz, 2 H), 7.75-7.83 (m, 4 H), 7.64-7.73 (m, 4 H), 4.69 (s, 1 H) ppm.

7.3.2 ^1H -NMR-Spektrum von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen

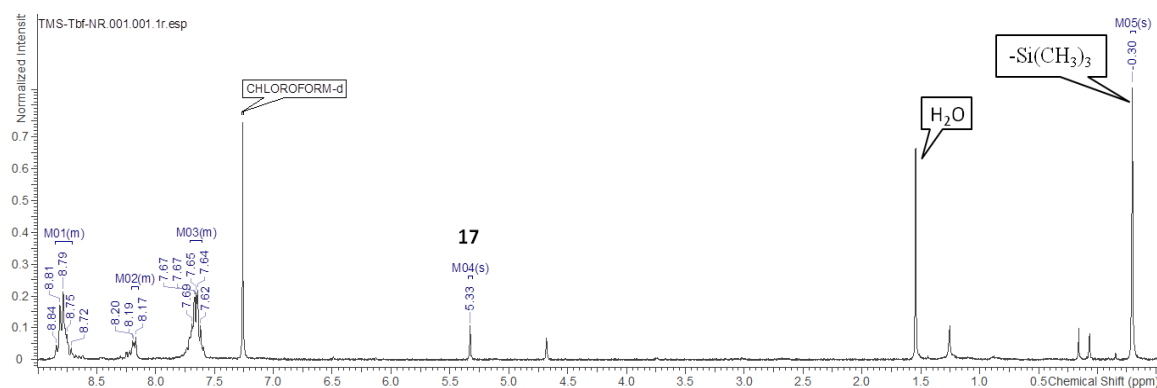
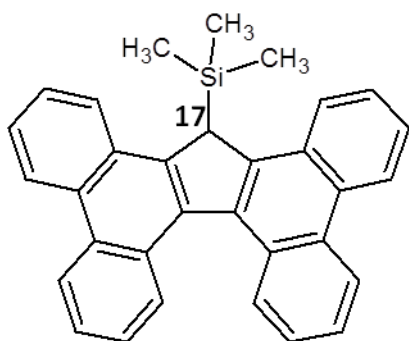


Abbildung 131: ^1H -NMR-Spektrum von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 8.71-8.85 (m, 6 H), 8.14-8.21 (m, 2 H), 7.61-7.70 (m, 8 H), 5.33 (s, 1 H), -0.30 (s, 9 H) ppm.

7.3.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen

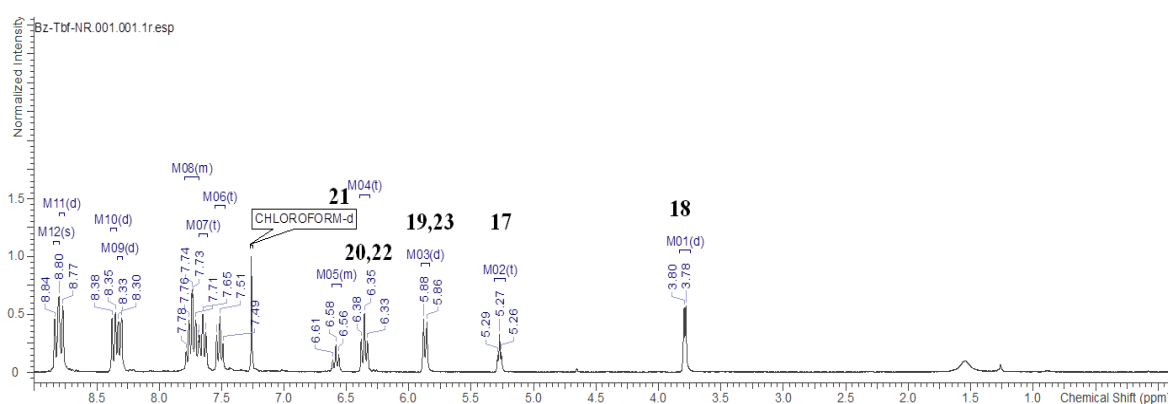
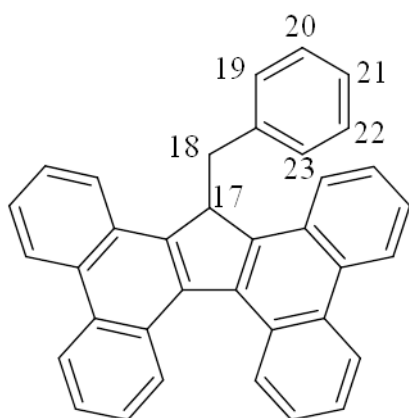


Abbildung 132: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bz-Tbf-Nanoröhrchen



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CHLOROFORM-*d*) δ = 8.83 (s, J = 9.8 Hz, 2 H, H-18), 8.79 (d, J = 9.4 Hz, 2 H, H-19, H-20), 8.36 (d, J = 7.9 Hz, 2 H, H-21, H-22), 8.31 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H-23), 7.68-7.79 (m, 4 H, H-19, H-20, H-21, H-22), 7.65 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, H-19, H-20), 7.51 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, H-21, H-22), 6.58 (t, J = 7.3 Hz, 1 H, H-21), 6.36 (t, J = 7.7 Hz, 2 H, H-20, H-22), 5.87 (d, J = 7.2 Hz, 2 H, H-19, H-23), 5.27 (t, J = 4.5 Hz, 1 H, H-17), 3.79 (d, J = 4.5 Hz, 2 H, H-18) ppm.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Prozentuale Aufteilung der erneuerbaren Energien zur Stromerzeugung in Deutschland im Jahre 2011	16
Abbildung 2: Photovoltaik-Anteil an der Stromerzeugung in Deutschland von 2002 bis 2012	16
Abbildung 3: Funktionsweise einer Solarzelle.....	20
Abbildung 4: Energieniveauschema - Ladungstrennung innerhalb einer Solarzelle.....	21
Abbildung 5: Mögliche Aufbauten von organischen Solarzellen unter Verwendung von PCBM und P ₃ HT (Sonneneinstrahlung über die Substratseite).....	24
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Vorgänge innerhalb einer Nanoröhrchen-Solarzelle	25
Abbildung 7: Klassifikation von Carbonanotubes nach Dresselhaus et al.(35)	28
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Lichtbogenmethode	31
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Laser-Ablation	32
Abbildung 10: Schematische Darstellung der chemischen Gasphasenabscheidung	33
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Elektrosinning-Verfahrens	34
Abbildung 12: Schematische Darstellung des TUFT-Verfahren.....	36
Abbildung 13: Benetzungsverhalten eines Flüssigkeitstropfens.....	37
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Templat-Benetzungsverfahrens	39
Abbildung 15: Aufbau eines TEMs.....	44
Abbildung 16: Mögliche Arten der Elektronen-Streuung	45
Abbildung 17: Schema des Aufbaus eines REMs	46
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Fluoreszenz	50
Abbildung 19: Übergänge, links: Absorption, Mitte: induzierte Emission und rechts: spontane Emission(15)	52
Abbildung 20 links: Vereinfachte Darstellung des Franck-Condon Effekts(131); rechts: Beispiel eines Jablonski-Diagramms(132)	53
Abbildung 21: Schema einer nanoporösen Aluminiumoxid-Schicht	59
Abbildung 22: REM-Aufnahmen von Aluminiumoxid-Membranen (links) und Silizium-Membranen (rechts)	60
Abbildung 23: Histogramm über die Porendurchmesser einer Aluminiumoxid-Membran	61
Abbildung 24: Histogramm über die Porengrößen eines Silizium-Templates	61
Abbildung 25: Verlauf der Stromdichten bei der Herstellung von nanoporösem	63
Abbildung 26: Konstruktionszeichnung der Oxidationskammer zur Herstellung von Aluminiumoxid-Membranen.....	64
Abbildung 27: REM-Aufnahmen von Aluminiumoxid-Membranen, hergestellt durch anodische Oxidation (142)	66

Abbildung 28: Strukturformel und Kristallstruktur des Tbf _s (109)(145)	69
Abbildung 29: Reaktionsgleichung der 8 <i>bH</i> -Tbf-Synthese(109)(145).....	70
Abbildung 30: Isomerisierung von 8 <i>bH</i> -Tbf zu 17 <i>H</i> -Tbf(109)(145).....	70
Abbildung 31: Schema der Nanoröhrchen-Synthese	72
Abbildung 32: Fotos des verwendeten Ofens (115).....	72
Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Ofenschiffchens(115).....	72
Abbildung 34: Graph der DSC von Tbf, Starttemperatur: 33,5°C, Endtemperatur: 397,7 °C, Rampe: 10°C/min	74
Abbildung 35: Nanoröhrchen-Aufbereitung für die Charakterisierung via TEM.....	76
Abbildung 36: Nanoröhrchen-Aufbereitung für die Charakterisierung via REM und FIB	77
Abbildung 37: REM-Aufnahmen von 17 <i>H</i> -Tbf-Nanoröhrchen; Herstellung durch Templat- Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperzeit: 30 min	79
Abbildung 38: REM-Aufnahmen von Tbf-Nanoröhrchen, Au-Pd bedampft, NanoSYD(147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 280°C, Temperzeit: 30 min	80
Abbildung 39: Hochauflösende REM-Aufnahme von einem Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperzeit: 30 min	80
Abbildung 40: Hochauflösende REM-Aufnahmen von Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperzeit: 30 min	81
Abbildung 41: Längendiskussion der Tbf-Nanoröhrchen.....	83
Abbildung 42: Wandstärkendiskussion der Tbf-Nanoröhrchen	83
Abbildung 43: Schema der Templat-Benetzung unter Verwendung von Lösungen.....	84
Abbildung 44: : REM-Aufnahme von Tbf-Nanoröhrchen aus DCM, Gold-bedampft (146); Herstellung durch Betropfung von Al ₂ O ₃ -Templaten mit in Dichlormethan gelöstem Tbf	85
Abbildung 45: TEM-Aufnahmen von Tbf-Nanoröhrchen, Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 282°C, Temperzeit: 30 min	87
Abbildung 46: Strukturformel und Kristallstruktur des 17- Trimethylsilyltetrabenzo[<i>a,c,g,i</i>]fluorens(109).....	89
Abbildung 47: Synthese von [Tbf][Li(THF) ₄](145).....	89
Abbildung 48: Synthese von 17-Trimethyl[<i>a,c,g,i</i>]fluoren (147)	90
Abbildung 49: Graph der DSC von 17-TMS-Tbf, Starttemperatur: 26,3°C, Endtemperatur: 447,9 °C, Rampe: 10°C/min	91
Abbildung 50: REM-Aufnahmen von TMS-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 174°C, Temperzeit: 30 min....	93

Abbildung 51: FIB-Aufnahmen von TMS-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 172°C, Temperzeit: 30 min	94
Abbildung 52: Längenverteilung der TMS-Tbf-Nanoröhrchen	95
Abbildung 53: TEM-Aufnahme von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen, Oldenburg; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 174°C, Temperzeit: 30 min	96
Abbildung 54: HR-TEM-Aufnahmen von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 174°C, Temperzeit: 30 min	97
Abbildung 55: REM-Aufnahmen von TMS-Tbf-Nanoröhrchen aus Lösung, Gold-bedampft; Herstellung durch Betropfung von Al ₂ O ₃ -Templaten mit in Lösungsmittel gelöstem TMS-Tbf (a) Lsg: Dichlormethan; (b) Lsg: Aceton; (c) Lsg: n-Hexan(146)	98
Abbildung 56: Synthese von [Tbf][NBU ₄].....	101
Abbildung 57: Synthese von 17-Benzyltetrabenzo[a,c,g,i]fluoren	101
Abbildung 58: Graph der DSC von 17-Benzyl-Tbf; Starttemperatur: 26,1°C, Endtemperatur: 448 °C, Rampe: 10°C/min.....	103
Abbildung 59: REM-Aufnahmen von Bz-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 200°C, Temperzeit: 30 min	104
Abbildung 60: FIB-Aufnahme von Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen, Gold-bedampft; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 202°C, Temperzeit: 30 min	105
Abbildung 61: Längenverteilung der Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen	105
Abbildung 62: TEM-Aufnahmen von Bz-Tbf-Nanoröhrchen (a+b); S-TEM-Aufnahme der Bz-Tbf-Nanoröhrchen (c); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 200°C, Temperzeit: 30 min.....	107
Abbildung 63: Vergleich der Tbf-Derivat-Nanoröhrchenlängen	110
Abbildung 64: Vergleich der Längenmittelwerte der Tbf-Derivat-Nanoröhrchen.....	111
Abbildung 65: Fluoreszenz-Aufnahmen von 17H-Tbf-Edukt-Kristallen (links) und 17H-Tbf-Nanoröhrchen (rechts) (147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 280°C, Temperzeit: 30 min.....	113
Abbildung 66: Fluoreszenz-Mikroskop-Aufnahme (147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 172°C, Temperzeit: 30 min.....	113
Abbildung 67: Raumtemperatur-Fluoreszenzspektren der Edukte (links) und Nanoröhrchen (rechts) (143).	114
Abbildung 68: Links: 17H-Tbf-Emissionsspektrum, aufgenommen bei 5 K, und Gauß-Anpassung der ersten 4 Übergänge. Rechts: Signalverschiebung des 0 → 1 Übergangs in Abhängigkeit der Temperatur für beide Edukt-Moleküle und 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen.	115
Abbildung 69: Schematische Darstellung der möglichen Theorien zur Wellenleitung innerhalb von (Tbf-Derivat-)Nanoröhrchen	117

Abbildung 70: Mikroskop-Aufnahmen eines fluoreszierenden und wellenleitenden Tbf-Nanoröhrchens(147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 280°C, Temperzeit: 30 min	118
Abbildung 71: Fluoreszenzbild eines 17H-Tbf-Nanoröhrchen unter Totalausleuchtung. Links: Intensitätsprofile entlang der Nanoröhrchenlängsachse und quer dazu. Rechts: 3D Fehlfarbenbild des Intensitätsverlaufes.	119
Abbildung 72: Links: Intensitätsprofile entlang der Längsachse des Nanoröhrchens für verschiedene Anregungspositionen. Rechts: 3D Fehlfarbenbild des Intensitätsverlaufs für 4,8 µm Abstand.	120
Abbildung 73: Fluoreszenz-Mikroskop-Aufnahmen eines wellenleitenden Bündels mit 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen(147); Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 172°C, Temperzeit: 30 min	121
Abbildung 74: Logarithmische Darstellung der normierten Intensität in Abhängigkeit des Abstandes von der Anregungsquelle für 17H-Tbf- und 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen(147)	122
Abbildung 75: Strukturformel des Salzes des 1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid -Farbstoffes.....	124
Abbildung 76: REM-Aufnahmen von 1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid - Nanoröhrchen, AuPd bedampft, NanoSYD.....	125
Abbildung 77: Diskussion der Durchmesser der 1,1',3,3,3',3'-Hexamethyl-2,2'-indotricarbocyanin-Iodid -Nanoröhrchen	126
Abbildung 78: Strukturformel des Rubrens.....	127
Abbildung 79: Graph der DSC von Rubren; Starttemperatur: 76,9 °C, Endtemperatur: 540,1 °C, Rampe: 10°C/min	128
Abbildung 80: REM-Aufnahmen von Rubren-Nanoröhrchen aus Lösung; (a)Toluol; (b) Dichlormethan(146).....	129
Abbildung 81: REM-Aufnahmen von Rubren-Nanoröhrchen; Herstellung durch Templat-Benetzung mit Feststoff-Edukt, max. Temperatur 355°C, Temperzeit: 30 min, Gold-bedampft	130
Abbildung 82: Längendiskussion der Rubren-Nanoröhrchen aus Schmelze.....	131
Abbildung 83: Strukturformel des Coumarin 47 (links) und des Coumarin 102 (rechts).....	132
Abbildung 84: REM-Aufnahmen der Coumarin 47-Nanostäbchen, Gold-bedampft(164).....	134
Abbildung 85: Skizze der Klemmvorrichtung	135
Abbildung 86: REM-Aufnahme von Core(TMS-Tbf)-Shell(Tbf)-Nanoröhrchen durch zweimalige Templat-Benetzung aus Schmelze, AuPd bedampft.....	137
Abbildung 87: Strukturformel des P ₃ HT	139
Abbildung 88: Graph der DSC von P ₃ HT; Starttemperatur: 33,6 °C, Endtemperatur: 397,7 °C, Rampe: 10°C/min	140

Abbildung 89: Ergebnis des Templat-Benetzungsverfahrens bei der Verwendung von P ₃ HT als Feststoff; max. Temperatur 230°C, Temperzeit: 30 min.....	140
Abbildung 90: REM-Aufnahmen der P ₃ HT-Nanostrukturen, Herstellung mit Hilfe vom Templat-Benetzung aus Schmelze; a) max. Tempertemperatur: 200 °C, Temperdauer: 60 min; b) 210°C/120 min; c) 220°C/15min und d) 250°C/180 min.....	141
Abbildung 91: REM-Aufnahmen von P ₃ HT-Nanoröhrchen durch Auftropfen, Gold-bedampft	143
Abbildung 92: Skizze des Ofen-Schiffchens des Vakuum-unterstütztem Saugsystems (VUS) ..	145
Abbildung 93: Schema der Nanoröhrchen-Herstellung mit Hilfe des Vakuum-unterstützten Saugsystems (VUS).....	146
Abbildung 94: REM-Aufnahmen von P ₃ HT-Nanoröhrchen, hergestellt mit Hilfe des Vakuum-unterstütztem Absaugsystems, Gold-bedampft	147
Abbildung 95: Verteilung der Durchmesser der P ₃ HT-Nanoröhrchen.....	148
Abbildung 96: Längenverteilung der P ₃ HT-Nanoröhrchen.....	148
Abbildung 97: Wanddickendiskussion der P ₃ HT-Nanoröhrchen.....	149
Abbildung 98: TEM-Aufnahmen eines P ₃ HT-Nanoröhrchens.....	149
Abbildung 99: Strukturformel des PCBM.....	151
Abbildung 100: Graph der DSC von PCBM; Starttemperatur: 26,1 °C, Endtemperatur: 397,8 °C, Rampe: 20°C/min	152
Abbildung 101: REM-Aufnahmen von PCBM-Nanostrukturen, hergestellt durch das Templat-Benetzungsverfahren unter Verwendung von Eduktpulver, max. Temperatur 295°C, Temperzeit: 30 min	152
Abbildung 102: REM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen, Vakuum unterstützte Herstellung, Gold bedampft.....	155
Abbildung 103: REM-Aufnahmen von PCBM-Nanröhrchen, Vakuum-unterstützte Herstellung, Gold-bedampft.....	156
Abbildung 104: REM-Aufnahme von den PCBM-Nanoröhrchen-Enden, Gold-bedampft	156
Abbildung 105: Verteilung der Durchmesser der PCBM-Nanoröhrchen	157
Abbildung 106: Längenverteilung der PCBM-Nanoröhrchen	158
Abbildung 107: HR-TEM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen	158
Abbildung 108: TEM-Aufnahmen von PCBM-Nanoröhrchen	159
Abbildung 109: Diskussion der Wandstärken der PCBM-Nanoröhrchen.....	160
Abbildung 110: Graph der DSC von C ₆₀ ; Starttemperatur: 24,9 °C, Endtemperatur: 498,1 °C, Rampe: 10°C/min	161
Abbildung 111 : Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen nach Wang(172)	163
Abbildung 112: Darstellung der Probenpresse für die Herstellung via Rotationsverdampfer	164
Abbildung 113: REM-Aufnahme von P ₃ HT-PCBM-Nanoröhrchen, hergestellt mit Hilfe des Rotationsverdampfers.....	165

Abbildung 114: Schematische Darstellung der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen (Core: PCBM; Shell: P ₃ HT).....	166
Abbildung 115: REM-Aufnahme eines P ₃ HT/PCBM-Nanoröhrchens, noch nicht vollständig befüllt, Gold-bedampft.....	167
Abbildung 116: REM-Aufnahmen der P ₃ HT/PCBM-Nanoröhrchen, Gold-bedampft [a-c(164)]	168
Abbildung 117: REM-Aufnahmen der Core-Shell-Nanoröhrchen, Gold-bedampft.....	169
Abbildung 118: Verteilung der Durchmesser der Core-Shell-Nanoröhrchen.....	171
Abbildung 119: REM-Aufnahmen der Core-Shell-Nanoröhrchen auf Gold- und Chrom- bedampftem Glassubstrat, Gold-bedampft	172
Abbildung 120: TEM-Aufnahmen von Core(PCBM)-Shell(P ₃ HT)-Nanoröhrchen	173
Abbildung 121: TEM-Aufnahmen von P ₃ HT-PCBM-Nanoröhrchen; graue Pfeile zeigen auf die Außenwände der Nanoröhrchen (P ₃ HT), rote Pfeile auf die innenliegende Schicht der Doppelwand (PCBM).....	174
Abbildung 122: Schematische Darstellung der Herstellung von Core-Shell-Nanoröhrchen (Core: CuInS ₂ -Nanopartikel)	177
Abbildung 123: REM-Aufnahmen von P ₃ HT-Nanoröhrchen, befüllt mit CIS-Nanopartikeln, Gold-bedampft	179
Abbildung 124: REM-Aufnahme eines mit P ₃ HT/PCBM-Nanoröhrchen bestückten PEDOT/PSS- ITO-Substrates nach Entfernung des Templates, Gold-bedampft	182
Abbildung 125: Durchmesserdiskussion der 17H-Tbf-Nanoröhrchen	185
Abbildung 126: Durchmesserdiskussion der 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen.....	185
Abbildung 127: Durchmesserdiskussion der Bz-Tbf-Nanoröhrchen.....	186
Abbildung 128: Fehlfarben-Bilder der Fluoreszenzintensitätsverteilung eines 17-TMS-Tbf- Bündels bei unterschiedlichen Anregungspositionen	187
Abbildung 129: Intensitätsprofile und 3D-Intensitäts-Fehlfarben-Bilder eines 17-TMS-Tbf- Nanoröhrchenbündels, Anregung an unterschiedlichen Positionen.....	188
Abbildung 130: ¹ H-NMR-Spektrum von 17H-Tbf-Nanoröhrchen.....	189
Abbildung 131: ¹ H-NMR-Spektrum von 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen	189
Abbildung 132: ¹ H-NMR-Spektrum von Bz-Tbf-Nanoröhrchen	190

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Förderung und Reichweite von fossilen Energieträgern(3)(4)	15
Tabelle 2: Solarzelltypen.....	19
Tabelle 3: Klassen der Kohlenstoffnanoröhrchen	28
Tabelle 4: Parameter für die CNT-Herstellung via Lichtbogenentladung.....	30
Tabelle 5: Auswahlregeln.....	32
Tabelle 6: Bedingungen für die 17H-Tbf-Nanoröhrchen-Herstellung(115)	73
Tabelle 7: Längen- und Durchmesser-Mittelwerte der Tbf-Nanoröhrchen aus Lösung/DCM (146)	85
Tabelle 8: Bedingungen für die 17-TMS-Tbf-Nanoröhrchen-Herstellung	91
Tabelle 9: Mittelwerte der Durchmesser und Längen der TMS-Tbf-Nanoröhrchen aus Lösung ..	99
Tabelle 10: Bedingungen für die Benzyl-Tbf-Nanoröhrchen-Herstellung.....	102
Tabelle 11: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Tbf-Derivat-Nanoröhrchen.....	109
Tabelle 12: Mittelwerte der Durchmesser und Längen der Rubren-Nanoröhrchen aus Lösung ..	127
Tabelle 13: Bedingungen die Rubren-Nanoröhrchen-Herstellung aus Schmelze	129
Tabelle 14: Vergleich der Durchschnittslängen der Rubren-Nanoröhrchen	131

Literaturverzeichnis

1. **Mertens, Konrad.** *Photovoltaik*. München : Carl Hansen Verlag, 2011.
2. **Serap Günes, Helmut Neugebauer, Niyazi Serdar Sariciftci.** Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*. 107, 2007, S. 1324-1338.
3. **Mertens, Konrad.** *Photovoltaik*. München : Carl Hanser Verlag, 2011/2012. S. 122.
4. **BMW.** *Energie in Deutschland*. s.l. : Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie, 2010.
5. **Schneiderlöchner, Eric.** *Laserstrahlverfahren zur Fertigung kristalliner Silizium-Solarzellen*. Freiburg, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2004. S. 12.
6. **P. Gaworzewski, H. Riemann.** Beeinflussung des spezifischen Widerstandes von sauerstoffreichen Silizium-Einkristallen durch Temperprozesse. *Kristall und Technik*. 12, 1977, Bd. 2, S. 189-196.
7. **Spomer, Natalie.** *Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von amorphem, schwarzem Silicium*. Frankfurt am Main, Dissertation, Johann Wolfgang von Goethe-Universität Frankfurt/Main, 2007. S. 18.
8. **Hartner, Sonja.** Ausarbeitung des Vortrags Photovoltaik. Duisburg, Universität Duisburg-Essen, 2006.
9. **Wolfgang Scheibenzuber, Christian Müller.** *Solarzellen*. Sommerakademie Salem : s.n., 2008.
10. **Henninger, Ralf.** *Elektroreflexion an CuInS₂-Solarzellen im Hinblick auf die Optimierung der Prozeßparameter bei der Absorber-Herstellung*. Berlin, Technische Universität Berlin, 2000. S. 1-2.
11. **Falk, Fritz.** Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzellen. *Wahlvorlesung mit Übung*. Jena : Institut für Photonische Technologien, WS 2010/11. S. 14.
12. **Kienel, Gerhard.** *Vakuumbeschichtung*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 1993. S. 334. Bd. Teil 1.

13. **Wenger, Sophie.** *Strategies to Optimizing Dye-Sensitized Solar Cells: Organic Sensitizers, Tandem Device Structures, and Numerical Device Modeling.* Lausanne : École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2010.
14. **Hubert Alfred Aulich, Friedrich-Wilhelm Schulze und Josef Gabriel Grabmaier.** Verfahren zur Herstellung von Solarsilicium. *Chemie Ingenieur Technik.* 56, 2004, Bd. 9, S. 667-674.
15. **Fox, Mark.** *Optical Properties of Solids.* New York : Oxford University Press, 2001. S. 71-72.
16. **Kolasinski, Kurt W.** *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience.* 3. Edition. West Sussex, United Kingdom : John Wiley & Sons, Ltd, 2012. S. 19.
17. **Weber, Jörg.** Photovoltaik- Strom gratis von der Sonne. *Vorlesung im Rahmen: Physik am Samstag .* Dresden : Technische Universität Dresden, 2010.
18. **W. Shockley, M. Sparks, G.K. Teal.** p-n Junction Transistors. *Physical Review.* 83, 1951, Bd. 1, S. 151-162.
19. **William Shockley, Hans J. Queisser.** Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics.* 32, 1961, Bd. 3, S. 511-521.
20. **Erk, Peter.** *Geschichte der organischen Photovoltaik: Ideen aus der Farben-Forschung.* [SciLogs Wissenlogs] s.l. : Reactions - Der BASF-Forschungsblog, 24. Mai 2010.
21. **Brian O'Regan, Michael Grätzel.** A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature.* 353, 1991, S. 737-740.
22. **Guangjin Zhao, Youjun He, Yongfang Li.** 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C₆₀ Bisadduct by Device Optimization. *Advanced Materials.* 22, 2010, S. 4355-4358.
23. **Dieter Wöhrle, Olaf R. Hild.** Energie der Zukunft: Organische Solarzellen. *Chemie unserer Zeit.* 44, 2010, S. 174-189.
24. **Barry C. Thompson, Jean M. J. Fréchet.** Polymer-Fulleren-Solarzellen. *Angewandte Chemie.* 120, 2008, S. 62-82.

25. **Thomas Stübinger, Wolfgang Brütting.** Exciton diffusion and optical interference in organic donor–acceptor photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics*. 90, 2001, Bd. 7, S. 3632-3641.
26. **Richard R. Lunt, Noel C. Giebink, Anna A. Belak, Jay B. Benziger, Stephen R. Forrest.** Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *Journal of Applied Physics* . 105, 2009.
27. **Oleksandr V. Mikhnenko, Hamed Azimi, Markus Scharber, Mauro Morana, Paul W. M. Blom, Maria Antonietta Loi.** Exciton diffusion length in narrow bandgap polymers. *Energy & Environmental Science*. 5, 2012, S. 6960-6965.
28. **Topp, Katja.** *Kolloidale Goldnanopartikel - Synthese, Charakterisierung und Wirkung in Polymer/Fulleren-Solarzellen.* Dissertation. Oldenburg, Universität Oldenburg, 2011.
29. **Iijima, Sumio.** Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354, 1991.
30. **P.M. Ajayan, J.-C. Charlier, A.G. Rinzler.** Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology. *PNAS*. 96, 1999, Bd. 25.
31. **T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan.** Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*. 358, 1992.
32. **D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers.** Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*. 363, 1993.
33. **Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi.** Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*. 363, 1993.
34. **Bödecker, Mirko.** *Neues Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen und ihre Charakterisierung mit dem STM.* Dortmund : Lehrstuhl Experimentelle Physik I des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund, 1999.
35. **M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito.** Physics of Carbon Nanotubes. *Pergamon Carbon*. 33, 1995, Bd. 7.

36. **Michalski, Sebastian.** Carbon Nano Tubes - Grundlagen. *www.scribd.com*. [Online] 22. Mai 2012. [Zitat vom: 21. November 2012.] http://de.scribd.com/smichalski_8.
37. **Behrens, Mario.** *Ab-initio Beschreibung des Ladungstransports durch Kohlenstoffnanoröhren*. Karlsruhe : KIT Karlsruhe Institute of Technology, 2011. S. 5-7. Bachelorarbeit.
38. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio.** Unusual Properties and Structure of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 2004, S. 247-278.
39. **W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman.** Solid C60: a new form of carbon. *Nature*. 347, 1990, S. 354-358.
40. **Brands, Helge.** *Ultrakurzzeitdynamik von Fulleriden in Lösung und suspendierten, längenselektierten Kohlenstoffnanoröhren*. Dissertation. Karlsruhe : Universitätsverlag Karlsruhe, 2007. S. 69.
41. **T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert und R.E. Smalley.** Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 243, 1995, S. 49-54.
42. **Moritz, Florian.** *Erzeugung dünner funktionaler Schichten durch chemischen Gasphasenabscheidung von Metallen mit Organometallkomplexen*. Hamburg : Universität Hamburg, 1999.
43. **Marulanda, Jose Maurico.** *Carbon Nanotubes*. Vukovar, Croatia : In-Teh, 2010.
44. **Sh. Farhangfar, R. B. Yang, M. Pelletier and K. Nielsch.** Atomic layer deposition of ZnS nanotubes. *Nanotechnology*. 20, 2009, Bd. 325602.
45. **L. Shi, Y.M. Xu, Q. Li, Z.Y. Wu, F.R. Chen, J.J. Kai.** Single crystalline ZnS nanotubes and their structural degradation under electron beam irradiation . *Applied Physics Letters*. 90, 2007, Bd. 21.
46. **Sougata Pal, Biplab Goswami, and Pranab Sarkar.** Theoretical Study on the Structural, Energetic, and Optical Properties of ZnS Nanotube. *Journal of Physical Chemistry*. 111, 2007, Bd. 4.
47. **Formhals, A.** *US Patent 1975504*. 1934.

48. **Z.M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna.** *Composite Sci. and Techn.* 63, 2003, Bd. 2223.
49. **Taylor, G.I.** 453, s.l. : Proc. R. Soc. A, 1969, Bd. 313.
50. **Rayleigh, Lord.** *Philos. Mag.* 44, 1882, Bd. 184.
51. **Y.Y. Zhao, X. Li, C. Wang, L.J. Li.** The Effects of Organic Solvent on the Electrospinning of Water-Soluble Polyacrylamide with Ultrahigh Molecular Weight. *Solid State Phenomena.* 121-123, 2007.
52. **N. Choktaweasap, K. Arayanarakul, D. Aht-Ong, C. Meechaisue, P. Supaphol.** Electrospun Gelatin Fibers: Effect of Solvent System on Morphology and Fiber Diameters. *Polymer Journal.* 39, 2007, Bd. 6.
53. **M.M. Hohman, M. Shin, G. Rutledge, M.P. Brenner.** Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. *Physics of Fluids.* 13, 2001, Bd. 8.
54. **Mikhail Bognitzki, Thomas Frese, Martin Steinhart, Andreas Greiner, Joachim H. Wendorff.** Preparation of Fibers with Nanoscaled Morphologies: Elektrospinning of Polymer Blends. *Polymer Engineering and Science.* 41, 2001, Bd. 6.
55. **M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J.H. Wendorff.** Nanostructured Fibers via Electrospinning. *Advanced Materials.* 13, 2001, Bd. 1.
56. **M. Bognitzki, H.-Q. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner.** Polymer, metal and hybrid nano- and mesotubes by coating degradable polymer template fibers (TUFT process). *Advanced Materials.* 12, 2000, Bd. 9.
57. **M. Bognitzki, H.-Q. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner.** Polymer, metal and hybrid nano- and mesotubes by coating of degradable polymer template fibers (tuft-process). *Polymer Material Science Eng.* 82, 2000.
58. **H. Hou, Z. Jun, A. Reuning, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner.** Poly(p-xylylene)nanotubes by Coating and Removal of Ultrathin Templates Fibers. *Macromolecules.* 35, 2002.

59. **M. Steinhart, A. Greiner, J.H. Wendorff.** Nanodrähte und Nanoröhren mit Polymeren. *Nachrichten aus der Chemie.* 52, 2004, Materialwissenschaften.
60. **Steinhart, Martin, et al.** *Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System.* 11, Weinheim : s.n., 2004, Angewandte Chemie International Edition, Bd. 43, S. 1334-1344.
61. **Martin Steinhart, J.H. Wendorff, R.B. Wehrspohn.** Nanotubes à la carte: Wetting of porous templates. *ChemPhysChem.* 4, 2003.
62. **M. Zhang, P. Dobriyal, J.T. Chen, T.P. Russel.** Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts. *Nano Letters.* 6, 2006.
63. **K.L. Yung, J. Kong, Y. Ku.** Studies on flow of polymer melts in nanochannels by wetting actions. *Polymer.* 48, 2007.
64. **M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele.** Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science.* 296, 2002.
65. **S. Schlitt, A. Greiner, J.H. Wendorff.** Cylindrical polymer nanostructures by solution template wetting. *Macromolecules.* 41, 2008.
66. **S.M. Moghimi, A.C. Hunter, J.C. Murray.** Long-circulating and target-specific nanoparticles: Theory to practice. *Pharm. Rev.* 53, 2001.
67. **Gennes, P.G. de.** *Rev. Mod. Phys.* 57, 1985.
68. **Berg, J.C.** *Wettability.* New York : Marcel Dekker, 1993.
69. **K. Jian, H.-S. Shim, A. Schwartzmann, G.P. Crawford, R.H. Hurt.** Orthogonal Carbon Nanofibers by Template-Mediated Assembly of Discotic Mesophase Pitch. *Advanced Materials.* 15, 2003, Bd. 2.
70. **Y. Lu, G. Cao, R.P. Kale, S. Prabakar, G.P. López, C.J. Brinker.** Microporous Silica Prepared by Organic Templating: Relationship between the Molecular Template and Pore Structure. *Chem. Mater.* 11, 1999.

71. **G. Song, X. She, Z. Fu, J. Li.** Preparation of good mechanical property polystyrene nanotubes with array structure in anodic aluminum oxide template using simple physical techniques. *J. Mater. Res.* 19, 2004, Bd. 11.
72. **Martin, Charles R.** Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science.* 266, 1994.
73. **Kun Huang, Javid Rzayev.** Well-Defined Organic Nanotubes from Multicomponent Bottlebrush Copolymers. *J. AM. CHEM. SOC.* 131, 2009.
74. **V.M. Cepak, C.R. Martin.** Preparation of Polymeric Micro- and Nanostructures Using a Template-Based Deposition Method. *Chem. Mater.* 11, 1999.
75. **Y. Wu, G. Cheng, K. Katsov, S.W. Sides, J. Wang, J. Tang, G.H. Fredrickson, M. Moskovits, G.D. Stucky.** Composite mesostructures by nano-confinement. *nature materials.* 3, 2004.
76. **S. Grimm, K. Schwirn, P. Göring, H. Knoll, P.T. Miclea, A. Greiner, J.H. Wendorff, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, M. Steinhart.** Nondesruptive Mechanical Release of Ordered Polymer Microfiber Arrays from Porous Templates. *small.* 3, 2007, Bd. 6.
77. **Z. Yang, Z. Niu, X. Cao, Z. Yang, Y. Lu, Z. Hu, C.C. Han.** Template Synthesis of Uniform 1D Mesostructured Silica Materials and Their Arrays in Anodic Alumina Membranes. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 42, 2003.
78. **J. Joo, K.T. Park, B.H. Kim et al.** Conducting polymer nanotube and nanowire synthesized by using nanoporous template: synthesis, characteristics and applications. *Synthetic Metals.* 135-136, 2003.
79. **S. Moynihan, D. Iacopino, D. O'Carroll, H. Doyle, D.A. Tanner, G. Redmond.** Emission color tuning in semiconducting polymer nanotubes by energy transfer to organolanthanide dopants. *Advanced Materials.* 19, 2007, Bd. 18.
80. **Y. Li, X.-F. Yin, F.-R. Chen, H.-H. Yang, Z.-X. Zhuang, X.-R. Wang.** Synthesis of magnetic molecularly imprinted polymer nanowires using a nanoporous alumina template. *Macromolecules.* 39, 2006, Bd. 13.

81. **J. Qiao, X. Zhang, X. Meng, S. Zhou, S. Wu, S.-T. Lee.** Morphology-controllable preparation of 1D poly(vinylpyrrolidone) nanostructured arrays. *Nanotechnology*. 16, 2005, Bd. 4.
82. **Flory, P.J.** *Principles of Polymer Chemistry*. New York : Cornell University Press, 1953.
83. **L. Naji, F. Kremer, R. Stannarius.** *Liq. Cryst.* 24, 1998.
84. **C-C. Wang, Q.-D. Shen, S.-C. Tang et al.** Ferroelectric polymer nanotubes with large dielectric constants for potential all-organic electronic devices. *Macromolecular Rapid Communications*. 29, 2008, Bd. 9.
85. **X.-L. She, G.-J. Song, J.-J. Li et al.** Non-polar polymer nanotubes and nanowires fabricated by wetting anodic aluminium oxide template. *Polymer Journal*. 38, 2006, Bd. 7.
86. **Steinhart, Martin.** *Dissertation*. Philipps-Universität Marburg : s.n., 2003.
87. **D. Zhang, C. Li, S. Han, X. Liu, T. Tang et al.** Electronic transport studies of single-crystalline In₂O₃ nanowires. *Applied Physical Letters*. 82, 2003.
88. **M.S. Arnold, P. Avouris, Z.W. Pan, Z.L. Wang.** Field-effect transistors on single semiconducting oxide nanobelts. *J. Phys. Chem. B*. 107, 2003.
89. **D. Routkevitch, T.L. Haslett, L. Ryan, T. Bigioni, C. Douketis, M. Moskovits.** *Chem. Phys.* 210, 1996.
90. **D. Routkevitch, T. Bigioni, M. Moskovits, J.M.J. Xu.** *Phys. Chem.* 100, 1996.
91. **D. Xu, Y. Xu, D. Chen, G. Guo, L. Gui, Y. Tang.** *Adv. mater.* 12, 2000.
92. **Y. Li, D. Xu, Q. Zhang, D. Chen, F. Huang, Y. Xu, G. Guo, Z. Gu.** *Chem. Mater.* 11, 1999.
93. **J.L. Hutchison, D. Routkevitch, M. Moskovits, R.R. Nayak.** *Inst. Phys. Conf. Ser.* 157, 1997.
94. **J.S. Suh, J.S. Lee.** *Chem. Phys. Lett.* 281, 1997.

95. **Yongqi Liang, Changgua Zhen, Dechun Zou, Dongsheng Xu.** Preparation of Free-Standing Nanowire Arrays on Conductive Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2004.
96. **A. Ghicov, S. Aldabergenova, H. Tsuchiya, P. Schmuki.** TiO₂-Nb₂O₅-Nanoröhren mit elektrochemisch einstellbaren Morphologien. *Angewandte Chemie.* 118, 2006.
97. **Brian Mayers, Younan Xia.** Formation of Tellurium Nanotubes through concentration depletion at the surfaces of seeds. *Advanced Materials.* 14, 2002, Bd. 4.
98. **T.-T. Luo, H.-C. Wu, Y.-C. Jao, S.-M. Huang, T.-W. Tseng, Y.-S. Wen, G.-H. Lee, S.-M. Peng, K.-L. Lu.** Self-Assembled Arrays of Single-Walled Metal-Organic Nanotubes. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 48, 2009.
99. **N.A. Melosh, A. Boukai, F. Diana, B. Gerardot, A. Badolato, P.M. Petroff, J.R. Heath.** Ultrahigh-Density Nanowire Lattices and Circuits. *Science.* 300, 2003, Bd. 5616.
100. **S. Niwa, M. Eswaramoorthy, J. Nair, A. Raj, N. Itoh, H. Shoji, T. Mamba, F. Mizukami.** *Science.* 295, 2002, Bd. 105.
101. **M. Steinhart, Z. Jia, A. Schaper, R.B. Wehrspohn.** *Advanced Materials.* 15, 2003.
102. **S. Kim, M. Kim, W.Y. Lee, T. Hyeon.** *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2002, Bd. 7642.
103. **F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner.** *Science.* 293, 2001, Bd. 2227.
104. **C.P. Mehnert, D.W. Weaver, J.Y. Ying.** *J. Am. Chem. Soc.* 120, 1998.
105. **Y. Li, X.M. Hing, D.M. Collard, M.A. El-Sayed.** *Org. Lett.* 2, 2000.
106. **Y.L. Luo, S.K. Lee, H. Hofmeister, M. Steinhart, U. Gösele.** Pt Nanoshell Tubes by Template Wetting. *Nano Letters.* 4, 2004, Bd. 1.
107. **Y. Chen, C. Zhu, T. Wang.** The enhanced ethanol sensing properties of multi-walled carbon nanotubes/SnO₂ core/shell nanostructures. *Nanotechnology.* 17, 2006.
108. **Claire Barrett, Daniela Iacopino, Deirdre O`Carroll, Gianluca De Marzi, David A. Tanner, Aidan J. Quinn, Gareth Redmond.** Synthesis of Pentacene Nanotubes By Melt-Assisted Template Wetting. *Chem. Mater.* 19, 2007.

109. **Kai Schröder, Detlev Hasse, Wolfgang Saak, Arne Lützen, Rüdiger Beckhaus.** Tetrabenz[a,c,g,i]fluorenyllithium and (platzhalter)5-Tetrabenz[a,c,g,i]fluorenyltitanium Complexes. *Organometallics*. 25, 2006.
110. **S.L. Stanley, J.W. Heckman Jr., K.L. Klomparens.** *Elektronenmikroskopie*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag GmbH, 1995. S. 1.
111. **Broglie, M. Louis de.** *La Recherche de la Theorie Quanta*. Paris, 1924.
112. **B.v. Borries, E. Ruska.** *Das Übermikroskop als Fortsetzung des Lichtmikroskops*. Verhandl. d. Ges. dt. Naturforscher und Ärzte. Stuttgart : s.n., 1938. S. 72-77.
113. **Semitracks.** Semiconductor, Microelectronics, Mikrosystems, and Nanotechnology, *Transmission Electron Mikroskopy*, Semitracks Online Training, 2012
114. **J. Ohnsorge, R. Holm.** *Rasterelektronenmikroskopie: Eine Einführung für Mediziner und Biologen*. 2. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Publishers Stuttgart, 1978.
115. **Rastedt, Maren.** *"Templat gesteuerte Erzeugung organischer Nanofasern/-röhrchen"*. Universität Oldenburg : Diplomarbeit, 2008.
116. **Krystyna Spiradek-Hahn, Manfred Brabetz.** Transmissionselektronenmikroskopie der Blick in die Werkstoffe. *It's T.I.M.E.* 02, 2002.
117. **Werner Grogger, Gerald Kothleitner.** *Transmissionselektronenmikroskopie im Rahmen der LV*. Graz : Institut für Elektronenmikroskopie, Experimentelles Praktikum 513.119 Bericht.
118. **E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound.** Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Phys. Rev.* 69, 1946, Bd. 37.
119. **Bloch, F.** Nuclear Induction. *Physical Review*. 70, 1946, Bd. 7.
120. **Wolfgang Walter, Wittko Francke.** *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 23. Auflage. Leipzig : S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1998. S. 44.
121. **A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower.** *Organische Chemie*. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
122. **Becker, Heinz G.O.** *Organikum*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.

123. **Riedel, Erwin.** *Anorganische Chemie*. 4. Auflage. Berlin : Walter de Gruyter, 1999.
124. **Marc Sacher, Nils Wiese.** *NMR-Spektroskopie*. Bielefeld : Universität Bielefeld, 2000.
125. **Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh.** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart, New York : Thieme, 2002.
126. **Wedler, Gerd.** *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 4. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 1997.
127. **Herbert A. Stuart, Gerhard Klages.** *Kurzes Lehrbuch der Physik*. 17. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2002.
128. **Fox, Mark.** *Optical Properties of Solids*. New York : Oxford University Press, 2008.
129. **Atkins, Peter W.** *Physikalische Chemie*. 2. Auflage. Weinheim, New York : VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
130. **Tipler, Paul A.** *Physik*. Heidelberg, Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
131. **Martin Angelmahr, Dr. Jens-Peter Knemeyer.** Die Grundlagen der Fluoreszenzspektroskopie. Ein Seminarvortrag im Rahmen des Physikalisch- Chemischen Forschungspraktikum. Heidelberg : s.n., 2003.
132. **Schmidt, Werner.** *Optische Spektroskopie, Eine Einführung*. 2. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
133. **Frank Würthner, Theo E. Kaiser, and Chantu R. Saha-Möller.** J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. *Angewandte Chemie Int. Ed.* 50, 2011, S. 3376 – 3410.
134. **Möbius, Dietmar.** Scheibe Aggregates. *Advanced Materials*. 7, 1995, Bd. 5, S. 437-444.
135. **Herman Bücher, Hans Kuhn.** Scheibe Aggregate Formation of Cyanine Dyes in Monolayers. *Chemical Physics Letters*. 6, 1970, Bd. 3, S. 183-185.

136. **Sturtevant, Julian M.** Biochemical Applications of Differential Scanning Calorimetry. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 38, 1987, S. 463-488.
137. **Kipke, Sandra.** *Implantierbare diffusionsgesteuerte Drug Delivery Systeme.* Essen : s.n., 2003. Dissertation.
138. **K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele.** Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule. *Nano letters.* 2002, Bd. 2, 7, S. 677-680.
139. **J.J. Schneider, J. Engstler, K.P. Budna, C. Teichert, S. Franzka.** Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, S. 2352-2359.
140. **Lotz, A.** *Studien zur Nanostrukturierung von Aluminium-Oberflächen mittels elektronischer Methoden.* Gießen : Dissertation, 2009.
141. **Thompson, G.E.** Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films.* 1997, 297, S. 192-201.
142. **Buller, Nina.** *Oxidische Nano-Template.* Oldenburg : Universität Oldenburg, 2010. Bachelorarbeit.
143. **Wehrspohn, R. B.** *Geordnete poröse Nanostrukturen.* Halle : s.n., 2003. S. 14-19. Bd. Habilitationsschrift.
144. **Ramag, R. und Raphy, G.** 1993, *Tetrahedron Lett.*, Bd. 34, S. 385-388.
145. **Schröder, Kai.** *Tetrabenz[a,c,g,i]fluorenylkomplexe des Titans: Synthese und Anwendungen.* Oldenburg : Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 2007. Dissertation
146. **Horeis, Rebecca.** *Templatgesteuerte Synthese neuartiger Kohlenstoffnano-röhrchen.* Oldenburg : Universität Oldenburg, 2011. Masterarbeit
147. **Maibohm, Christian.** *Generation and characterization of functionalized organic nanoaggregates.* Sonderborg : MCI-Mads Clausen Institut, University of Southern Denmark, 2010. Dissertation.
148. **Frey, Okko.** *Synthese und Charakterisierung von Organometallverbindungen und -derivaten mit raumfüllenden Liganden - Neuartige Tetrabenz[a,c,g,i]fluorenyl- und*

Dicyclohexyl-amidometallkomplexe. Oldenburg : Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 2012. Dissertation

149. **Kutscher, Frauke**. *Bachelor-Arbeit*. Oldenburg : Carl von Ossietzky-Universität Oldenburg, 2009.

150. **Schlüter, Florian**. *Diplomarbeit*. Oldenburg : AK Beckhaus, 2008.

151. **H. Maeda, H. Ishida, Y. Inoue, T. Maeda, K. Mizuno**. UV absorption and fluorescence properties of fused aromatic hydrocarbons having trimethylsilyl, trimethylgermyl and trimethylstannyl groups. *Research on Chemical Intermediates*. 939, 2009.

152. **D.A. Tsyboulski, Y. Hou, N. Fakhri, S. Ghosh, R. Zhang, S.M. Bachilo, M. Pasquali, L. Chen, J. Liu, R.B. Weisman**. Do Inner Shells of Double-Walled Carbon Nanotubes Fluoresce? *Nano Letters*. 9, 2009, Bd. 9, S. 3282-3289.

153. **S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. Scanducci de Freitas, U. Scherf**. Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation. *Physical Review B*. 67, 2003, Bd. 125204.

154. **F. Balzer, A. Pogantsch, H.-G. Rubahn**. Temperature-dependent analysis of three classes of fluorescence spectra from p-6P nanofiber films. *Journal of Luminescence*. 129, 2009, Bd. 784.

155. **C. Maibohm, M. Rastedt, F. Kutscher, O.N. Frey, R. Beckhaus, K. Al-Shamery, H.-G. Rubahn**. Optical properties of single crystals and nanotubes of 17H-Tbf and 17-TMS-Tbf. *Chemical Physics Letters*. in Vorbereitung.

156. **Meschede, D**. *Optik, Licht und Laser*. Wiesbaden : Vieweg Teubner Verlag, 2008.

157. **Tonya K. Cherukuri, Dmitri A. Tsyboulski, R. Bruce Weisman**. Length- and Defect Fluorescence Efficiencies of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*.

158. **F. Balzer, V.G. Bordo, A.C. Simonsen, H.-G. Rubahn**. Optical Waveguiding in individual nanometer-scale organic fibers. *Physical Review B*. 67, 2003, Bd. 115408.

159. **M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley.** Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*. 297, 2002, S. 593.
160. **A.J. Siitonen, D.A. Tsyboulski, S.M. Bachilo, R.B. Weisman.** Surfactant-Dependent Exciton Mobility in Single-Walled Carbon Nanotubes Studied by Single-Molecule Reactions. *NanoLetters*. 10, 2010, S. 1595-1599.
161. **A.V. Naumov, O.A. Kuznetsov, A.R. Harutyunyan, A.A. Green, M.C. Hersam, D.E. Resasco, P.N. Nikolaev, R.B. Weisman.** Quantifying the Semiconducting Fraction in Single-Walled Carbon Nanotube Samples through Comparative Atomic Force and Photoluminescence Microscopies. *NanoLetters*. 9, 2009, Bd. 9, S. 3205-3208.
162. **Hoogestraat, Dirk.** persönliche Kommunikation. Oldenburg : s.n., 2013.
163. **Hoogestraat, Dirk.** persönliche Kommunikation. Oldenburg : s.n., 2012.
164. **Timmermann, Vanessa Maren.** Oldenburg : Universität Oldenburg, 2011. Bachelorarbeit.
165. **Daisuke Sukeguchi, Surya Prakash Singh, Mamidi Ramesh Reddy, Hideyuki Yoshiyama, Rakesh A. Afre, Yasuhiko Hayashi, Hiroki Inukai, Tetsuo Soga, Shuichi Nakamura, Norio Shibata, Takeshi Toru.** New diaryl-methanofullerene derivatives and their properties for organic thin-film solar cells. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. 5, 2009, Bd. 7.
166. **Di Zhang, Wallace C. H. Choy, Charlie C. D. Wang, Xiao Li, Lili Fan, Kunlin Wang, Hongwei Zhu.** Polymer solar cells with gold nanoclusters decorated multi-layer graphene as transparent electrode. *Applied Physics Letters*. 99, 2011, Bd. 223302.
167. **Roth, Carl.** Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006. *Chlorbenzol > 99,5%*. 2011.
168. **Jan C. Hummelen, Brian W. Knight, F. LePeq, Fred Wudl, Jie Yao, Charles L. Wilkins.** Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *J. Org. Chem.* 60, 1995, S. 532-538.

169. **Colsmann, Alexander.** *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente.* Karlsruhe : Universität Karlsruhe (TH), 2008.
170. **Cecilia M Björström, Andrzej Bernasik, Jakub Rysz, Andrzej Budkowski, Svante Nilsson, Mattias Svensson, Mats R. Andersson, Kjell O. Magnusson, Ellen Moons.** Multilayer formation in spin-coated thin films of low-bandgap polyfluorene:PCBM blends. *Journal of Physics: Condensed Matter.* 17, 2005, S. L 529 - L 534.
171. **Aldrich, Sigma.** Sicherheitsdatenblatt. *Dichlormethan.* Stand 2013.
172. **Hsu-Shen Wang, Li-Hua Lin, Shih-Yung Chen, Yuh-Lin Wang, Kung-Hwa Wei.** Ordered polythiophene/fullerene composite core-shell nanorod arrays for solar cell applications. *Nanotechnology.* 20, 2009, Bd. 075201.
173. **Elif Arici, Serdar Sariciftci, Dieter Meissner.** Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices. *Advanced Functional Materials.* 13, 2003, Bd. 2, S. 165-171.
174. **Dong Hwan Wang, Do Youb Kim, Kyeong Woo Choi, Jung Hwa Seo, Sang Hyuk Im, Jong Hyeok Park, O Ok Park, Alan J. Heeger.** Enhancement of Donor–Acceptor Polymer Bulk Heterojunction SolarCell Power Conversion Efficiencies by Addition of Au Nanoparticles. *Angewandte Chemie.* 123, 2011, Bd. 24, S. 5633-5637.
175. **Hofer, Sandra.** *Synthesis and Charakterisation of CuInS₂-Nanoparticles for Hybrid Solar Cells.* Linz : Linz Institute for Organic Solar Cells (LIOS), 2005. Diplomarbeit.
176. **S.I. Cho, S.B. Lee.** Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: synthesis, mechanism and applications. *Accounzns of Chemical Research.* 41, 2008, Bd. 6.
177. **M.Wan.** Conducting polymer nanotubes. [Buchverf.] H.S. Nalwa. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnologie.* Californien, USA : American Scientific, 2004.
179. **Maibohm, Christian.** *Generation and characterization of functionalized organic nanoagregates.* Sonderborg, Dänemark : Mads Clausen Institut at SDU, 2010.
180. **Bodo v. Borries, Ernst Ruska.** Das Übermikroskop als Fortsetzung des Lichtmikroskops. *Mitteilung aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.G.* Berlin-Siemensenstadt : s.n., 1938.

181. **Elze, J.** Die Entwicklung des Eloxal-Verfahrens, Teil II. *Chemie Ingenieur Technik*. 37, 1965, Bd. 6.

182. **Roth, Carl.** Sicherheitsdatenblatt. *Chlorbenzol*. Stand 2011.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

(Maren Rastedt)

Oldenburg, den 29. April 2013

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Publikationen

- **C. Maibohm, M. Rastedt, F. Kutscher, O.N. Frey, R. Beckhaus, K. Al-Shamery, H.-G. Rubahn.** Optical properties of single crystals and nanotubes of 17H-Tbf and 17-TMS-Tbf. *Chemical Physics Letters*. in Vorbereitung.

Poster

- M. Rastedt, K. Al-Shamery, G. Wittstock, F. Balzer, “*Template controlled assembly of organic nanofibers/-tubes*”. Poster anlässlich der Summer School 2007 am NanoSyd in Dänemark.
- M. Rastedt, K. Al-Shamery, G. Wittstock, F. Balzer, “*Template controlled assembly of organic nanofibers/-tubes II; New results*”. Poster zum Symposium *Interface controlled organic thin films* des E-MRS 2008 Spring Meeting in Straßburg, Frankreich.
- M. Rastedt, K. Al-Shamery, O.Frey, R. Beckhaus, “Nanomaterialien für neuartige Solarzellen”, Poster zur Ausstellung zum *nanoTruck*, 4. und 5. Dezember 2008, Wilhelmshaven
- M. Rastedt, Frank Balzer, Hanno Schnars, Katharina Al-Shamery, Kai Schröder, Okko Frey, Rüdiger Beckhaus, „Strom aus Nanomacaroni“, Poster zum Tag der Chemie, 4. Dezember 2008, Oldenburg
- M. Rastedt, H. Schnars, K. Al-Shamery, K. Schröder, O.Frey, R. Beckhaus, F. Balzer, “*Template controlled assembly of organic nanotubes for photovoltaic applications*”, Poster zur “From the Witches cauldrons of materials science”-Tagung, 29-30. April 2009, Goslar
- M. Rastedt, F. Kutscher, K. Schröder, O. Frey, R. Beckhaus, C. Maibohm, K. Al-Shamery, “*New multiwall molecular organic nanotubes*”. Poster zum Deutsch-Dänischen-Treffen, Juli 2009, Papenburg
- M. Rastedt, F. Kutscher, Universität Oldenburg/D; C. Maibohm, NanoSYD, Sonderborg/DK; O. Frey, T. Stalling, R. Beckhaus, K. Al-Shamery, „*New multiwall molecular organic nanotubes*“, Poster zum Thema Weiche Materie, Bunsentagung, Mai 2010, Bielefeld

Vorträge

- M. Rastedt, “*Template controlled assembly of organic nanofibers/-tubes*”, Vortrag im Rahmen des International Meeting on New Materials in Interface Science, Sept. 2007, Sonderborg, Dänemark.
- M. Rastedt, K. Al-Shamery, O.Frey, R. Beckhaus, “*Template controlled assembly of organic nanotubes and nanofibers – new results*”, Vortrag im Rahmen des 2nd International Meeting on New Materials in Interface Science, 14. Juli 2008, NanoSYD, MCI, University of Southern Denmark, Sonderborg, Dänemark.
- M. Rastedt, K. Al-Shamery, K. Schröder, O.Frey, R. Beckhaus, “*Template controlled assembly of organic nanofibers/-tubes*”, Vortrag zur Bunsentagung, 22. Mai 2009, Köln
- M. Rastedt, F. Kutscher, O. Frey, R. Beckhaus, C. Maibohm, K. Al-Shamery, „New multiwall molecular organic nanotubes“, Vortrag auf der DPG-Tagung, 21-26. März 2010, Regensburg
- M. Rastedt, „Strom aus Nano-Makkaroni“, Vortrag bei der Langen Nacht der Wissenschaft, 25. September 2009, Oldenburg

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Maren Rastedt

Geboren: 01.06.1982 in Oldenburg

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Hochschulausbildung

08.2008-02.2012 Doktorarbeit auf dem Gebiet der physikalischen Chemie;

Doktormutter: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery,
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

04/2007-03/2008 Diplomarbeit auf dem Gebiet der physikalischen Chemie,

Anleitung: Prof. Dr. Katharina Al-Shamery,
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg;

10/2001-03/2008 Chemie-Studium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg,

Abschluss: Diplom

Schulbildung

1994-2001 Albertus-Magnus-Gymnasium in Friesoythe

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

1992-1994 Orientierungsstufe Barßel

1988-1992 Grundschule Barßel

Praktische Tätigkeiten

Seit 03/2013 Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei Next Energy, Oldenburg

01/2012-02/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Universität Oldenburg

10/2011-12/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft, Universität Oldenburg

03/2011-05/2011 Wissenschaftliche Hilfskraft, Universität Oldenburg

04/2008-07/2008 Wissenschaftliche Hilfskraft, Universität Oldenburg

SoSe 2007 Studentische Hilfskraft, Universität Oldenburg

SoSe 2006 Studentische Hilfskraft, Universität Oldenburg

SoSe 2005 Studentische Hilfskraft, Universität Oldenburg