

**Mikrostrukturierungsfreie Herstellungsmethoden für
anwendungsnahe Nanokomposite mit ein- und
zweidimensionalen Füllstoffen**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
der Technischen Fakultät
der Christian Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Sebastian Wille

Kiel 2009

1. Gutachter

Prof. Rainer Adlung

2. Gutachter

Prof. Lorenz Kienle

Datum der mündlichen Prüfung

14.05.2009

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Grundlagen zu den Eigenschaften der verwendeten Materialien.....	5
2.1.	Epoxydharz-Systeme	5
2.1.1.	Epoxydharz.....	5
2.1.2.	Härter.....	5
2.1.3.	Zusatzstoffe	8
2.2.	Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: carbon nanotubes = CNT)	8
2.2.1.	Struktur und mechanische Eigenschaften.....	8
2.2.2.	Elektrische Eigenschaften	11
2.3.	Metalle	12
2.3.1.	Zink	12
2.3.2.	Titan	13
2.4.	Keramiken.....	13
2.4.1.	Zinkoxid (ZnO)	13
2.4.2.	Zirkoniumnitrid (ZrN) und Zirkoniumdioxid (ZrO ₂)	14
2.5.	Komposite	14
2.5.1.	Mechanische Eigenschaften	15
2.5.2.	Perkolation	17
2.5.3.	Dispersion.....	19
2.6.	Elektrische Leitfähigkeitsmechanismen.....	20
2.6.1.	Tunnelprozesse in Nano-Kompositen	20
2.7.	Wachstumsarten von Dünnschichten.....	21
3.	Grundlagen zu den verwendeten Methoden der Filmherstellung	23
3.1.	Slip-Casting.....	23
3.2.	Sputterdeposition	23
3.3.	Thermisches Verdampfen	27
4.	Grundlagen zu den Methoden der Strukturierung der Oberflächen.....	29
4.1.	Elektropolieren.....	29
4.2.	Rissbildung und Rissausbreitung	30
4.3.	Ionenstrahlätzen	36
5.	Verwendete Analysemethoden	38
5.1.	Profilometer	38
5.2.	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscopy = AFM).....	38
5.3.	Rasterelektronenmikroskop (REM)	42

6.	Herstellung von Nanokompositen und Oberflächen mit Nanostrukturen.....	47
6.1.	CNT-Brücken in Epoxyd-Harz	47
6.1.1.	CNT in Epoxyd-Harz	49
6.1.2.	Filmherstellung.....	49
6.1.3.	Rissbildung.....	51
6.1.4.	Kontaktierung und Leitfähigkeitsmessung.....	52
6.2.	Zinkoxid-Nanostrukturen.....	53
6.2.1.	Zink-Deposition	53
6.2.2.	Zinkoxid-Wachstum.....	54
6.3.	Herstellung und Strukturierung von Oberflächen für Zahnimplantate	54
6.3.1.	Elektropolieren der Titanoberflächen.....	55
6.3.2.	Herstellung von Titan-Keramik-Kompositen.....	55
6.3.3.	Strukturierung der Oberfläche.....	56
7.	Ergebnisse.....	59
7.1.	CNT-Brücken in Epoxyd-Harz	59
7.1.1.	Rissbildung.....	59
7.1.2.	Brücken	62
7.1.3.	Elektrische Leitfähigkeit	64
7.2.	Zinkoxid-Nanostrukturen.....	69
7.3.	Ti/Keramik -Oberflächen.....	70
7.3.1.	Elektropolieren	70
7.3.2.	Herstellung von Titan-Keramik-Kompositen.....	71
7.3.3.	Strukturierung der Oberfläche.....	73
8.	Diskussion	77
8.1.	CNT-Brücken in Epoxyd-Harz	77
8.1.1.	Rissbildung.....	77
8.1.2.	Brücken	79
8.1.3.	Leitfähigkeit	81
8.2.	Zinkoxid-Nanostrukturen.....	84
8.3.	Ti/Keramik-Oberflächen.....	85
8.3.1.	Filmherstellung.....	85
8.3.2.	Strukturierung.....	85
9.	Zusammenfassung und Ausblick.....	88
	Literaturverzeichnis.....	91
	Liste der eigenen Publikationen	97
	Danksagung	99

1. Einleitung

Anwendungen moderner funktionaler Materialien beruhen häufig auf Kompositen, bei denen die Vorteile von zwei oder mehreren Materialien ausgenutzt werden, und auf Nanostrukturen, die besondere physikalische Eigenschaften aufweisen. Komposite mit funktionalen nanoskopischen Füllstoffen, sogenannte Nanokomposite, sind heutzutage nicht nur Objekte der Forschung sondern werden auch schon mehrfach angewandt, um so die Vorteile beider Materialklassen ausnutzen zu können. Besonders Komposite, bei denen nulldimensionale Objekte eingebracht werden, wie z.B. Nanocluster, sind gut charakterisiert (z. B. [1], [2]) und werden bereits in diversen Anwendungen, wie beispielsweise in der Katalyse, verwendet [3]. Komposite mit höherdimensionalen Füllstoffen, wie Nanodrähte oder 2D-Schichten sind seltener in der Literatur und in der Anwendung zu finden. Dies liegt auch an der bisher aufwendigen Herstellung solcher Komposite, da durch die höhere Dimensionalität der Füllstoffe die Orientierung der eingebrachten Partikel für Anwendungen entscheidend sein kann. In dieser Arbeit werden Komposite behandelt, die nanoskopische Füllstoffe in der oben beschriebenen höherdimensionalen Art enthalten. Zum einen werden eindimensionale Objekte, die ein Netzwerk bilden, in eine Matrix eingebunden. Für die Untersuchungen wurde hierbei eine Epoxydharz-Matrix benutzt. Als eindimensionales Füllmaterial wurden Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet. Zum anderen ist die Herstellung eines Komposites mit zweidimensionalen Objekten in einer dreidimensionalen Matrix ein Thema dieser Arbeit. Dabei wurde Titan als Füllmaterial für eine Matrix aus Zirkoniumnitrid verwendet.

Ein Beispiel für die Optimierung von Anwendungen durch die Verwendung von Nanostrukturen ist die Sensorik. Dort sorgt das sehr große Verhältnis der Oberfläche zum Volumen nanoskaliger Materialien dafür, dass sehr hohe Empfindlichkeiten erreicht werden. Außerdem sind die Ansprechzeiten der auf Nanodrähten basierenden Sensoren dadurch auch sehr kurz. Bei vielen Materialien hängt die elektrische Leitfähigkeit in der Nähe der Oberfläche von der Konzentration bestimmter Gase in der sie umgebenen Atmosphäre ab. Aus diesem Grund eignen sich beispielsweise Silber-Nanodrähte als Amin-Gassensoren [4] oder Palladium-Nanodrähte als Wasserstoffsensoren [5]. Ein Problem bei dieser Anwendung ist die Herstellung von freistehenden Nanodrähten, die als Gassensor wirken. Diese

Nanodrähte sollen nur durch zwei voneinander isolierte Kontakte, nach außen verbunden sein.

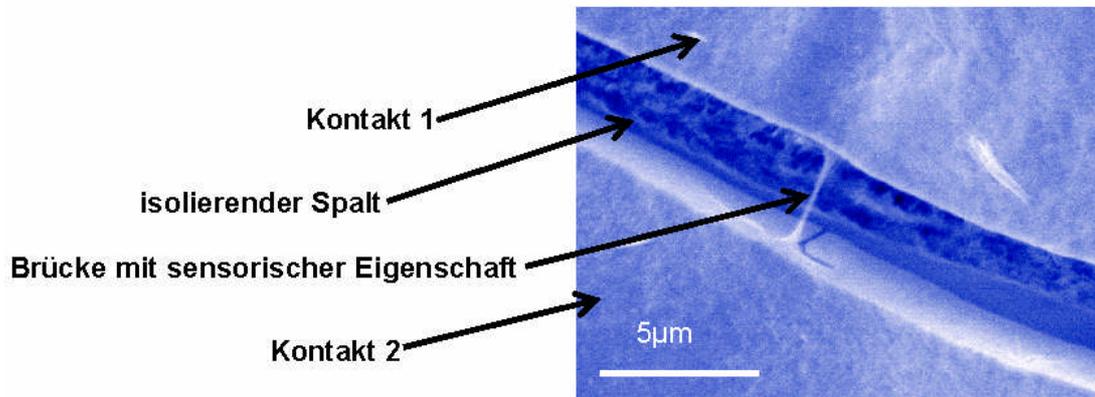


Abb. 1.1: Idealer Aufbau eines auf einem freistehenden Nanodraht basierenden Sensors: Zwei Kontakte werden durch einen Spalt voneinander isoliert. Eine Brücke mit sensorischen Eigenschaften verbindet die Kontakte (REM-Aufnahme).

Um einen solchen Aufbau zu erreichen, werden häufig aufwendige und teure Prozesse benötigt. In dieser Arbeit werden Möglichkeiten entwickelt und geprüft, diese kontaktierten Nanostrukturen mit möglichst einfachen und kostengünstigen Methoden herzustellen.

Ein Ansatz zur Produktion solcher Strukturen ist die Herstellung und Strukturierung von Kompositen aus Epoxydharz und Kohlenstoff-Nanoröhren. Um einen Spalt, der von solchen Nanoröhren überbrückt wird, herzustellen, werden Risse in den Kompositfilm eingebracht. Beim Zerreißen des Epoxydharzes werden die Kohlenstoff-Nanoröhren herausgezogen und bilden so die Brücke. Da die Kohlenstoff-Nanoröhren selbst sensorische Eigenschaften in Bezug zu Sauerstoff [6] oder, bei entsprechender Funktionalisierung, zu Wasserstoff [7] besitzen, können diese Brücken direkt als Sensor eingesetzt werden. Außerdem ist eine Nutzung der Kohlenstoff-Nanoröhren als Substrat für andere Nanodrähte denkbar, sodass während der Produktion eingestellt werden kann, welches Gas der Sensor detektieren kann. Daher werden in dieser Arbeit neben der Optimierung der Rissbreite auch Möglichkeiten zur Ausrichtung der Risse dargestellt. Diese ist entscheidend, um bei der Herstellung der Nanodrähte, bei denen die Nanoröhren als Substrat dienen, nicht den isolierenden Spalt zu metallisieren und damit die Kontakte elektrisch zu verbinden.

Eine weitere Möglichkeit, den in Abb. 1.1 dargestellten Aufbau herzustellen, besteht in der Verwendung von Zinkoxid-Nadeln. Zinkoxid ist ein weiteres Material mit sensorischen Eigenschaften [8], [9]. Ferner ist bekannt, dass während der Umwandlung von Zink zu Zinkoxid unter bestimmten Voraussetzungen Nanonadeln aus Zinkoxid entstehen [10]. Dabei stellte sich heraus, dass die Verwendung einer reinen Zinkfolie ungeeignet ist, da sich diese unter den Umwandlungsbedingungen zu stark verformt. Deshalb wurde zunächst die Herstellung von dünnen Zinkschichten durch thermisches Verdampfen auf einem mechanisch und thermisch stabilen Substrat untersucht. Diese ist keinesfalls trivial, da die Vakuumdeposition von Zink aufgrund der Eigenschaften des Zinks (siehe Kap. 2.3.1) grundsätzlich problematisch ist.

Eine andere Variante, den elektrischen Widerstand über den Spalt zu ändern, besteht darin, dass sich das Material ausdehnt und dadurch der Spalt geschlossen wird. Anhand des bereits oben beschriebenen Komposites wird gezeigt, wie enorm die Änderung des Widerstands ausfallen kann. Die Ausdehnung wurde in diesem Fall durch eine Erwärmung des Komposites, das einen relativ hohen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, hervorgerufen. Eine weitere Ursache für die Ausdehnung von Polymeren ist die Aufnahme bestimmter Gase [11]. Daher könnte dieser Effekt auch zur Herstellung von Gassensoren genutzt werden.

Bei Kompositen mit zweidimensionalen Schichten, die in eine Matrix eingebaut werden, ist die Optimierung von Zahnimplantaten eine mögliche Anwendung. Dies wurde als Beispiel aus der Medizintechnik gewählt. Neben Titan werden hauptsächlich Keramiken bei der Herstellung von Zahnimplantaten verwendet. Bei der Entwicklung eines Implantats ist man besonders darauf bedacht, die Eigenschaften des zu ersetzenden Teils, in diesem Fall eines Zahnes, möglichst exakt durch das Implantat zu erreichen. Ein Weg hierzu ist, die Zahnstruktur nahezu identisch nachzubilden. Die Krone eines Zahnes besteht aus einem Komposit aus dem sehr harten Hydroxylapatit und weichen Proteinen. Dabei nimmt der Anteil des harten Hydroxylapatits zur Zahnoberfläche hin zu. Um ähnliche Eigenschaften zu erreichen, versucht man, diese Struktur möglichst genau zu kopieren; dabei wird eine Keramik (z.B. ZrN) für die harte und Titan für die weiche Komponente verwendet. Anschließend erstellt man eine Kompositschicht mit dem in Abb. 1.2 dargestellten Aufbau.

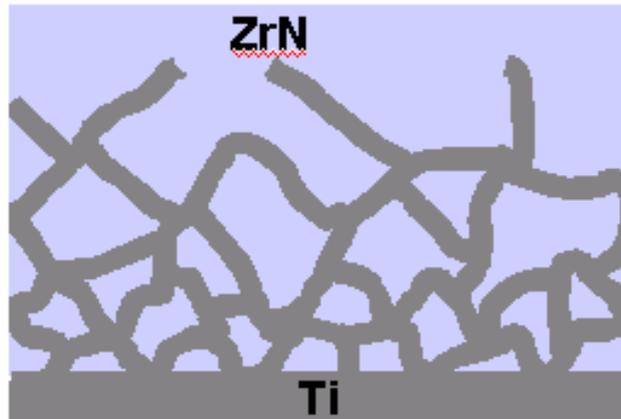


Abb. 1.2: Theoretischer Aufbau eines optimalen Implantats: der Ti-Anteil verringert sich zur Oberfläche hin.

In dieser Arbeit werden Ansätze gezeigt, wie ein solches Komposit hergestellt werden könnte.

Ein weiteres Problem bei den Zahnimplantaten ist die Einbettung des Implantats in den Kiefer. Da die für Zahnimplantate verwendeten Keramiken chemisch inert sind, gibt es Probleme bei der Anbindung von Zahnimplantaten an den Kieferknochen. Durch eine Oberflächenstrukturierung kann die mechanische Anbindung durch die menschlichen Zellen verbessert werden, wodurch der Heilungsprozess beschleunigt wird. Durch die verschiedenen Orientierungen der Implantats-Oberflächen ist eine Nanostrukturierung mit herkömmlichen Methoden, wie beispielsweise Lithographie, hier nur schwer möglich. In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, mit der diese Strukturierungen mit nur geringem Aufwand erreicht werden können.

2. Grundlagen zu den Eigenschaften der verwendeten Materialien

In diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien beschrieben. Hierbei werden lediglich die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften betrachtet.

2.1. Epoxydharz-Systeme

Epoxydharz-Systeme bestehen in der Regel aus zwei Komponenten: Das Harz und der Härter. In einigen Fällen, besonders bei technischen Epoxydharzsystemen, kommen noch weitere Bestandteile hinzu. Heutzutage finden die Epoxydharze große Verwendung, unter anderem beim Gießen, Kleben und Laminieren [12].

2.1.1. Epoxydharz

Epoxydharze zeichnen sich dadurch aus, dass sie Oxiranderivate besitzen. Diese Epoxydgruppen sind dreiteilige zyklische Ether. Zwar besitzen sämtliche Epoxydharze diese charakteristische Gruppe mehrfach, jedoch kann der Rest des Moleküls stark variieren, sodass es heutzutage eine große Zahl verschiedener Epoxydharze gibt. Die meisten Epoxydharze sind bei Raumtemperatur hochviskos. In dieser Arbeit wurden Epoxydharze verwendet, die auf dem Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) basieren.

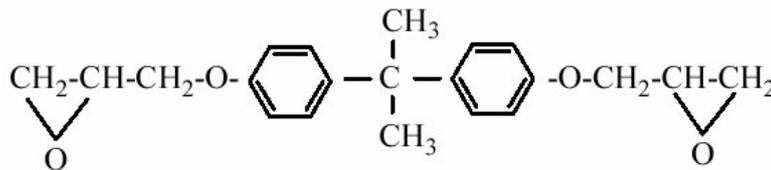


Abb. 2.1: Strukturformel des Diglycidylethers des Bisphenol A (DGEBA).

2.1.2. Härter

Die zweite Komponente eines Epoxydharz-Systems, der Härter, wird für die Polymerisation des Harz-Systems benötigt. Eine Hauptgruppe von Härtern sind die sogenannten Amin-Härter, dazu gehören Amine, Amidoamine und Aminaddukte. Bei diesen Härtern führen in einer primären Vernetzungsreaktion die Amingruppen mit den Oxirangruppen eine Additionsreaktion durch.

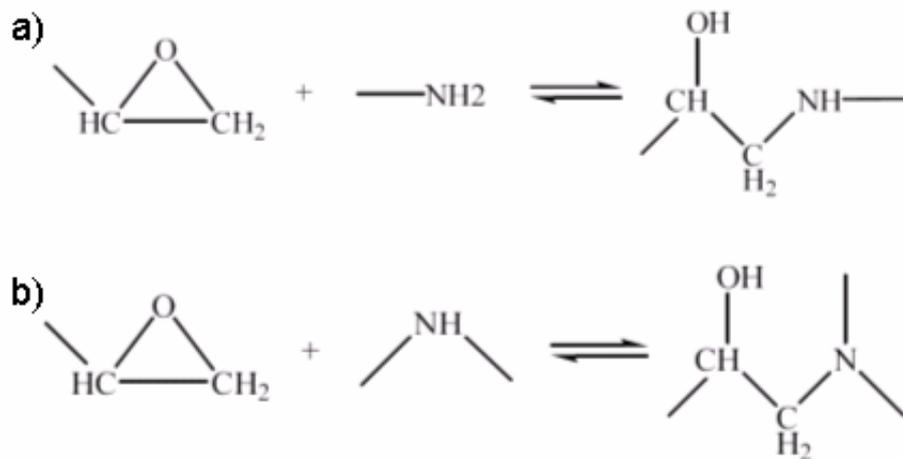


Abb. 2.2: Reaktionsgleichungen der primären Vernetzungsreaktionen des Epoxyharzes mit a) primären oder b) sekundären Amingruppen [12].

Eine mögliche Nachvernetzung findet erst durch eine thermische Aktivierung oder mit Hilfe von Katalysatoren statt [12]. Beispielsweise können dann die während der primären Vernetzungsreaktion entstandenen Hydroxidgruppen mit den Epoxygruppen des Harzes reagieren.

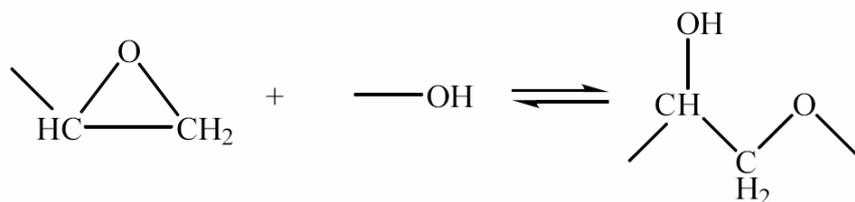


Abb. 2.3: Reaktionsgleichung einer möglichen sekundären Vernetzungsreaktion bei der Aminhärtung [12].

Anhydride werden ebenfalls als Härter verwendet. Hierbei ist der Härtungsmechanismus komplizierter. Zunächst bildet das Anhydrid mit der Hydroxylgruppe des Epoxyds einen Halbester. Dieser Halbester besitzt eine freie Carboxylgruppe, die mit einer Oxirangruppe des Epoxyds reagiert und ein anderes Hydroxyl bildet. Dieses Hydroxyl kann nun entweder mit einem weiteren Anhydrid reagieren oder mit einem weiteren Epoxyd eine Ether-Verbindung bilden.

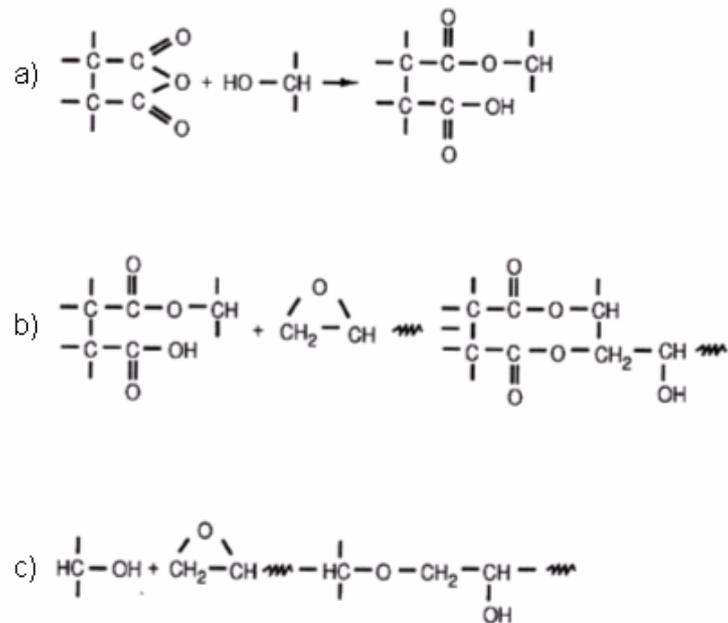


Abb. 2.4: Aushärtungsmechanismus bei einem Anhydridhärter:

- Bildung eines Halbesters
- Bildung eines Hydroxyls
- Bildung einer Etherverbindung [13].

Außerdem werden noch Säuren, andere wasserstoffaktive Verbindungen oder auch Isocyanate als Härter verwendet. Während dieser Arbeit wurden sowohl multifunktionelle Amine, wie z.B.: Diethylentriamin (DETA), als auch Methyltetrahydrophthalanhydrid (MTHPA) als Härter verwendet.

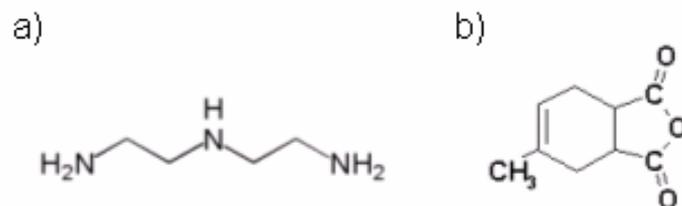


Abb. 2.5: Strukturformeln a) eines verwendeten Aminhärters (Diethylentriamin, DETA) und b) des verwendeten Anhydridhärters (Methyltetrahydrophthalanhydrid, MTHPA).

Die Aushärtungsbedingungen, im Allgemeinen sind das die Temperatur und die Zeit, hängen von der Reaktivität des verwendeten Systems ab. Manchmal wird auch ein Beschleuniger verwendet, um die Aushärtungsdauer zu verkürzen. Um eine komplette Aushärtungsreaktion zu erreichen, muss ein bestimmtes Mengen-Verhältnis

von Harz zu Härter und gegebenenfalls zum Beschleuniger eingehalten werden. Insbesondere die mechanischen Eigenschaften eines unvollständig ausgehärteten Epoxydharzes können stark von denen eines komplett gehärteten Systems abweichen. Nach dem Aushärtungsprozess sind Epoxydharze sehr temperaturbeständig, da sie eine hohe Vernetzungsdichte aufweisen. Es handelt sich dann oft um spröde Duroplaste.

2.1.3. Zusatzstoffe

Um die Eigenschaften eines Epoxydharzsystems für bestimmte Anwendungen zu optimieren, werden Zusatzstoffe eingesetzt. Es können dabei z.B. mechanische, chemische oder elektrische Eigenschaften stark verändert werden [14]. Je nach Anforderungen können hierfür verschiedenste Materialien eingesetzt werden. Beim Einsatz mehrerer Zusatzstoffe kann es zusätzliche Effekte durch Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten geben.

2.2. Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: carbon nanotubes = CNT)

Bereits 1952 entdeckten Radushkevic und Lukyanovich [15] erstmals Kohlenstoff-Nanoröhren. Jedoch blieb ihre Entdeckung damals weitgehend unbeachtet. Erst seit ihrer Wiederentdeckung 1991 [16] sind Kohlenstoff-Nanoröhren in vielen Gebieten der Wissenschaft im Blickpunkt. Durch ihre extremen Eigenschaften sind sie im Gegensatz zu den meisten anderen Materialien sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die angewandte Wissenschaft von großem Interesse.

2.2.1. Struktur und mechanische Eigenschaften

Die Struktur der CNTs kann man als aufgerolltes Graphen, einem hexagonalen Graphit-Kristallgitter, beschreiben. Daraus ergibt sich, dass der Kohlenstoff mit energetisch sehr stabilen sp^2 -Bindungen vorliegt. Diese sind die Ursache für ihre extreme mechanische Stabilität und den hohen Schmelzpunkt dieser Nanoröhren. Sie haben ein Elastizitätsmodul von etwa 1 TPa und ihre Streckgrenze liegt bei ca. 50 GPa [17]. Durch ihr sehr hohes Aspektverhältnis können CNTs in vielerlei Hinsicht als eindimensional betrachtet werden. Außerdem ergibt sich daraus eine sehr große

spezifische Oberfläche. Bei einer Oberflächenspannung von 28-45 mJ/m² [18] neigen die Nanoröhren stark zur Agglomeration.

CNTs werden in zwei Klassen eingeteilt. Zum einen gibt es die einwandigen (engl.: single wall CNT = SWCNT), zum anderen die mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (engl.: multi wall CNT = MWCNT). Letztere bestehen im Allgemeinen aus zwei bis zwanzig Schalen, die in konzentrischen Zylindern angeordnet sind; dabei sind die inneren Schalen etwas kürzer als die äußeren.

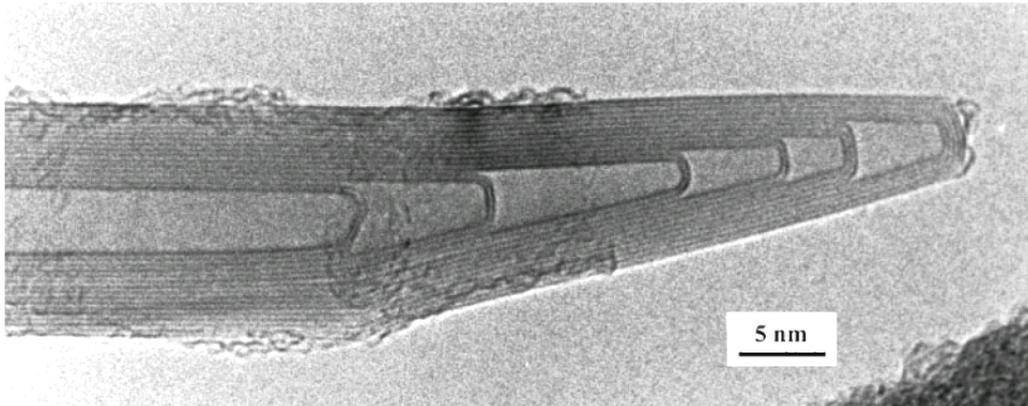


Abb. 2.6: TEM-Bild eines Endes MWCNTs. Die einzelnen abgeschlossenen Schalen sind klar voneinander zu unterscheiden [19].

SWCNTs haben einen Durchmesser von etwa 1 nm. Im Vergleich zu den MWCNTs sind sie gewöhnlich etwas kürzer und haben ein Aspektverhältnis von bis zu 3000 [20]. Sie besitzen eine größere spezifische Oberfläche und sind durch ihre Struktur elastischer als die mehrwandigen Nanoröhren. Dafür besitzen die MWCNTs eine größere Stabilität und Steifigkeit, obwohl die mechanische Kopplung zwischen den einzelnen Wänden sehr gering ist. Aufgrund der geringen Wechselwirkung ist aber auch die Festigkeit geringer als bei den SWCNTs. Die physikalischen Eigenschaften werden hauptsächlich durch die äußerste Schale bestimmt. Bei einem typischen Durchmesser von 10-20 nm können bei den MWCNTs Aspektverhältnisse von bis zu 10⁵ erreicht werden. Bei kommerziell erhältlichen Nanoröhren liegt die Länge aber in der Regel bei 100 nm bis 10 µm. In den meisten Fällen sind die Röhren, sowohl bei den SWCNTs als auch bei den MWCNTs, an ihren Enden verschlossen. Da zweiwandige CNTs (engl.: Double wall CNT = DWCNT) in vielen Eigenschaften den SWCNTs ähneln, können diese als Zwischenklasse bezeichnet werden.

Man unterscheidet CNTs auch anhand ihrer Chiralität. Hierbei gibt es drei Kategorien. Die aus dem Englischen stammende Nomenklatur für diese lautet:

armchair, zigzag bzw. chiral. Die Chiralität einer CNT-Wand wird durch den Chiralitätsvektor beschrieben und wird dadurch bestimmt, wie das Graphengitter aufgerollt ist. In Abb. 2.7 und Abb. 2.8 werden die verschiedenen Chiralitäten erläutert.

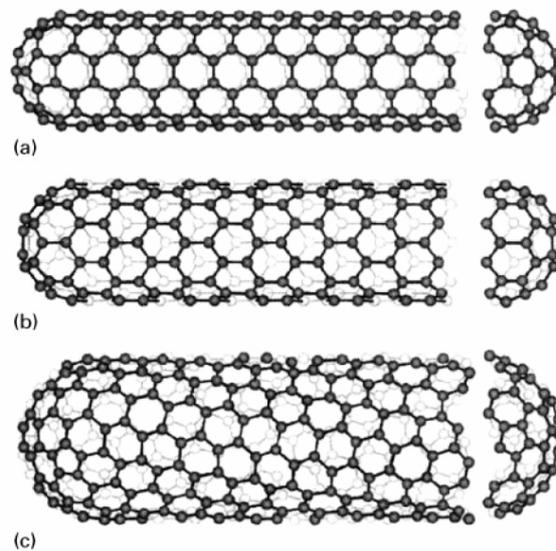


Abb. 2.7: Die drei Klassen von CNTs bezüglich der Chiralität: a) armchair, b) zigzag und c) chiral [19].

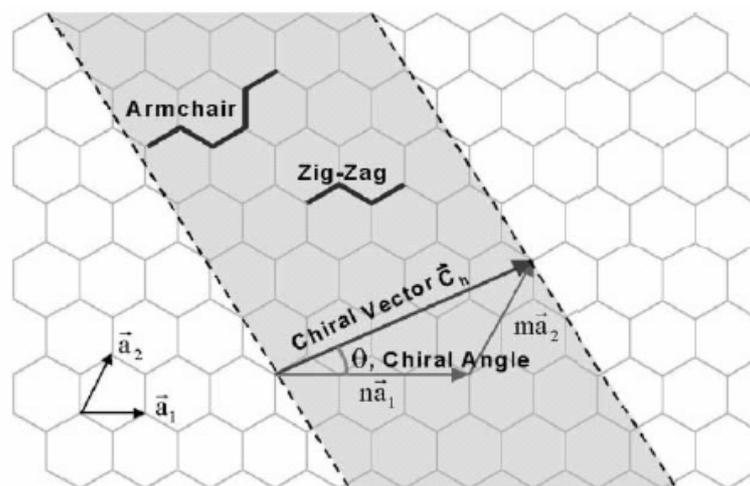


Abb. 2.8: Schematische Darstellung der verschiedenen Chiralitäten, der hervorgehobene Bereich ergibt einen Chiralitätsvektor von $(3,2)$ [21].

Die Chiralität hat auf viele Eigenschaften starken Einfluss. Dies trifft insbesondere für das elektronische und Temperatur-Verhalten zu [20].

2.2.2. Elektrische Eigenschaften

Metallische CNTs weisen eine lineare Strom-Spannungs-Kurve auf. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Nanoröhren kann sehr hoch sein, wenn es den Ladungsträgern möglich ist, ohne Streuung hindurchzugelangen. Ein solcher ideal ballistischer Leitungsmechanismus kann bei den CNTs zu einem elektrischen Widerstand von 5 - 10 k Ω / μ m führen [22]. Sind nun mehrere Schalen kontaktiert, können sehr hohe Stromdichten von bis zu 10¹⁰ A/cm² erreicht werden [23].

Bei halbleitenden CNTs hingegen ist der Strom-Spannungs-Verlauf nicht linear. Der elektrische Widerstand kann auch bei halbleitenden SWCNTs gering sein, jedoch liegt er im Allgemeinen in der Größenordnung von 1 M Ω , wenn die Kontaktwiderstände mitbetrachtet werden [24]. Das liegt daran, dass Halbleiter zunächst keine freien Elektronen im Leitungsband besitzen. Eine Möglichkeit, die Leitfähigkeit zu steigern, ist die thermische Anregung von Elektronen. Dabei werden die gebundenen Elektronen aus dem Valenzband in das energetisch höher liegende Leitungsband angehoben. Daher nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur bei Halbleitern deutlich zu. Es gilt dabei die Formel 2.1.

$$\rho(T) \propto e^{\frac{E_g}{2k_B T}}$$

Formel 2.1: *Abhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands von der Temperatur T und der Bandlücke E_g (k_B : Boltzmann-Konstante).*

Die Energielücke zwischen Leitungsband und Valenzband wird Bandlücke genannt. Bei Halbleitern liegt diese Bandlücke E_g etwa bei 1 bis 3 eV.

Wie bereits beschrieben, hängen die elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Nanoröhren stark von ihrer Chiralität ab. Dies liegt daran, dass die Chiralität die elektronische Struktur des Leitungsbandes beeinflusst [25]. Der Durchmesser des CNTs ist für die elektronische Struktur ebenfalls von Bedeutung; so wird die Bandlücke mit steigendem Durchmesser verringert. Allerdings muss hier erwähnt werden, dass die genauen Zusammenhänge der elektronischen Eigenschaften der CNTs, besonders bei den mehrwandigen, noch nicht vollständig aufgeklärt worden sind [25].

Während dieser Arbeit wurden DWCNTs und MWCNTs verwendet.

2.3. **Metalle**

Metalle zeichnen sich dadurch aus, dass in ihnen ein Energieband nur teilweise mit Elektronen besetzt ist. Durch diesen Umstand haben die äußeren Elektronen der Ionen bei einer metallischen Bindung besondere Eigenschaften, aufgrund derer den Metallen ihre charakteristischen Eigenschaften zugeordnet werden können. Neben der Reflexionsfähigkeit für Licht und der plastischen Verformbarkeit besitzen Metalle auch eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Wie bei den anderen Eigenschaften lässt sich die hohe elektrische Leitfähigkeit auch durch die äußeren Elektronen erklären, die zwischen den Ionen eines metallischen Kristallgitters frei beweglich sind. Ein einfaches Modell beschreibt sie als freies Elektronengas. Thermische Schwingungen verringern jedoch die Beweglichkeit dieser Elektronen. Deshalb nimmt die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur ab, was ein weiteres Merkmal für Metalle ist [26].

Eine Möglichkeit, Metalle zu charakterisieren, ist die Spannungsreihe. Hierbei werden die Oxidationspotentiale der einzelnen Metalle herangezogen, um zu ermitteln, wie edel ein Metall ist. Je größer das Oxidationspotential ist, desto edler das Metall. Je niedriger das Oxidationspotential, desto leichter findet eine Oxidation statt. Unedlere Metalle reduzieren Oxide der edleren Metalle in einer exothermen Reaktion.

2.3.1. **Zink**

Das Element Zink bildet einen metallischen Festkörper, der bei einer Temperatur von 419,5 °C schmilzt. Bei Normaldruck liegt der Siedepunkt bei 907 °C. Die elektrische Leitfähigkeit liegt mit $16,9 \cdot 10^6$ S/m nur geringfügig unter der von Kupfer. In Verbindungen liegt Zink meist in der Oxidationsstufe +II vor. Es gehört mit einem Oxidationspotential $\varepsilon_0 = -0,763$ V zu den unedlen Metallen. Es reagiert, wie oben beschrieben, exotherm mit den Oxiden der edleren Metalle wie z.B. Kupfer ($\varepsilon_0 = 0,342$ V). Wegen ihres reduzierenden Charakters wird Zink in der Chemie als Reduktionsmittel verwendet. Aufgrund ihres Oxidationspotentials eignet sich Zink sehr gut für die Verwendung als Anode in Batterien. In der Atmosphäre bildet es eine Schutzschicht aus Zinkoxid und Zinkcarbonat. Durch diese Schicht eignet sich Zink zur Verwendung als Korrosionsschutz.

2.3.2. Titan

Titan ist ein Metall, das eine hohe Festigkeit bei einer relativ geringen Dichte ($\rho = 4,507 \text{ g/cm}^3$) hat. Ferner bildet es an der Atmosphäre eine sehr beständige Oxidschicht, die als Passivierungsschicht wirkt. Durch diese Passivierungsschicht ist das Titan in vielen Medien im Gegensatz zu anderen Metallen nicht anfällig für Korrosion. Da es bei Titan auch nicht zu einer immunologischen Abwehrreaktion kommt, wird Titan neben vielen anderen Anwendungen auch in der Medizin für Implantate verwendet.

2.4. Keramiken

Neben den Metallen und den organischen Stoffen gibt es noch die Gruppe der Keramiken. Eine genaue Definition der Keramiken zu geben, ist sehr schwierig. Häufig findet man die folgende, ursprüngliche Definition: Keramiken bestehen aus anorganischen, feinkörnigen Rohstoffen, die unter Wasserzugabe bei Raumtemperatur geformt werden und anschließend zu einem harten, dauerhaften Gegenstand gesintert werden. Durch die Entwicklung neuer Technologien ist diese Definition jedoch nicht mehr ausreichend. Keramiken sind anorganische, nicht-metallische Materialien. Zu dieser Klasse von Materialien gehören unter anderem die Verbindungen von Metallen mit Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff. Jedoch gehören Eisen-Kohlenstoffverbindungen aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften zu den metallischen Legierungen und nicht zu den Keramiken.

2.4.1. Zinkoxid (ZnO)

Wie bereits in Kapitel 2.3.1 beschrieben, bildet Zink an der Luft eine Schutzschicht aus Zinkoxid und Zinkcarbonat. Lagert man Zink nun in einer sauerstoffreichen, CO_2 -losen Atmosphäre, wird die Carbonatbildung verhindert und die Oxidbildung unterstützt. Ferner kann man durch eine Erhöhung der Temperatur die Oxidbildung noch weiter beschleunigen.

ZnO ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,2 bis 3,4 V, dessen Leitfähigkeit dementsprechend mit steigender Temperatur zunimmt [8]. An der Oberfläche ist die Bandlücke mit 0,4 bis 0,8 V durch die veränderte Elektronenstruktur deutlich geringer [27]. Auch das Medium, in dem sich das

Zinkoxid befindet, ist für die Leitfähigkeit entscheidend. So nimmt die Leitfähigkeit mit dem Wasserstoffgehalt [9] und dem Ozongehalt in der Atmosphäre [8] zu.

Durch ihre antiseptische Wirkung und Biokompatibilität findet man ZnO auch häufig als Bestandteil von allgemeinen medizinischen Präparaten zur Wundheilung, aber auch in der Zahnheilkunde findet es Verwendung. Wie vielseitig einsetzbar dieses Material ist, wird zusätzlich dadurch deutlich, dass die ursprüngliche Bezeichnung, Zinkweiß, daher stammt, dass Zinkoxid als weißes Farbmittel weit verbreitet ist.

2.4.2. Zirkoniumnitrid (ZrN) und Zirkoniumdioxid (ZrO₂)

Die auf Zirkonium basierenden Keramiken Zirkoniumdioxid, auch Zirkonia genannt, und Zirkoniumnitrid sind sehr harte und spröde Keramiken. Sie besitzen darüber eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber chemischen, thermischen und mechanischen Einflüssen. Neben ihrem Einsatzgebiet der Implantatmedizin wird Zirkonia auch noch als Feuerfestkeramik genutzt. Bei höheren Temperaturen zeigt ZrO₂ eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoff-Ionen, was man sich bei der Verwendung in der Lambda-Sonde zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes zunutze macht.

2.5. Komposite

Häufig wird für eine Anwendung nicht nur ein bestimmtes physikalisches Merkmal benötigt, sondern eine Kombination mehrerer Eigenschaften. Um diese Eigenschaften zu erreichen, werden verschiedene Materialien miteinander verbunden. Ein solcher Werkstoff, der aus mehreren verschiedenen Materialien oder Phasen besteht, wird Verbundwerkstoff oder auch Komposit genannt. Ein klassisches Beispiel für einen Verbundwerkstoff ist der Stahlbeton. In den Beton mit einer hohen Druckfestigkeit, aber mit einer geringen Zugfestigkeit, werden Stahleinlagen eingebracht. Dadurch erhält man einen Werkstoff, der durch die Betonmatrix eine hohe Druckfestigkeit und durch das Füllmaterial, den Stahl, eine hohe Zugfestigkeit besitzt. Es können aber nicht nur mechanische Eigenschaften, wie z.B. die oben genannten oder das Elastizitätsmodul, verbessert werden. Auch thermische, chemische und elektrische Eigenschaften können durch die Verwendung geeigneter Komponente optimiert werden. Außerdem haben Parameter wie Form, Orientierung

und die Menge des Füllmaterials einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Komposites [28].

2.5.1. Mechanische Eigenschaften

Häufig werden Fasern oder andersförmige Partikel aus einem harten Material in einer weichen Matrix verwendet. Bei der Verwendung von Faserverbundwerkstoffen lässt sich der Anteil des Füllmaterials am Gesamtvolumen aus dem Gewichtsanteil des Füllstoffes w_f und den Dichten der Matrix ρ_m bzw. des Fasermaterials ρ_f berechnen:

$$V_f = \frac{w_f}{w_f + (1 - w_f) \cdot \frac{\rho_f}{\rho_m}}$$

Formel 2.2: Berechnung des Volumenanteils des Fasermaterials aus seinem Gewichtsanteil.

Zur Berechnung von makroskopischen, mechanischen Eigenschaften werden molekulare und atomare Kräfte, wie z.B. chemische Bindungen oder van der Waals-Kräfte, mithilfe von linearen Oszillatorpotentialen und Dämpfungen dargestellt. Für die verschiedenen Eigenschaften gibt es unterschiedliche Modelle, die herangezogen werden, um das Verhalten von Kompositen unter bestimmten Voraussetzungen vorherzusagen [29].

Allen Modellen gleich ist die Annahme, dass die Last auf die einzelnen Komponenten verteilt wird. Wieviel Last dabei von den Fasern getragen wird, hängt von verschiedenen Parametern ab. Das sind einerseits die elastischen Eigenschaften beider Komponenten, andererseits spielen auch Volumenanteil, Gestalt und Orientierung eine große Rolle. Bei einer Belastung im elastischen Bereich von Faserverbundwerkstoffen in Richtung der starren Fasern kann die Verteilung der angelegten Last σ_{ext} durch die folgende Formel beschrieben werden:

$$\sigma_{\text{ext}} = V_f \cdot \bar{\sigma}_m + (1 - V_f) \cdot \bar{\sigma}_f$$

Formel 2.3: Lastenverteilung bei einer Belastung σ_{ext} in Faserrichtung, $\bar{\sigma}_m$: gemittelte Belastung der Matrix, $\bar{\sigma}_f$: gemittelte Belastung der starren Fasern.

Auch bei Verbundwerkstoffen kommt es bei zu großen Belastungen zur Zerstörung des Werkstückes. Bei Zugbelastungen kann das Materialversagen zwei Gründe haben.

Die Zugbelastung könnte zu groß für Matrix und Faser sein, sodass der Verbundwerkstoff komplett reißt. Die andere Ursache liegt darin, dass die Bindung zwischen Faser und Matrix zu gering ist, sodass sich die Faser aus dem Matrixmaterial löst und herausgezogen wird.

Komposite mit Nanopartikeln als Füllwerkstoff werden Nanokomposite genannt. Diese Komposite verhalten sich in vielerlei Hinsicht deutlich anders als die makroskopischen Verbundwerkstoffe. Dies gilt insbesondere auch für Verbundwerkstoffe mit einer Polymermatrix und CNTs als Füllmaterial. Die Ursache dafür liegt darin begründet, dass die Oberfläche der Nanopartikel, und in einem Komposit damit die Grenzfläche zwischen Nanopartikel und Matrixmaterial, sehr groß im Verhältnis zu seinem Volumen ist. Deshalb spielt diese Grenzfläche bei Nanokompositen eine größere Rolle als bei anderen Kompositen. Das ist bei Polymer-CNT-Kompositen besonders wichtig, da Polymere aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Polymerketten an der Grenzfläche ein höheres Elastizitätsmodul besitzen [30]. In einigen Modellen werden auch lokale Spannungsfelder betrachtet, die dadurch entstehen, dass die Fasern in das Matrixmaterial eingebettet werden. Werden nun Nanofasern genutzt, so können diese Spannungsfelder äußerst inhomogen verteilt sein, so dass das Modell einer homogenen Verteilung von Spannung und Dehnung über das gesamte Nanokomposit nicht mehr zutreffend ist.

Bei Nanokompositen muss man außerdem beachten, dass die mechanischen Eigenschaften eines Materials stark variieren können, je nachdem ob sie nanoskopisch oder makroskopisch vorliegen. So können sich die Materialeigenschaften eines dünnen Films stark von den Eigenschaften desselben Materials, das als makroskopischer Festkörper vorliegt, unterscheiden [31]. Ein Beispiel dafür sind dünne Siliziumfilme, die im Gegensatz zu normalen Wafern, mechanisch flexibel sind [32]. Der Grund dafür ist die Verteilung der mechanischen Spannung bei der Biegung. Je dicker der gebogene Film ist, desto höher ist die mechanische Spannung an der Oberfläche des Films bei gleicher Durchbiegung. Daher erreichen dickere Filme die kritische Spannung, bei denen das Material reißt, schon bei einer geringeren Durchbiegung als dünne Filme.

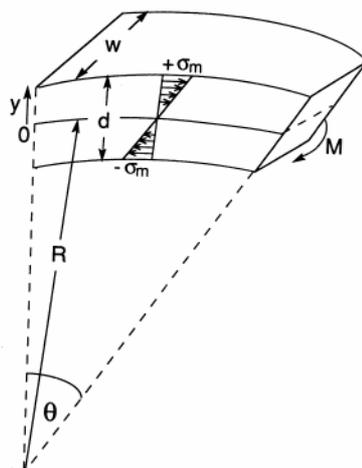


Abb. 2.9: Verteilung der mechanischen Spannung σ bei einem am Ende angelegten Moment M [33].

2.5.2. Perkolation

Das Hauptmerkmal der Perkolation ist die sprunghafte Änderung einer Eigenschaft eines Systems, die auf die Ausbildung von zusammenhängenden Gebieten zurückzuführen ist. Dabei findet erst einmal keine Einschränkung auf bestimmte Eigenschaften oder Systeme statt. Zur theoretischen Beschreibung der Systeme werden so genannte Cluster benutzt. Zunächst werden Elemente in ein Gitter beliebiger Größe und Dimensionalität eingefügt. Stauffer hat nun folgende Definition zur Perkolationstheorie gegeben: „Jeder Platz eines sehr großen Gitters ist mit einer Wahrscheinlichkeit p zufällig besetzt, unabhängig von seinem Nachbarn. Perkolationstheorie handelt von den Clustern die sich bilden, d.h. von den Gruppierungen benachbarter Plätze.“ [34]. Ab einer kritischen Besetzungswahrscheinlichkeit p_c erhält man einen Cluster, der von einem bis zum anderen Ende des Gitters reicht. Es entsteht also ein durchgehendes Netz, sobald die Besetzungswahrscheinlichkeit $p \geq p_c$ ist. Die kritische Besetzungswahrscheinlichkeit wird auch als Perkulationsgrenze bezeichnet. In der Abb. 2.10 ist als Beispiel ein endliches 2-dimensionales Gitter angegeben, bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeit a) unterhalb bzw. b) oberhalb der kritischen Besetzungswahrscheinlichkeit liegt. Das durchgehende Netz aus Clustern, auch Perkulationspfad genannt, ist der Grund für die sprunghafte Änderung einer Eigenschaft eines Systems an der Perkulationsgrenze. Nimmt man beispielsweise eine elektrisch isolierende Matrix, die mit einer

Besetzungswahrscheinlichkeit nahe der Perkulationsgrenze mit elektrisch leitenden Clustern versetzt wird, so erhöht sich bei der Bildung eines vollständigen Perkulationspfades die Leitfähigkeit sprunghaft.

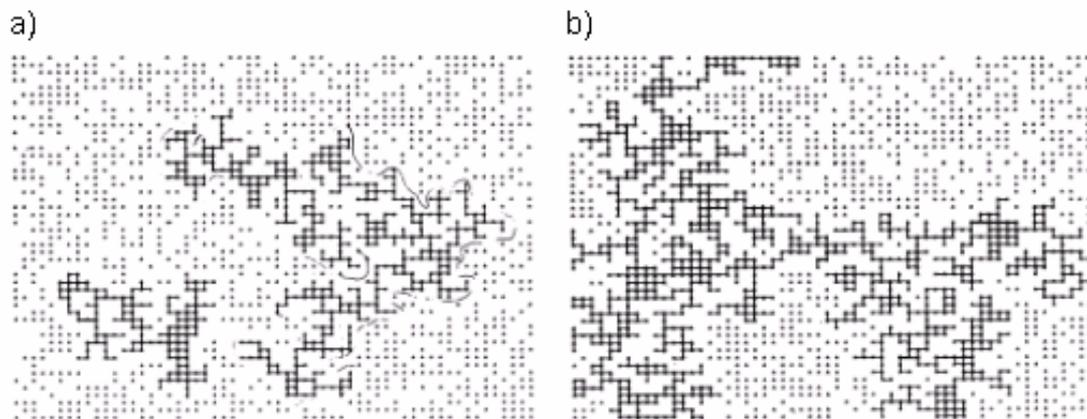


Abb. 2.10: Endliches, 2-dimensionales Gitter mit einer Besetzungswahrscheinlichkeit von a) unterhalb und b) oberhalb der Perkulationsgrenze p_c [34].

Die theoretische Perkulationsgrenze kann für verschiedene Systeme mit unterschiedlichen Dimensionen berechnet werden. In der Realität wechselwirkender Systeme kann es vorkommen, dass es auch in Systemen unterhalb p_c Perkulationspfade gibt oder dass sich oberhalb von p_c einzelne, nicht perkolierte Cluster bilden.

Dabei sind die realen Perkulationsgrenzen abhängig von der Wechselwirkung zwischen einzelnen Clustern oder von Clustern mit der Matrix. Ein weiterer Aspekt ist die inhomogene Verteilung der Besetzungswahrscheinlichkeit in vielen Systemen. Außerdem hängt die Perkulationsgrenze auch noch vom Aspektverhältnis ab [35]. So kann durch eine Erhöhung des Aspektverhältnisses die kritische Besetzungswahrscheinlichkeit p_c stark vermindert werden [36].

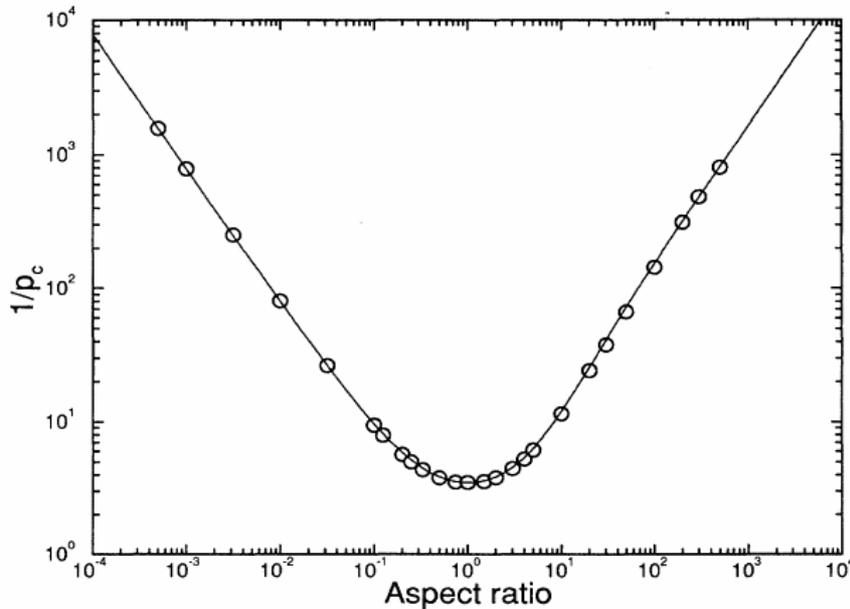


Abb. 2.11: Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Perkolationsgrenze p_c [36].

2.5.3. Dispersion

Ein Komposit ist absolut dispergiert, wenn in einer Suspension sämtliche primären Partikel voneinander getrennt sind. Unter einem primären Partikel versteht man die kleinste identifizierbare Klasse von Partikeln. Ein praktisches Beispiel hierfür sind einzelne Kohlenstoff-Nanoröhren. Beinhaltet eine solche Suspension nur Partikel gleicher Größe, so handelt es sich um eine monodisperse Suspension. bei polydispersen Suspensionen liegen Partikel in verschiedenen Größen vor, wie z.B. bei den MWCNTs als primäre Partikel in einem Matrixmaterial.

Häufig jedoch tendieren diese primären Partikel zur Agglomeration, um so die Grenzfläche zwischen sich und dem Matrixmaterial zu minimieren. Aus diesem Grund sind Dispersionen thermodynamisch instabil, sodass in einer endlichen Zeit eine Agglomeration stattfindet. Einige Systeme sind jedoch metastabil, sodass die Dispersion zumindest über einen langen Zeitraum erhalten bleibt. Nach Zugabe einer Aktivierungsenergie, z. B. in Form von Wärme kann es bei diesen Systemen zu einer Agglomeration kommen. Der Begriff der Dispersion darf nicht mit Homogenität gleichgesetzt werden, da es in einem absolut dispergierten System dennoch einen Konzentrationsgradienten geben kann, sodass es sich nicht um ein homogenes System handelt.

Um eine Dispersion zu erhalten, müssen die einzelnen, primären Teilchen getrennt werden. Da sie damit aber in einen energetisch ungünstigeren Zustand gebracht werden, kann die Trennung nur durch den Eintrag von Energie in die primären Partikel erreicht werden.

2.6. Elektrische Leitfähigkeitsmechanismen

Im Bereich der elektrischen Leitfähigkeit werden die Materialien in drei Kategorien unterteilt: metallisch leitend, halbleitend und isolierend. Über die metallische Leitfähigkeit (Kapitel 2.3) und Halbleiter (Kapitel 2.2.2) wurde bereits geschrieben. Bei Isolatoren handelt es sich um Materialien mit sehr großem elektrischen Widerstand. Auch hier, wie bei den Halbleitern, gibt es zunächst keine Elektronen im Leitungsband. Die Bandlücke ist bei den Isolatoren größer als bei den Halbleitern ($E_g > 3 \text{ eV}$). Die elektrische Leitfähigkeit nimmt bei den Isolatoren auch mit steigenden Temperaturen zu, da auch hier einige Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Es gilt dabei wie für die Halbleiter die Formel 2.1.

2.6.1. Tunnelprozesse in Nano-Kompositen

Bei Nano-Kompositen haben Tunnelprozesse einen großen Einfluss auf den elektrischen Widerstand. Betrachtet man beispielsweise Kohlenstoffnanoröhren in einer isolierenden Matrix, ist nicht nur die Leitfähigkeit der CNTs maßgeblich für den spezifischen Widerstand des Komposites. Vielmehr verhält es sich so, dass der Widerstand zwischen den einzelnen Nanoröhren den dominierenden Anteil für den Gesamtwiderstand bildet. Da der Abstand im Bereich weniger Nanometer liegt, treten hier Tunnelprozesse auf.

Bei einem Tunnelprozess überwindet ein Elektron eine Energiebarriere, obwohl diese höher ist als die kinetische Energie des Elektrons selbst. Durch diverse Arbeiten an ähnlichen Systemen [37] wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit von der Leitfähigkeit ungeordneter Nanokomposite am besten durch ein Modell eines Fluktuation induzierten Tunnelns (FIT) beschrieben wird. Dabei findet durch die Thermik eine Fluktuation der Spannung an der Grenzschicht statt. Dies führt wiederum zu einer starken Fluktuation des lokalen elektrischen Feldes.

Die Leitfähigkeit kann dann mithilfe der Tunnelkonstanten χ beschrieben werden.

$$\chi = \sqrt{\frac{2m_e V_0}{\hbar^2}}$$

Formel 2.4: Tunnelkonstante χ in Abhängigkeit von der Masse des Elektrons m_e und der Höhe der Potentialbarriere V_0 .

Für die Leitfähigkeit ergibt sich dann die folgende Temperaturabhängigkeit.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-T_1}{T+T_0}\right) \text{ mit } T_1 = \frac{\omega A \epsilon_0^2}{8\pi k_B}, T_0 = \frac{A \epsilon_0^2}{4\pi^2 \chi k_B}, \epsilon_0 = \frac{4V_0}{e\omega}$$

Formel 2.5: Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ von der Temperatur T , Kontaktfläche A , Länge der Potentialbarriere ω , Höhe der Potentialbarriere V_0 , Tunnelkonstante χ [37].

2.7. Wachstumsarten von Dünnschichten

Man unterscheidet zwischen drei verschiedenen Möglichkeiten, wie ein dünner Film auf einem Substrat wachsen kann. Diese drei Wachstumsarten sind in der folgenden Abbildung (Abb. 2.12) erläutert.

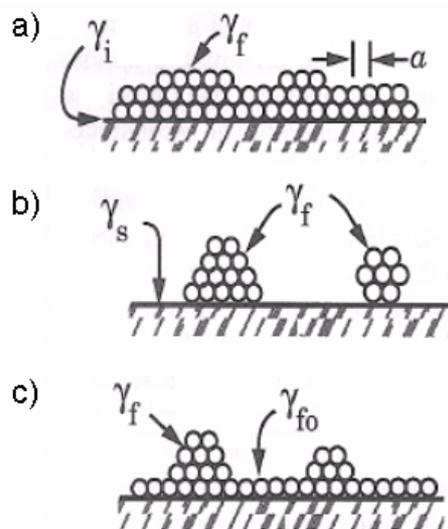


Abb. 2.12: Darstellung der drei unterschiedlichen Wachstumsarten:

- a) Frank-Van der Merve (schichtweise)
- b) Volmer-Weber (Inselbildung)
- c) Stranski-Krastanov [38].

Ein System strebt eine Minimierung der gesamten Oberflächenenergie an. Daher ist das Verhältnis der Energie der freien Substratoberfläche γ_s , der freien Filmoberfläche γ_f und der Grenzfläche zwischen Film und Substrat γ_i entscheidend für die Wachstumsart. Für die verschiedenen Wachstumsarten ergeben sich dann folgende Bedingungen:

a) Frank-Van der Merwe: $\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s$

b) Volmer-Weber: $\gamma_f + \gamma_i > \gamma_s$

c) Stranski-Krastanov: Beim Auftreten dieser Wachstumsart sind nicht nur die Oberflächenenergien sondern auch mechanische Spannungen entscheidend.

3. Grundlagen zu den verwendeten Methoden der Filmherstellung

3.1. Slip-Casting

Beim so genannten Slip-Casting wird das Substrat zwischen zwei Abstandhaltern platziert. Nun wird das zu verteilende Material, aus dem der Film später bestehen soll, in ausreichender Menge an einem Ende des Substrates positioniert. Dies geschieht, nachdem das Material gelöst wurde, bzw. bei der Verwendung von Epoxydharz-Systemen nach der Vermischung der Komponenten, jedoch vor dem Härtingsprozess. Nun wird an diesem Ende eine Platte mit einer geraden Kante auf beide Abstandhalter aufgesetzt und mit gleichmäßiger Geschwindigkeit bis zum gegenüberliegenden Ende des Substrates gezogen. Dadurch entsteht ein gleichmäßiger Film auf dem Substrat und es muss nur noch der Aushärtungsprozess durchgeführt werden. Die Schichtdicke des fertigen Films wird durch die Höhe der Abstandhalter eingestellt, wobei bei gelösten Stoffen beachtet werden muss, dass durch das Entfernen des Lösungsmittels sich die Schichtdicke verringert. Bei der Verwendung von Epoxydharzen ist dies nicht der Fall, da sich dort keine Komponente während des Aushärtungsprozesses verflüchtigt.

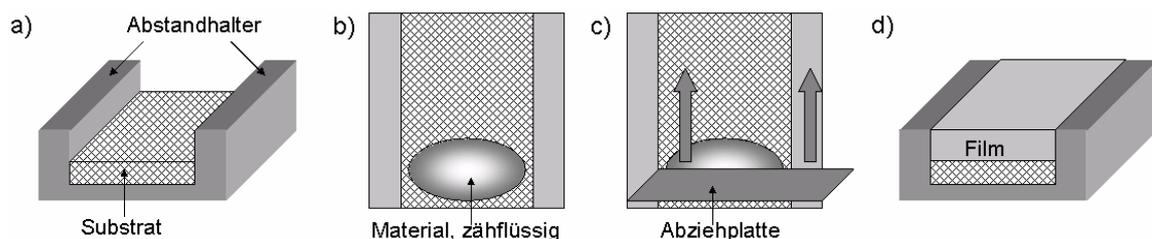


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Slip Casting Prozesses von der Positionierung des Substrats (a) über das Auftragen des Materials (b) und das Abziehen (c) bis zum noch nicht ausgehärteten Film (d).

3.2. Sputterdeposition

Der Sputterprozess, auch Kathodenerstäubung genannt, ist eine weit verbreitete Methode zur Beschichtung von Substraten. Die Sputterdeposition gehört zu den PVD-Verfahren (physical vapour deposition = physikalische Gasphasenabscheidung). Bei den PVD-Verfahren werden Atome, Moleküle oder kleine

Atomgruppen durch Zuführung von kinetischer oder thermischer Energie aus dem Ausgangsmaterial herausgelöst. Als Sputtern wird der Mechanismus bezeichnet, bei dem hochenergetische Teilchen auf eine Oberfläche, auch Target genannt, treffen und dort entweder direkt oder über Kollisionskaskaden Atome herausschlagen. Der Prozess der Sputterbeschichtung besteht im Allgemeinen aus vier Schritten:

1. Erzeugen der Ionen und Beschleunigung dieser in Richtung des Targets
2. Herausschlagen der Atome aus dem Targetmaterial
3. Materialtransport durch das Vakuum zum Substrat
4. Kondensation und Dünnschichtbildung auf dem Substrat

Man unterscheidet bei den Sputterverfahren zwischen dem DC-Sputtern und dem RF-Sputtern.

Beim DC-Sputtern wird über dem Target ein Plasma gezündet, in dem sich Ionen und freie Elektronen befinden. Diese entstehen durch Kollisionen von Atomen und bereits vorhandenen Ionen und Elektronen, die durch das Anlegen eines elektrischen Feldes beschleunigt werden. Da die Elektronen eine viel geringere Masse haben als die Ionen, bewegen sie sich entsprechend schneller. Dadurch werden sämtliche Oberflächen in der Kammer, also auch Kathode und Anode, negativ aufgeladen. Infolgedessen ergibt sich der Potentialverlauf, der in Abb. 3.2 abgebildet ist.

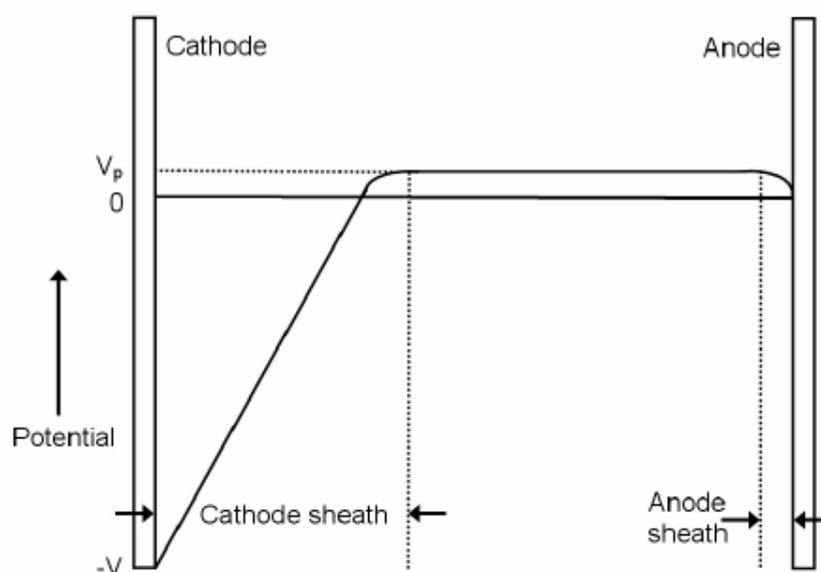


Abb. 3.2: Potentialverlauf zwischen den Elektroden in einem DC-Magnetron [33].

Dabei hängt die Größe des Bereichs, in dem das Potential vom Plasma abfällt (engl. cathode sheath bzw. anode sheath), von der Temperatur und der Elektronendichte innerhalb des Plasmas ab. Sie liegt in der Regel bei circa 100 μm . Man bezeichnet diesen Prozess als DC-Sputtern, da das elektrische Feld durch eine Gleichspannung erzeugt wird. Zu beachten ist dabei, dass das Target auch als Kathode verwendet wird. Deshalb muss das Target aus einem elektrisch leitfähigen Material bestehen. Daher eignet sich das DC-Sputtern zwar sehr gut zur Deposition von Metallen, aber für die Herstellung von Keramikfilmen oder Schichten aus anderen nicht leitenden Materialien ist es nicht nutzbar.

Zur Herstellung dünner Schichten aus einer Keramik oder einem anderen nicht leitenden Material wird das sogenannte RF-Sputtern genutzt. Bei dieser Technik wird eine Wechselspannung zwischen Target und Substrat angelegt. Die Frequenz dieser Wechselspannung liegt im Bereich der Radiofrequenzen, sodass die Elektronen der Änderung des durch diese angelegte Spannung erzeugten elektrischen Feldes folgen können, die Ionen aufgrund ihrer sehr viel größeren Masse jedoch nicht. Durch die Trennung der Ladungsträger und die zusätzliche Bewegung der Elektronen, findet eine weitere Ionisierung des Plasmas statt. Außerdem wird das Target durch die Elektronen negativ aufgeladen, da es nicht geerdet ist. Durch diese negative Aufladung werden die positiv geladenen Ionen zum Target hin beschleunigt.

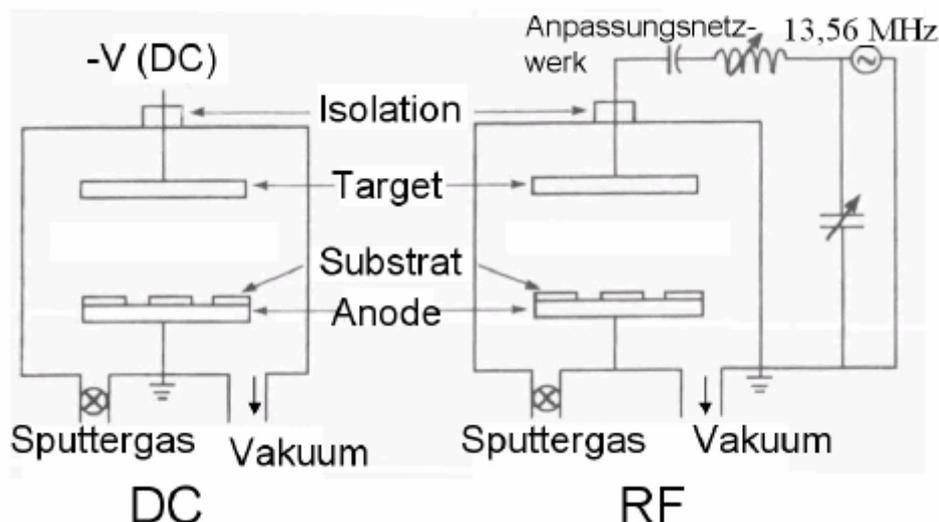


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau eines DC- und eines RF-Sputtersystems im Vergleich [33].

Um die Effektivität des Sputterprozesses noch zu steigern, kann über dem Target senkrecht zum elektrischen Feld noch ein Magnetfeld angelegt werden.

Dadurch werden die Elektronen, die von der Kathode emittiert werden, über eine Kreisbahn zurück auf das Target transportiert. Durch diesen zusätzlichen Umlauf findet eine erhöhte Ionisierung des Plasmas statt. Im Allgemeinen wird das Magnetfeld so ausgerichtet, dass sich auf dem Target ein kreisförmiger Ring befindet, an dem die Erosion besonders stark ist (siehe Abb. 3.4), um eine maximale Erhöhung der Depositionsrates zu erreichen. Diese Methode wird Magnetron-Sputtern genannt.

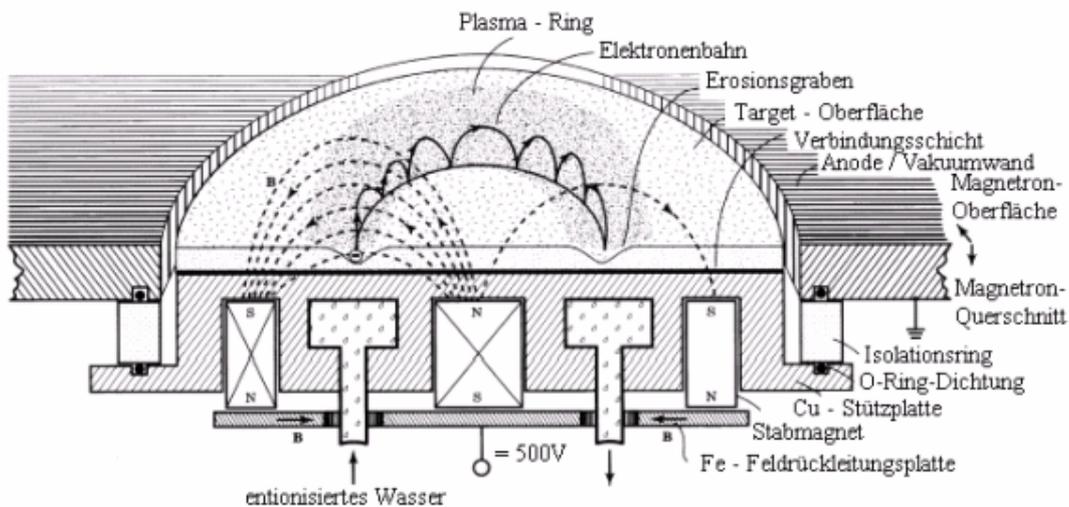


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau eines Planar-Magnetron, der Elektronen-Orbit-Radius ist zur Verdeutlichung viel größer dargestellt als er in der Realität ist [38].

Ein wichtiger Parameter ist der Druck innerhalb der Vakuumkammer während des Sputterprozesses. Einerseits darf dieser nicht zu niedrig sein, um zu gewährleisten, dass das Plasma gezündet werden kann, andererseits wird mit zunehmendem Kammerdruck die mittlere freie Weglänge kleiner. Bei der Sputterdeposition wird ein Kammerdruck im Bereich von 10^{-2} bis 10^{-4} mbar gewählt, um zu gewährleisten, dass die mittlere freie Weglänge in der gleichen Größenordnung liegt wie der Abstand zwischen Target und Substrat und dass das Plasma gezündet werden kann und während des Prozesses stabil ist.

Die kinetische Energie der gesputterten Teilchen ist im Vergleich zu der kinetischen Energie thermisch verdampfter Moleküle (siehe Kap. 3.3) deutlich größer. Da sich die Partikel, nachdem sie durch die Ionen aus dem Target herausgeschlagen wurden, in beliebiger Richtung bewegen, können mit dieser Methode große Flächen mit relativ konstanter Filmdicke beschichtet werden. Die Schichtdicke kann zudem mithilfe einiger Prozessparameter sehr gut kontrolliert werden. Außerdem ist es auch möglich, Legierungen zu sputtern, wobei es leichter als bei anderen Verfahren

möglich ist, die Zusammensetzung der Schicht zu kontrollieren. In der Regel können mit einem Target sehr viele Schichten erzeugt werden, bevor es ausgetauscht werden muss. Durch diese Eigenschaften ist die Sputterdeposition eine auch in der Industrie weit verbreitete Methode zur Herstellung dünner Schichten [39].

3.3. Thermisches Verdampfen

Ein weiteres PVD-Verfahren zur Herstellung dünner Schichten ist das thermische Verdampfen. Dabei wird das Material in einem Tiegel soweit erhitzt bis einzelne Atome des Materials in die Gasphase überführt und in Richtung des Substrats beschleunigt werden. Nach dem Transport zum Substrat, kondensieren die Atome an der Oberfläche. Um die mittlere freie Weglänge der Atome zu erhöhen, wird der Prozess im Vakuum durchgeführt. Bei einem Druck im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-10} mbar, bei dem in der Regel dieser Prozess durchgeführt wird, beträgt die mittlere freie Weglänge ein Vielfaches des Abstandes zwischen Tiegel und Substrat. Dadurch gelangen die Atome trotz ihrer relativ geringen kinetischen Energie zum Substrat. Außerdem wird durch eine Verminderung des Druckes die zum Verdampfen einzelner Atome benötigte Temperatur herabgesenkt. Im Gegensatz zum Sputterprozess findet beim thermischen Verdampfen die Bewegung der Atome gerichtet statt.

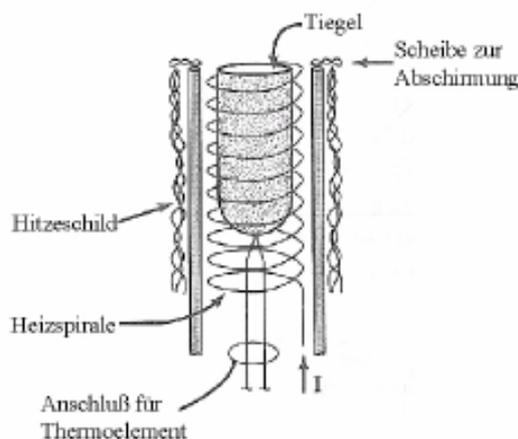


Abb. 3.5: Aufbau eines Verdampfers [38].

Beim thermischen Verdampfen von Zink müssen einige besondere Eigenschaften dieses Metalls beachtet werden. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, wird Kupferoxid durch Zink unter starker Wärmeentwicklung reduziert. Daher muss bei

einer Vakuumabscheidung von Zink auf die Verwendung von Kupferdichtungen verzichtet werden, da die natürliche Kupferoxidschicht an der Oberfläche der Dichtung mit dem Zink exotherm reagieren würde: $\text{Zn} + \text{CuO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{Cu}$.

Ein weiteres Problem bei der Vakuumdeposition ist der sehr hohe Dampfdruck des Zinks (192,2 Pa bei 692,2 K). Bei der Durchführung des Verdampfungsprozesses kondensiert das Zink nicht nur am Substrat sondern auch an der Oberfläche der Vakuumkammer. Durch den hohen Dampfdruck des Zinks ist es anschließend nicht mehr möglich, in der Kammer einen Druck im Bereich von 10^{-6} mbar zu erreichen. Daher wird es im Allgemeinen vermieden, Zink in eine Vakuumkammer einzubringen. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Zinkdepositionskammer aufgebaut.

4. Grundlagen zu den Methoden der Strukturierung der Oberflächen

4.1. Elektropolieren

Beim Elektropolieren handelt es sich um ein abtragendes Fertigungsverfahren. In einem Elektrolytbad wird eine Gleichspannung zwischen dem metallischen Werkstück, das gleichzeitig die Anode ist, und der Kathode angelegt. Dabei hängt die Zusammensetzung des Elektrolyts vom Material, aus dem das Werkstück besteht, ab. In Abb. 4.1 ist der typische Aufbau einer Anlage zum Elektropolieren dargestellt. In vielen Anlagen befindet sich zusätzlich noch ein Zu- und Abfluss für das Elektrolyt, um eine bessere Kontrolle über den Prozess zu gewährleisten

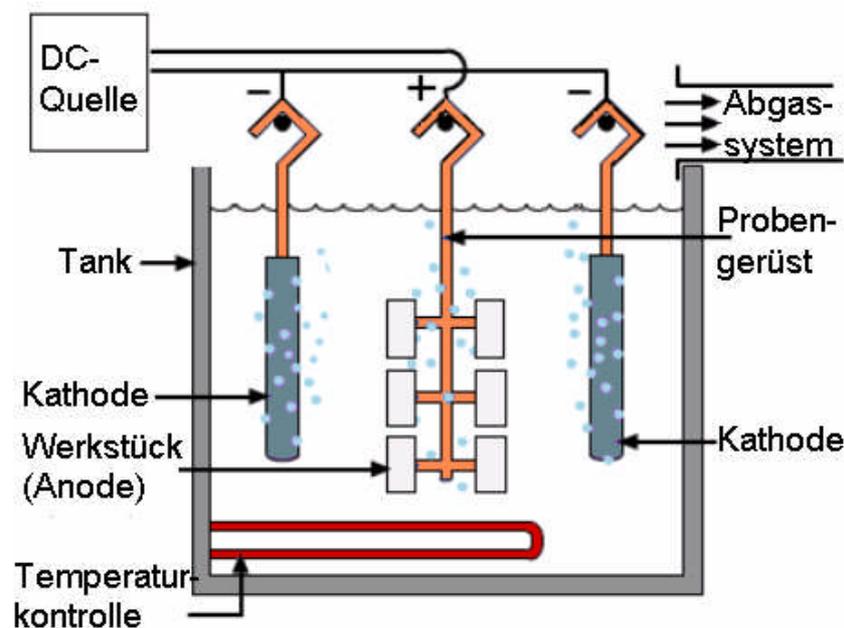


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau einer typischen Anlage zum Elektropolieren.

An der Anode wird das Metall in dem Elektrolyt gelöst und durch die angelegte Gleichspannung zur Kathode transportiert. Durch eine geeignete Wahl von Spannung, Fließrate des Elektrolyts, Zeit und Temperatur bildet sich eine Passivierungsschicht, durch die der Transport der Metall-Ionen behindert wird. Diese Passivierungsschicht ist bei den topographischen Tälern dicker als bei den Rauheitsspitzen (s. Abb. 4.2). Dies gilt für Rauigkeiten sowohl im Mikrometer- als auch im Nanometerbereich. Dadurch ist der Widerstand für die an den

Rauheitsspitzen entstandenen Metall-Ionen geringer, wodurch wiederum die Abtragung dort deutlich schneller stattfindet als bei den Tälern. Das Elektropolieren ist ein Prozess, der sich über die oben genannten Parameter sehr gut kontrollieren lässt und einen Materialabtrag von einigen Mikrometern bewirkt [40]. Deshalb eignet sich diese Methode sehr gut zur Glättung von Metalloberflächen.

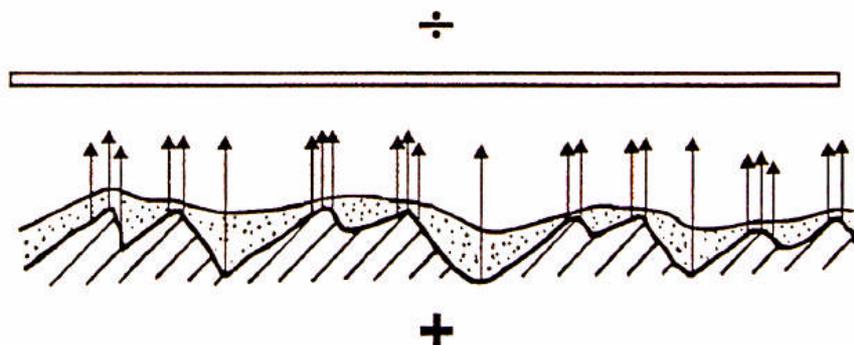


Abb. 4.2: *Abhängigkeit der Schichtdicke der Passivierungsschicht von den topographischen Gegebenheiten [41].*

4.2. Rissbildung und Rissausbreitung

Da während dieser Arbeit keine freistehenden Filme untersucht wurden, ist dieses Kapitel auf die Betrachtung von Filmen, die mit einem Substrat verbunden sind, beschränkt. Um herauszufinden, bei welcher Belastung ein Riss in einem Film entsteht, betrachtet man die elastische Energie, die in einem Film mit einer bestimmten Oberfläche und der Dicke δ gespeichert ist [42]. Diese elastische Energie U , lässt sich durch die folgende Formel ausdrücken:

$$U = S^2 \cdot \frac{\delta(1-\nu)}{E}$$

Formel 4.1: *Elastische Energie U , die in einem Film mit einem Elastizitätsmodul E , der Poissonzahl ν und der Schichtdicke δ bei einer mechanischen Spannung S gespeichert ist [43].*

In der folgenden Herleitung wird die Poissonzahl vernachlässigt, da sie keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hat. Reißt ein Film, so entstehen, wie in Abb. 4.3 dargestellt, zwei neue Oberflächen mit der Oberflächenenergie γ . Risse, die senkrecht zur Filmoberfläche entstehen und nicht in das Substrat eindringen, werden auch Griffith-Risse genannt [44]. Bei dieser Art von Rissen kann man die kritische

Bruchspannung S_c folgendermaßen in Abhängigkeit zur vertikalen Risslänge h darstellen:

$$a) S_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{h}}$$

$$b) \frac{S_c^2 E}{h} = 2\gamma$$

Formel 4.2: a) Kritische Bruchspannung S_c in Abhängigkeit zur vertikalen Risslänge h
 b) Umgestellt zur Gesamtenergie 2γ der neu entstandenen Oberflächen [44].

Aus Abb. 4.3 wird klar, dass man hier die vertikale Risslänge h mit der Schichtdicke δ gleichsetzen kann.

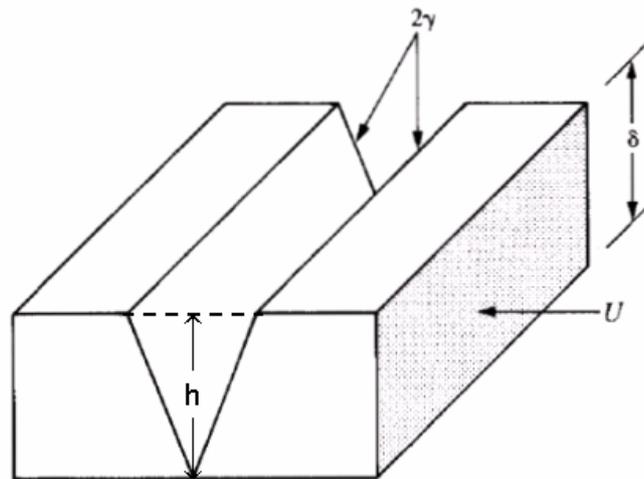


Abb. 4.3: Schematische Darstellung eines so genannten Griffith-Risses [42].

Da ein Film reißt, wenn die elastische Energie U größer ist als die Gesamtenergie der neu entstehenden Oberflächen, ergibt sich für die kritische elastische Energie U_c , ab der ein Film reißt:

$$U_c = \frac{S^2 \delta}{E}$$

Formel 4.3: Kritische in einem Film gespeicherte, elastische Energie U_c [42].

Betrachtet man nun die vorliegende mechanische Spannung S als konstant, kann man eine kritische Schichtdicke δ_c definieren, ab der ein Film bei einer mechanischen Spannung reißt. Daraus wird deutlich, dass die Schichtdicke eines Films ein maßgeblicher Parameter für die Rissbildung ist.

$$\delta_c = \frac{2E\gamma}{S^2}$$

Formel 4.4: kritische Schichtdicke δ_c , ab der ein Film bei konstanter mechanischer Spannung reißt [42].

Für die laterale Ausbreitung eines Risses ist die Änderung der gesamten inneren Energie ΔU entscheidend. Diese setzt sich zusammen aus der Vergrößerung der Oberflächenenergie ΔU_S durch das Entstehen von neuen Oberflächen und der Verminderung der elastischen Energie im Film ΔU_E durch Relaxation in der Umgebung des wachsenden Risses. Die Oberflächenenergie ergibt sich aus dem Produkt der spezifischen Oberflächenenergie $\tilde{\gamma}$ mit der neu entstandenen Fläche. Für die Verminderung der elastischen Energie unter einer Zugspannung, wie in Abb. 4.4 dargestellt, ergibt sich:

$$\Delta U_E = -\psi^2 \frac{S_F^2}{E} c \delta^2$$

Formel 4.5: Verminderung der elastischen Energie im Film bei einem Risswachstum unter einer Zugspannung S_F , der Risslänge c und dem geometrischen Faktor ψ [45].

Durch den geometrischen Faktor ψ wird die exakte Geometrie des von dem Riss beeinflussten Volumens berücksichtigt. Der Faktor $\frac{S_F^2}{E}$ ist die charakteristische elastische Energiedichte. Durch die Anbindung an das Substrat wird die elastische Verformung durch das Risswachstum lateral eingeschränkt. Der maximale Abstand zum Riss liegt dabei im Bereich der Filmdicke.

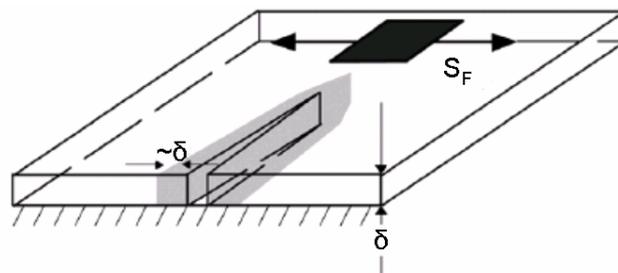


Abb. 4.4: Schematische Darstellung eines mit einem Substrat verbundenen Films mit einer Rissbildung unter einer eindimensionalen Zugspannung. Grau unterlegt ist das Volumen, das durch den Riss relaxiert [45].

Daraus ergibt sich, dass das Volumen, in der die Relaxation stattfindet, sich proportional zu $c\delta^2$ verhält. Daraus resultiert für die Änderung der gesamten inneren Energie während der Rissausbreitung die folgende Formel:

$$\Delta U = 2\tilde{\gamma}c\delta - \psi^2 \frac{S_F^2}{E} c\delta^2$$

Formel 4.6: Änderung der inneren Energie durch die Rissausbreitung bei einem an ein Substrat gebundenen Film [45].

Trägt man nun in einem Graphen die Änderung der inneren Energie ΔU gegen die Risslänge c auf (siehe Abb. 4.5), wird deutlich, dass sich der Riss ab einer bestimmten Länge immer weiter lateral ausbreitet. Das Wachstum eines so entstandenen "channel cracks" wird bei einem homogenen Film erst beendet, wenn dieser entweder auf einen anderen Riss oder eine Kante des Films trifft.

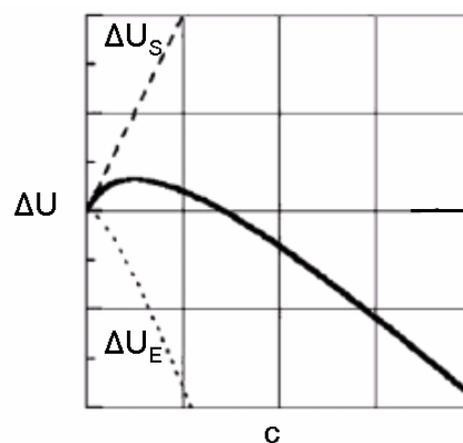


Abb. 4.5: Änderung der inneren Energie ΔU , der Oberflächenenergie ΔU_S und der elastischen Energie ΔU_E gegen die laterale Risslänge c [45].

In den meisten Fällen entstehen in den Filmen unter Einwirkung von mechanischen Spannungen viele Einrisse, so dass ein Rissnetzwerk entsteht. Auch in der Natur sind solche Rissnetzwerke, beispielsweise beim Eintrocknen von Schlamm, zu finden.

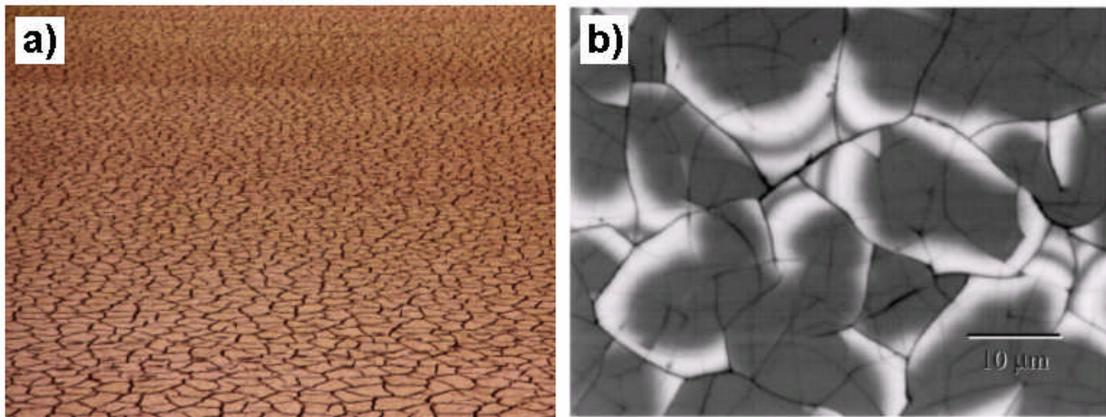


Abb. 4.6: Rissnetzwerke: a) natürlich, makroskopisch (eingetrockneter Schlamm) b) durch Zugspannung entstandene "channel cracks" in einem Siliziumnitrid auf einem Siliziumsubstrat [46].

Aus Abb. 4.4 wird deutlich, dass bei einer eindimensionalen Zugspannung bei einem homogenen Film das Risswachstum senkrecht zu der Spannung stattfindet. Daraus wird ersichtlich, dass durch eine geeignete Kontrolle der mechanischen Spannung die Ausrichtung des Risswachstums bestimmt werden kann. Eine weitere Möglichkeit, die Ausbreitung der Risse zu steuern, liegt in der Strukturierung des Films. Dabei werden lokal Sollbruchstellen in den Film eingefügt, sodass der Film an diesen Stellen reißt und so eine Ausrichtung der Risse erreicht wird.

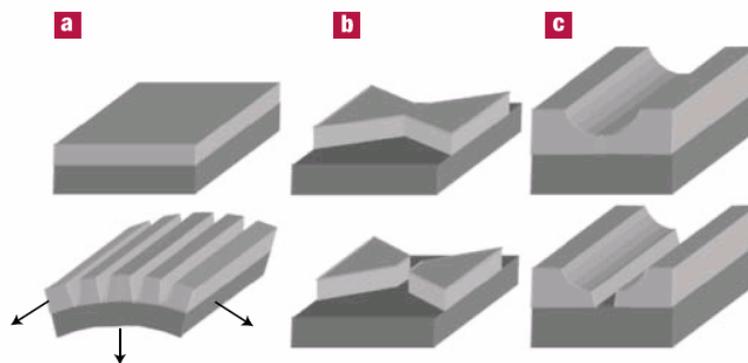


Abb. 4.7: Methoden zur Ausrichtung von Rissen:
a) parallele Risse durch Anlegen einer einachsigen Spannung
b) und c) Einbringen von Sollbruchstelle durch Strukturierung des Films [47].

Ist die Haftung zwischen Film und Substrat nicht perfekt, kann es während des Bruches im Film zu einer Delamination des Filmes vom Substrat kommen. Das heißt, der Film löst sich vom Substrat.

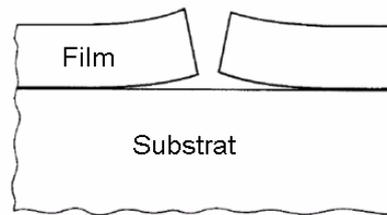


Abb. 4.8: Schematische Darstellung eines Risses mit Delamination [42].

Dieses Phänomen kann mit Hilfe des Barenblatt-Modells beschrieben werden [42]. Um den Film bei einer Rissbildung vom Substrat zu lösen, wird eine Energie U_K benötigt.

$$U_K = \frac{K^2(1-\nu)}{\pi E}$$

Formel 4.7: Energie U_K , die bei einer Rissbildung zur Delamination benötigt wird [48].

Ein maßgeblicher Parameter bei der Delamination ist das Haftungsmodul K . Es kann in diesem Fall näherungsweise definiert werden:

$$K^2 = \frac{\pi E \gamma_d}{(1-\nu^2)}$$

Formel 4.8: Näherungsformel für das Haftungsmodul K [48].

Dabei berechnet sich die Änderung der Oberflächenenergie während der Delamination γ_d folgendermaßen aus der Oberflächenenergie des Filmes γ_f , des Substrats γ_s und der Grenzfläche zwischen Film und Substrat γ_i :

$$\gamma_d = \gamma_f + \gamma_s - \gamma_i$$

Formel 4.9: Änderung der Oberflächenenergie während der Delamination [42].

Es ist nun davon auszugehen, dass eine Delamination stattfindet, wenn die im Film gespeicherte elastische Energie U die zur Delamination benötigte Energie U_K erreicht. Durch Einsetzen von Formel 4.1 und Formel 4.8 in die Formel 4.7 erhält man bei erneutem Vernachlässigen der Poissonzahl eine ähnliche Formel für die kritische mechanische Spannung bzw. für die kritische Filmdicke, die zur Delamination benötigt wird.

$$a) S_{cd} = \sqrt{\frac{E\gamma_d}{\delta}}$$

$$b) \delta_{cd} = \frac{E\gamma_d}{S^2}$$

Formel 4.10: kritische Parameter zur Delamination:

a) kritische mechanische Spannung S_{cd} bei konstanter Schichtdicke

b) kritische Schichtdicke δ_{cd} bei konstanter mechanischer Spannung [48].

Im Vergleich zur Bildung eines so genannten Griffith-Risses ist bei der Delamination nur eine Veränderung der Oberflächenenergie zu beachten. Dabei ist die Energie der Grenzfläche zwischen Substrat und Film entscheidend, die wiederum von der Güte der Haftung abhängt.

4.3. Ionenstrahlätzen

Beim Ionenstrahlätzen werden in einer Ionenkanone zunächst Ionen in einem Plasma erzeugt und anschließend durch ein elektrisches Feld in Richtung Probe beschleunigt. An der Probenoberfläche werden durch diese Ionen Atome oder kleine Cluster herausgeschlagen, wodurch ein Materialabtrag stattfindet. Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, wird dieser Prozess auch Sputtern genannt. Um Verwechslungen im weiteren Verlauf der Arbeit zu vermeiden, bleibt dieser Ausdruck hier der Methode zur Schichterzeugung vorbehalten.

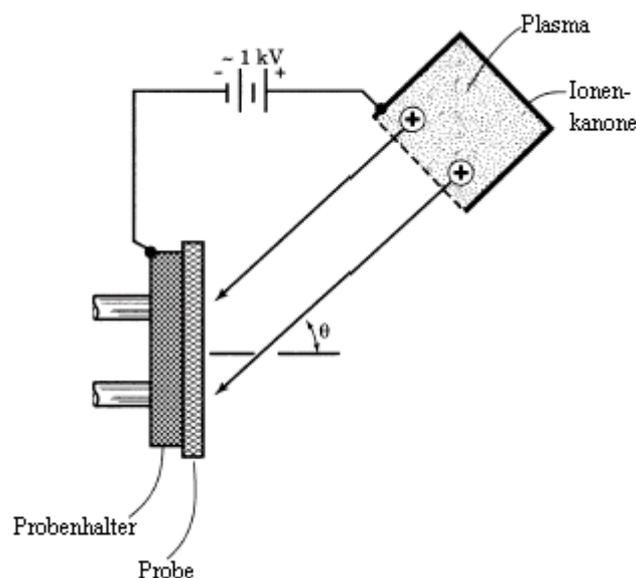


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des Ionenstrahlätzens [38].

Für die Abtragungsrate sind einige Parameter entscheidend. Beispielsweise kann durch eine erhöhte Ionendichte die Abtragungsrate erhöht werden. Auch die verwendete Beschleunigungsspannung und die Art der verwendeten Ionen haben einen Einfluss auf die Abtragungsrate. Aber auch das Material, das abgetragen werden soll, ist entscheidend für die Abtragungsrate. So haben beispielsweise Keramiken im Allgemeinen eine deutlich niedrigere Abtragungsrate als Metalle. Um Oberflächen zu strukturieren, werden häufig Masken eingesetzt. Diese Masken sind entweder sehr dick im Vergleich zur Höhe der erwünschten Strukturen, oder sie haben eine sehr niedrige Abtragungsrate beim Ionenstrahlätzen.

5. Verwendete Analysemethoden

5.1. Profilometer

Bei einem Profilometer wird mit einer Nadel, an deren Ende sich eine Diamantspitze befindet, mit einer bestimmten Kraft auf eine Probe gedrückt. Dann wird der Probenstisch mit der Probe relativ zur Nadel bewegt. Dabei kann entweder ein einfacher Linienscan durchgeführt oder aber auch eine ganze Fläche abgerastert werden. Durch die Topographie der Probe wird die Nadel, die direkt mit dem Kern einer Spule verbunden ist, vertikal bewegt. Durch die Bewegung des Spulenkerns ändert sich die Induktivität der Spule, was zu einer Änderung des elektrischen Signals führt. Das elektrische Signal wird nun wieder umgewandelt, und man erhält das Profil der Probe. Neben der Kraft, mit der man auf die Probe drückt, kann man auch die Geschwindigkeit, mit der die Nadel über die Probe fährt, einstellen. Für die Auflösung ist der Radius der Diamantspitze entscheidend. Dieser liegt beim Profilometer im Allgemeinen im Bereich einiger Mikrometer. In dieser Arbeit wurde das Profilometer "Dektak 8000" von Veeco zur Vermessung von Schichtdicken genutzt. Dabei wurde eine Diamantspitze mit einem Spitzenradius von 12,5 μm verwendet.

5.2. Rasterkraftmikroskop (engl.: *atomic force microscopy* = *AFM*)

Das Rasterkraftmikroskop gehört zu der Gruppe der Rastersondenmikroskope. Mittlerweile sind viele verschiedene Betriebsarten beim AFM etabliert. Bei einer Messung wird eine Blattfeder, an deren Ende sich eine Spitze befindet, mit einer Piezo-Rastereinheit über bzw. auf einer Probe bewegt. In Abb. 5.2 ist der Aufbau eines Rasterkraftmikroskops, das nach diesem Prinzip arbeitet, dargestellt. Alternativ kann die Piezo-Rastereinheit auch die Probe bewegen, wie es bei dem verwendeten Gerät, dem "Autoprobe cp" der Firma Park Scientific Instruments, der Fall ist. In der Regel bestehen Spitzen aus Silizium oder Siliziumnitrid. Aber auch andere Materialien wie Wolfram oder Platin/Iridium werden für AFM-Spitzen verwendet. Die Wechselwirkungskräfte zwischen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche, wie z.B. die anziehende van der Waals-Kraft oder die abstoßenden Coulombschen Kräfte, bewirken eine Verbiegung der Blattfeder (= Cantilever) aus ihrer Ausgangslage.

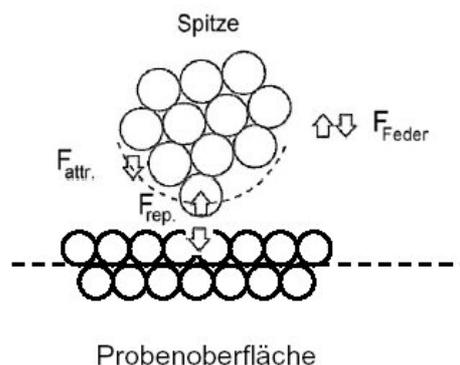


Abb. 5.1: Anziehende und abstoßende Kräfte zwischen einzelnen Atomen der AFM-Spitze und der Probenoberfläche [49].

Diese Verbiegung wird mithilfe eines Lasers detektiert. Dieser Laser wird vor der Annäherung der Spitze an die Probenoberfläche mithilfe von Spiegeln so justiert, dass er von der Rückseite des Cantilevers in das Zentrum einer segmentierten Photodiode reflektiert wird. Durch die Verbiegung der Blattfeder trifft der Laserstrahl nicht mehr in das Zentrum der Photodiode, wodurch ein Fehlersignal erzeugt wird. Bei dem einfachsten Modus, dem so genannten "contact mode", wird dieses Signal in einen Regelkreis geleitet, der den Piezokristall so steuert, dass die ursprüngliche Verbiegung des Cantilevers wieder hergestellt wird. Das bedeutet, dass die Kraft, die auf die Blattfeder wirkt, konstant gehalten wird (constant force).

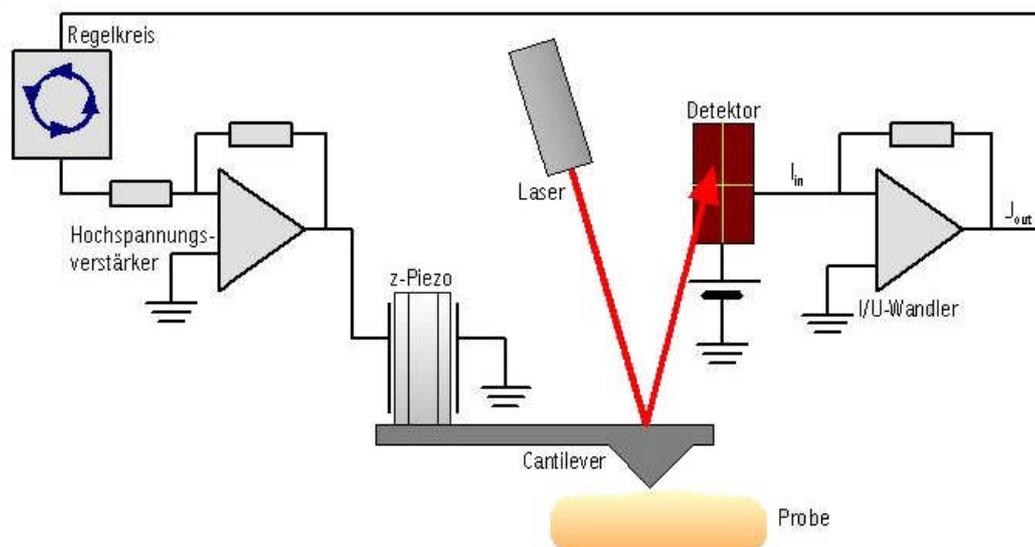


Abb. 5.2: Prinzipieller Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [50].

Wie groß die Kraft sein soll, die zwischen Spitze und Probenfläche wirkt, wird dabei vom Benutzer zuvor eingestellt. Üblicherweise liegt diese Kraft im Bereich von 10 bis 50 nN. Durch die sehr kleine Auflagefläche der Spitze ergibt sich daraus eine mechanische Spannung mehrerer Gigapascal. Bei mechanisch empfindlichen Proben kann es dadurch zu elastischen und plastischen Veränderungen der Probenoberfläche während einer Messung kommen.

Zur Untersuchung solcher Probenoberflächen eignet sich der sogenannte "non-contact mode". Bei dieser Betriebsart befindet sich die Spitze etwas oberhalb von ihrer Position im "contact mode". Dadurch überwiegen hier die anziehenden Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Spitze. Wie aus Abb. 5.3 ersichtlich, ist die Steigung der Kraft-Abstands-Kurve im Bereich des "contact modes" größer als beim "non-contact mode". Das bedeutet, dass für eine bestimmte Abstandsänderung die Änderung der auf die Blattfeder wirkenden Kraft geringer ist. Dadurch wiederum wird die Blattfeder weniger verbogen, was wiederum eine geringere Signalveränderung zur Folge hat. Dadurch wird das Auflösungs-vermögen des Rasterkraftmikroskops eingeschränkt. Aus diesem Grund versetzt man den Cantilever samt Spitze mithilfe eines Piezokristalls in Schwingungen mit einer Frequenz knapp oberhalb seiner Resonanzfrequenz.

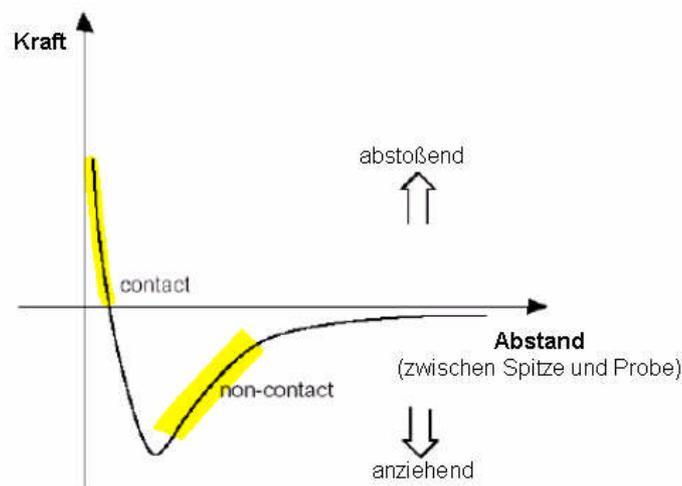


Abb. 5.3: Wechselwirkung zwischen Spitzenatomen und Probe in Abhängigkeit vom Abstand zwischen beiden, gelb unterlegt: die Bereiche in denen der "contact mode" bzw. "non-contact mode" durchgeführt werden [51].

Bereits durch eine geringe Änderung der auf die Blattfeder wirkenden Kraft verschiebt sich die Resonanzfrequenz, wodurch sich eine große Änderung der

Schwingungsamplitude ergibt, wie aus Abb. 5.4 deutlich wird. Dadurch erhöht sich das vertikale Auflösungsvermögen.

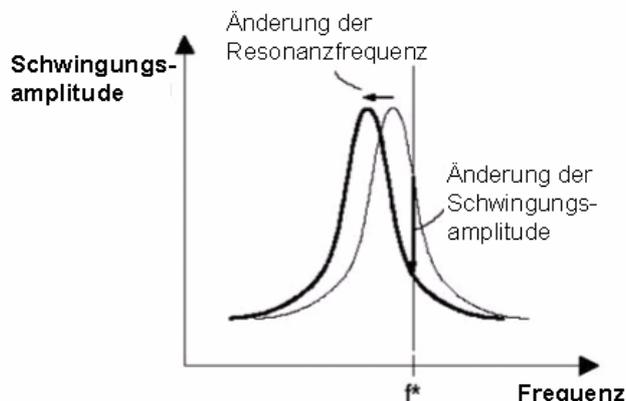


Abb. 5.4: Änderung der Schwingungsamplitude durch Änderung der Resonanzfrequenz im "non-contact mode" [51].

Durch die sehr geringe Kraft, die zwischen der Spitze und der Probe wirkt, ist es im "non-contact mode" möglich, auch sehr weiche Proben zu vermessen. So können beispielsweise die Oberflächen von Kontaktlinsen untersucht werden, um den Einfluss der Oberflächenstruktur auf das Benetzungsverhalten zu analysieren.

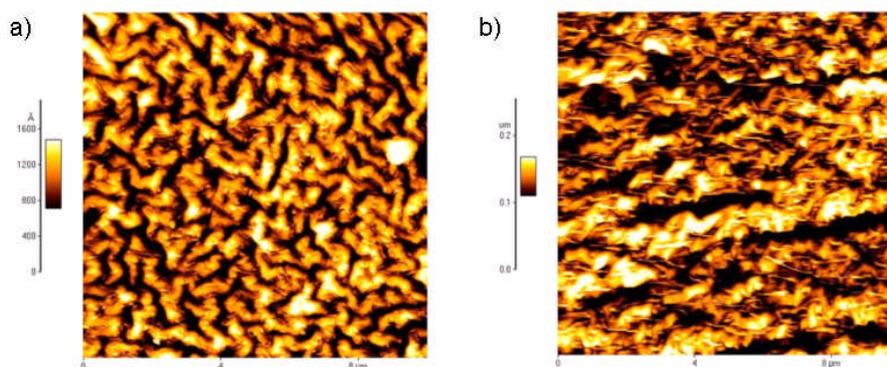


Abb. 5.5: AFM-Bilder von Oberflächenstrukturen von Kontaktlinsen im "non-contact mode" mit unterschiedlichen Kontaktwinkeln α , einer Kenngröße für das Benetzungsverhalten: a) $\alpha = 50^\circ$, b) $\alpha = 28^\circ$.

Auf die Beschreibung weiterer Betriebsarten des Rasterkraftmikroskops wird an dieser Stelle verzichtet, da es für sie in dieser Arbeit keine Verwendung gab.

Bei jeder Betriebsart muss beachtet werden, dass auch die Spitzengeometrie einen Einfluss auf das Messergebnis hat. Mathematisch betrachtet, ist die gemessene Oberflächenstruktur das Ergebnis einer Faltung der Spitzenfunktion mit der Probenfunktion. Auch wenn bei der Rasterkraftmikroskopie Spitzen mit einem

deutlich kleineren Radius, im Allgemeinen 10 bis 100 nm, als bei der Profilometrie (Vgl. Kap. 5.1) verwendet werden, stellt das AFM laterale Ausdehnungen von Erhebungen und Vertiefungen verzerrt dar. Erhebungen werden dabei lateral vergrößert, Vertiefungen verkleinert wiedergegeben.

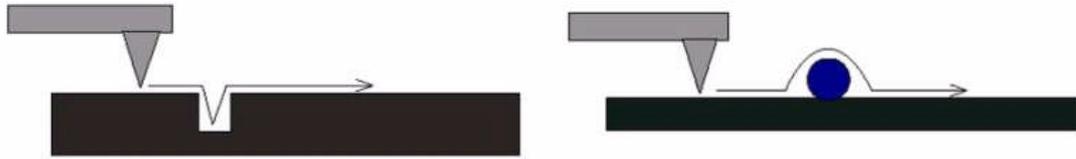


Abb. 5.6: Schematischer Vergleich der realen Oberflächenstruktur mit der vom AFM wiedergegebenen Struktur, die durch die Spitzengeometrie verfälscht wird.

5.3. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop ist ein sehr wirkungsvolles Instrument zur vergrößerten Abbildung von Oberflächen. Im Vergleich zum optischen Mikroskop besitzt das REM eine deutlich bessere maximale laterale Auflösung (3-6 nm gegenüber 200 nm beim optischen Mikroskop) und Tiefenschärfe (0,003-1 mm gegenüber 0,002-0,05 mm beim optischen Mikroskop). Vergleicht man das REM beispielsweise mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM), so zeichnet sich das Rasterelektronenmikroskop dadurch aus, dass die Probenpräparation deutlich einfacher ist. Grundsätzlich handelt es sich bei der Rasterelektronenmikroskopie um eine beinahe zerstörungsfreie Untersuchungsmethode.

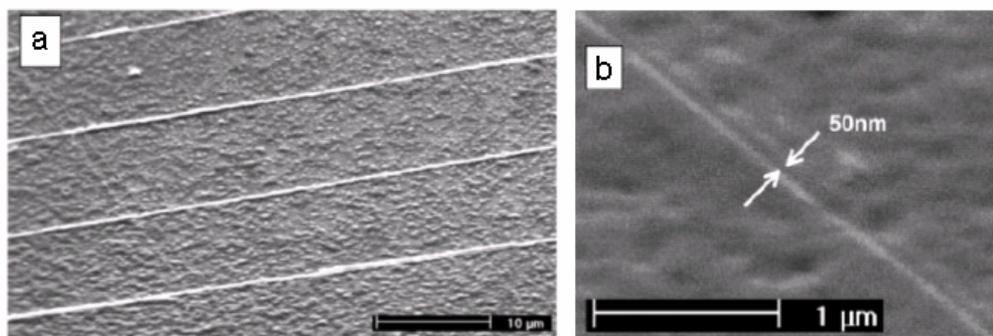


Abb. 5.7: REM-Bilder von Nanostrukturen:

- a) Parallele Au-Drähte auf einem Polymer-Substrat
- b) durch Ionenstrahlerätzen durch einen delaminierten Riss eines Kohlenstofffilms erzeugte Nanokanäle in einem Au-Film [52].

Diese Vorteile machen das REM zu einem vielseitigen Gerät, das sich beispielsweise zur Untersuchung von Schicht- und Oberflächenstrukturen (Vgl. Abb. 5.6) und Identifizierung von Materialfehlern auch im Bereich der Nanotechnologie eignet.

Bei der Elektronenmikroskopie wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Es gibt zwei Varianten bei der Elektronenerzeugung. Zum einen können die Elektronen durch eine Glühemission aus der Kathode herausgelöst werden, zum anderen kann dies durch das Anlegen eines genügend starken elektrischen Feld erreicht werden. Bei der erstgenannten Variante werden häufig Wolframkathoden oder Lanthanhexaboridkathoden (LaB_6) verwendet. Letztere haben den Vorteil, dass mit ihnen eine deutlich höhere Elektronendichte erreicht werden kann und die Streuung der Energie der emittierten Elektronen geringer ist als bei den kostengünstigeren Wolframkathoden. Außerdem ist der Durchmesser des so genannten "Crossovers", der zwischen Kathode und Anode erzeugt wird, bei der LaB_6 -Kathode kleiner. Durch diese Vorteile ist das Auflösungsvermögen von Rasterelektronenmikroskopen mit LaB_6 -Kathoden besser als mit Wolframkathoden. Bei einer Feldemissionskathode werden die Elektronen nur durch die angelegte Hochspannung aus dem Material der Kathode herausgelöst. Hierzu besteht die Kathode aus einer feinen, monokristallinen Nadelspitze. Da die Feldemissionsquelle ohne hohe Temperaturen auskommt, spricht man hier von einer kalten Kathode. Diese Elektronenquelle hat den Vorteil, dass ein sehr dünner Primärstrahl erzielt wird. Allerdings ist der Strahlstrom geringer als bei den Glühkathoden.

Nach der Beschleunigung der Elektronen durch ein elektrisches Feld zur Anode, bzw. durch die Anodenöffnung, wird der Elektronenstrahl mithilfe von elektromagnetischen Linsen gebündelt und auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch Aperturblenden wird der Elektronenstrahl begrenzt, und es werden zu stark gestreute Elektronen eingefangen.

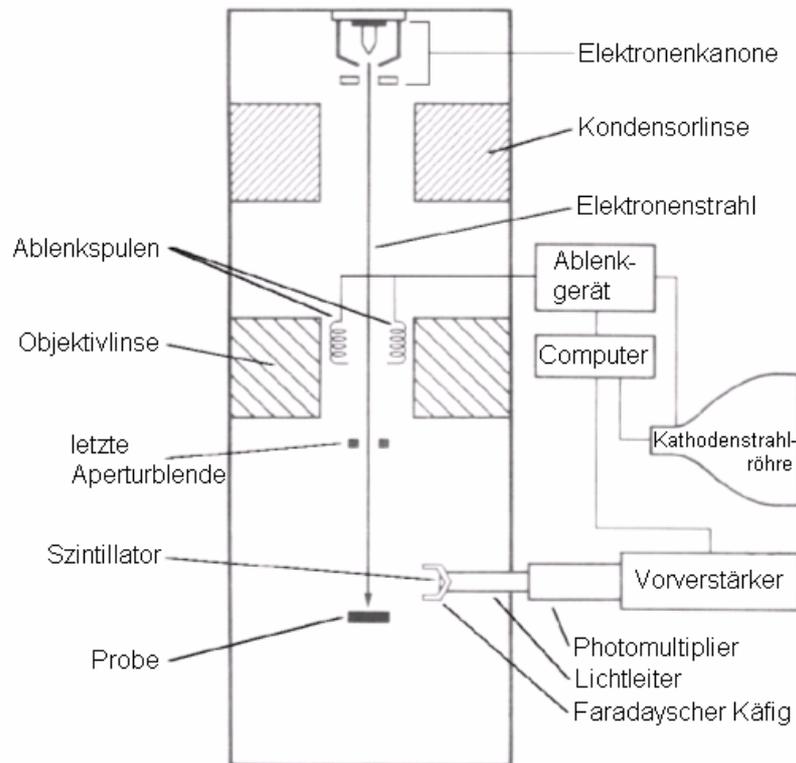


Abb. 5.8: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [53].

Bei Aufnahmen mit starker Vergrößerung muss der Astigmatismus beachtet und gegebenenfalls korrigiert werden. Dieser Fehler in der Linsensymmetrie bewirkt, dass sich der ansonsten kreisrunde Querschnitt des Elektronenstrahls verändert und oval wird. Dadurch wird das Bild verzerrt und die Auflösung verringert sich. Durch den sorgfältigen Einsatz von Stigmatorspulen kann dieser Fehler behoben werden.

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe, kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den Strahlelektronen und der Probe. Dabei entstehen neben rückgestreuten Elektronen auch diverse Arten von Sekundärelektronen (Vgl. Abb. 5.9).

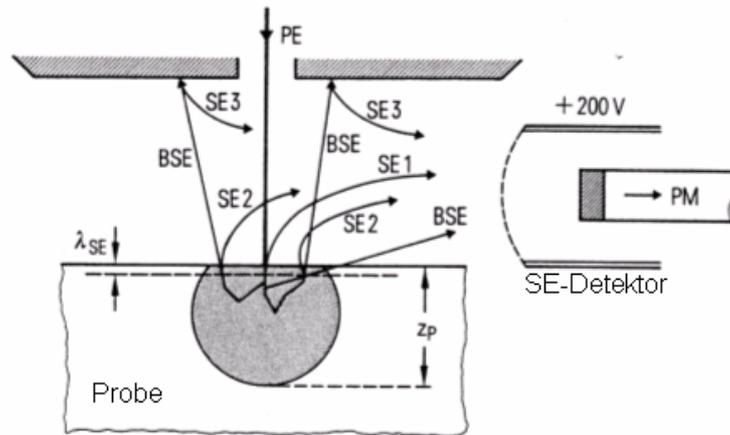


Abb. 5.9: Schematische Darstellung von der Herkunft der verschiedenen Arten von Sekundärelektronen [54].

SE 1: Durch Primärelektronen (PE) erzeugte Sekundärelektronen

SE 2: Durch rückgestreute Elektronen (BSE) in der Probe erzeugte Sekundärelektronen

SE 3: Durch rückgestreute Elektronen in Geräteteilen erzeugte Sekundärelektronen.

In den meisten Fällen werden letztere zur Bilderzeugung in der Rasterelektronenmikroskopie genutzt, wobei die Sekundärelektronen zweiter und dritter Art ebenso zu einem Hintergrundrauschen führen, wie einige der rückgestreuten Elektronen. Diese entstehen durch unelastische Stoßprozesse von Elektronen des Primärstrahls mit schwach gebundenen Elektronen aus dem Leitungsband der Probenatome. Das Wechselwirkungsvolumen beschreibt das Volumen, in dem die Strahlelektronen eine Wechselwirkung mit den Probenatomen eingehen. In diesem gesamten Bereich, der einen Durchmesser von einigen Mikrometern hat, werden auch Sekundärelektronen erzeugt. Der Durchmesser verringert sich mit steigender Ordnungszahl des Probenmaterials und sinkender Beschleunigungsspannung. Allerdings können wegen ihrer geringen Energie (3-5 eV) nur die Sekundärelektronen die Probe verlassen und zur Bilderzeugung beitragen, die in der Nähe der Oberfläche erzeugt wurden. Die maximale Austrittstiefe ist materialabhängig und liegt für Metalle bei ca. 5 nm, für Isolatoren bei ca. 50 nm. Aus Abb. 5.10 wird deutlich, dass die Weglängen innerhalb der Probe für die Sekundärelektronen von dem Winkel des einfallenden Elektronenstrahls zur lokalen Probenoberfläche abhängt. So können bei einem flacheren Auftretswinkel zwischen Elektronenstrahl und Probe mehr Sekundärelektronen zur Bilderzeugung beitragen, was zu einer Kontrastbildung führt. Diesen sogenannten Kanten-Effekt kann man

auch ausnutzen, um die Bildqualität zu erhöhen, indem man die gesamte Probe relativ zum Primärstrahl verkippt und so eine höhere Ausbeute an Sekundärelektronen erreicht.

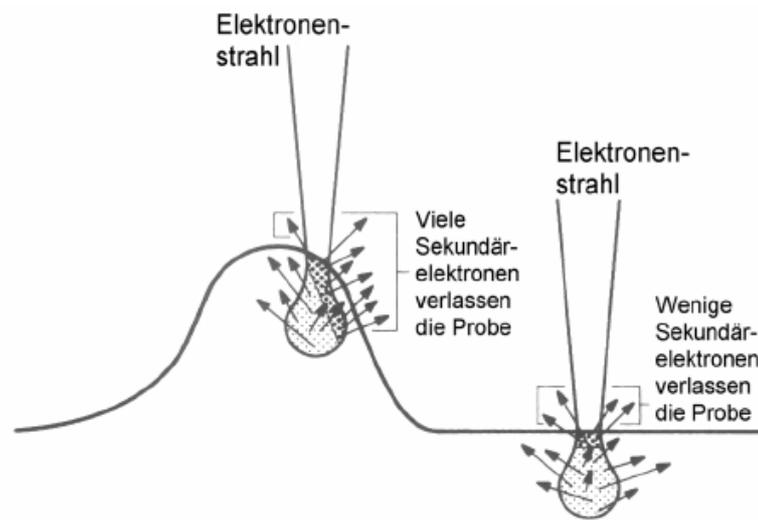


Abb. 5.10: Austritt von Sekundärelektronen, Kontrastbildung durch Kanteneffekte [53].

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Geräte verwendet. In den meisten Fällen wurde mit dem "SEM XL30" von Philips mit einer LaB_6 -Kathode genutzt. Einige Aufnahmen wurden auch mit dem "S-800" von Hitachi mit einer Feldemissionskathode erzeugt.

6. Herstellung von Nanokompositen und Oberflächen mit Nanostrukturen

6.1. CNT-Brücken in Epoxyd-Harz

Zunächst wird hier erst einmal ein Überblick über die einzelnen Prozessschritte gegeben, die zur Herstellung der kontaktierten CNT-Brücken über die isolierenden Kanäle im Epoxydharz-CNT-Komposit durchgeführt wurden. Den gesamten Prozess kann man in vier Aufgaben unterteilen.

1. Kohlenstoff-Nanoröhren funktionalisieren und in dem Epoxydharz dispergieren
2. Filmherstellung
3. Induzieren und Ausrichtung der Risse
4. Kontaktierung und Leitfähigkeitsmessung

In den folgenden Abbildungen werden die einzelnen Prozessschritte schematisch für die Verwendung von DWCNTs dargestellt.

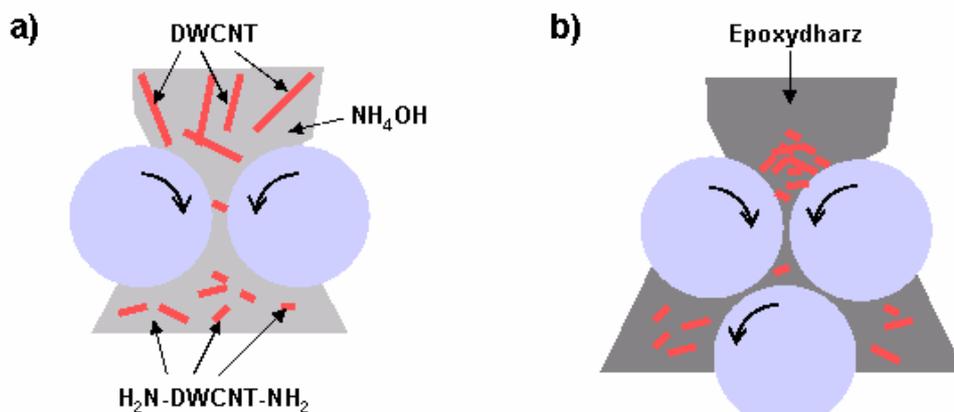


Abb. 6.1: a) Funktionalisieren der Kohlenstoff-Nanoröhren in einer Kugelmühle mit Ammoniumhydroxid.
 b) Dispersion der CNTs in einem Dreiwälzenkalender.



Abb. 6.2: Die Filmherstellung erfolgt mit Slip-Casting und anschließendem Aushärtungsprozess.

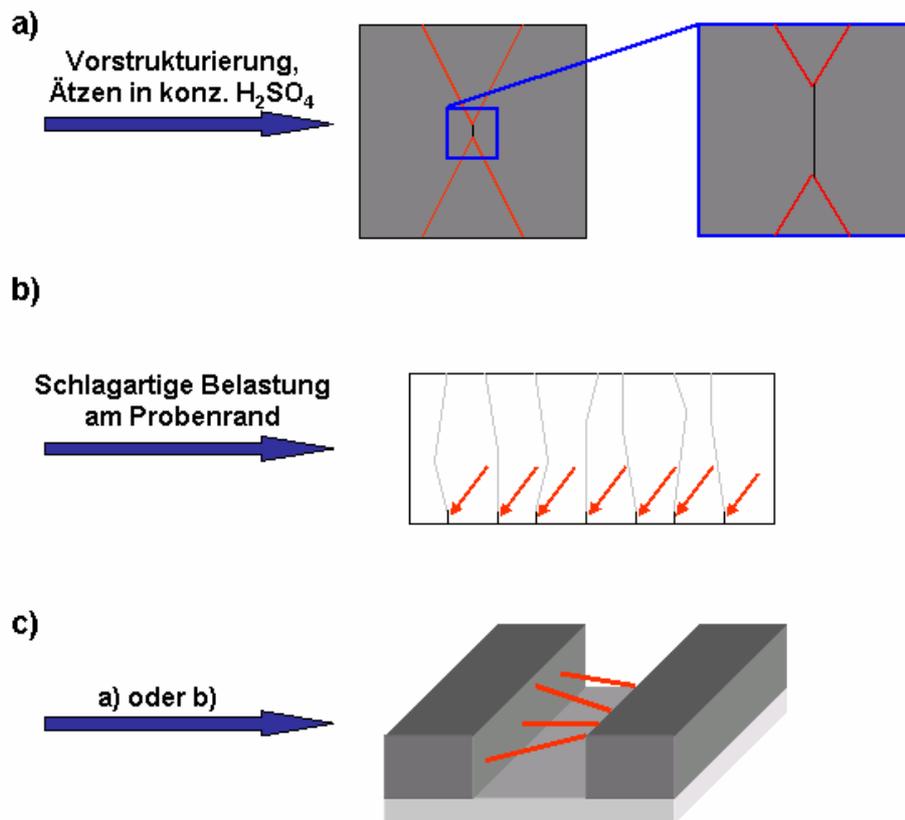


Abb. 6.3: a) und b) Methoden zur Rissherstellung (Aufsicht)
 a) Risswachstum (schwarz) zwischen den Spitzen der Einschnitte (rot)
 b) schlagartige Belastung am Rand der Probe (rote Pfeile) und bevorzugte Rissausbreitungsrichtung (grau)
 c) die entstandenen Risse werden durch CNTs überbrückt.

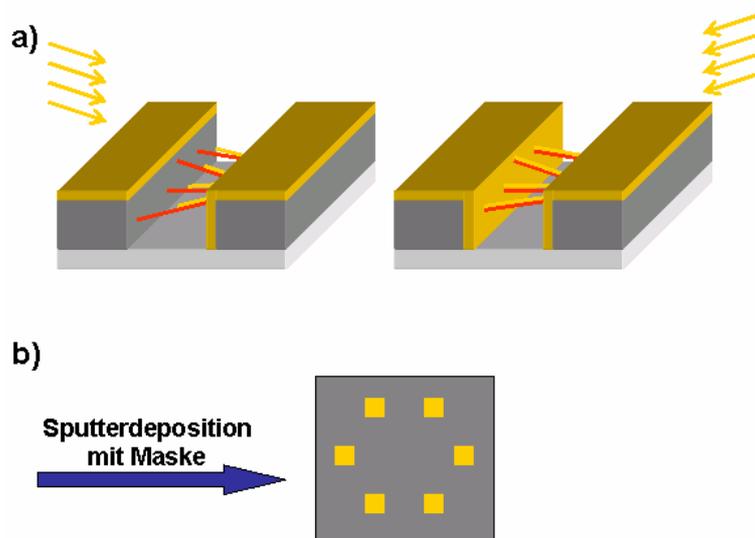


Abb. 6.4: a) Kontaktierung der Brücken durch Aufdampfen von zwei Seiten unter einem Winkel.
 b) Ergebnis einer Sputterdeposition von Kontakten (Aufsicht).

Im Folgenden werden die einzelnen Prozessschritte näher erläutert.

6.1.1. CNT in Epoxyd-Harz

Das Epoxydharzsystem mit den im Epoxydharz dispergierten Kohlenstoff-Nanoröhren wurde von dem Institut für "Kunststoffe und Verbundwerkstoffe" an der Technischen Universität Hamburg-Harburg bereitgestellt. Im ersten Schritt wurden dort die CNTs funktionalisiert. Hierzu wurden die Kohlenstoff-Nanoröhren zusammen mit Ammoniumhydroxid in einer Kugelmühle gemahlen. Dabei werden die CNTs aufgebrochen, und die offenen Enden reagieren mit dem Ammoniumhydroxid, wobei sich eine funktionelle Aminogruppe bildet (siehe Abb. 6.1 a)).

Anschließend wurden diese funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren manuell in das Epoxydharz gestreut, welches noch nicht mit dem Härter zusammengebracht wurde. Für diese Arbeit wurden Mischungen mit CNT-Konzentrationen von 0,1 und 0,3 Gew.-% hergestellt. Um die CNTs nun in dem Epoxydharz zu dispergieren, wurde das Gemisch in einem Dreiwalzenkalender ("Exakt 120 S", Exakt GmbH) für etwa zwei Minuten gewalzt. Durch die großen Scherkräfte in dem Walzwerk, werden die Kohlenstoff-Nanoröhren getrennt und es entsteht eine Suspension [55] (siehe Abb. 6.1 b)). Mit Hilfe von Ultraschall findet eine weitere Dispersion der CNTs statt.

6.1.2. Filmherstellung

Wie bereits in Kap. 2.1 beschrieben, wurden zwei verschiedene Epoxydharz-Systeme verwendet. Bei dem System mit einem Anhydrid-Härter handelt es sich um das System "Araldite LY 556 / Aradur 917 / Accelerator DY 070" von Huntsman. Neben dem Epoxydharz und dem Härter wird hier eine dritte Komponente zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion genutzt. Für dieses System wird vom Hersteller das Massenverhältnis 100 : 90 : 1 empfohlen. Neben diesem System wurde auch das System "L 135i / H137i" von Bakelite mit einem Amin-Härter verwendet. Das vom Hersteller vorgegebene Massenverhältnis zwischen Epoxydharz und Härter liegt hier bei 100 : 30. Da sich die mechanischen Eigenschaften und damit auch die Rissbildung des ausgehärteten Epoxydharzes mit dem Mischungsverhältnis verändern, wurde bei dem System mit einem Anhydridhärter sowohl die Menge des verwendeten Härters als auch die Menge des verwendeten Beschleunigers variiert, um die Rissbildung zu optimieren. In jedem Fall wurde darauf geachtet, dass die

Komponenten gut durchmischt sind, bevor der nächste Prozessschritt gestartet wurde. Nur so kann auch nach dem Aushärten ein homogenes Material entstehen.

Die Filme wurden mit der Methode des Slip-Castings (Vgl. Kap. 3.1) hergestellt. Da das Rissverhalten eines Films auch von seiner Schichtdicke abhängt (siehe Kap. 4.2), wurden Filme mit verschiedenen Schichtdicken im Bereich von etwa 30 bis 120 μm hergestellt, um eine geeignete Rissbildung zu erzielen. Hierzu wurde das Substrat, ein herkömmlicher Objektträger, in die Vorrichtung eingelegt, die in Abb. 6.5 dargestellt ist. Bei dieser Vorrichtung kann mithilfe einer Mikrometerschraube die Höhe der Substratunterlage eingestellt werden. Dadurch kann die Filmdicke eingestellt werden.

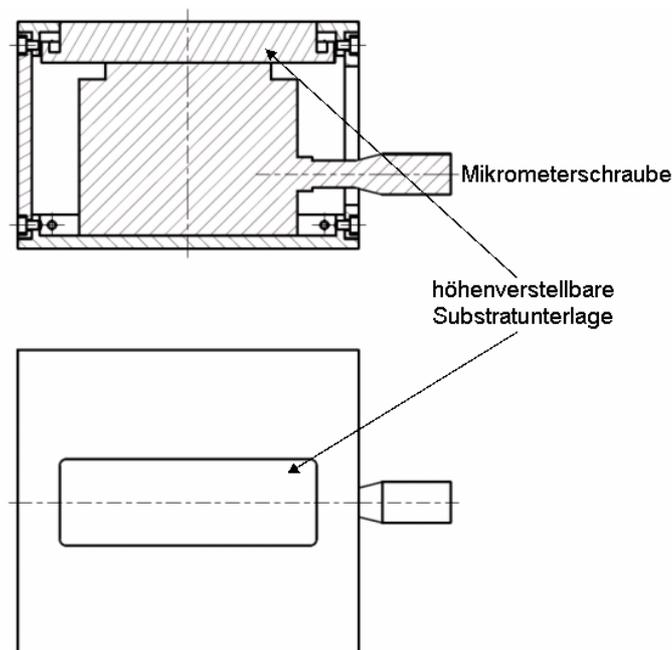


Abb. 6.5: Vorrichtung zum Slip-Casting: Das Substrat liegt auf einem Hubtisch, dessen Höhe über eine Mikrometerschraube eingestellt wird.

Nach dem Slip-Casting-Prozess wurden die Proben in einem Ofen ausgehärtet. Die Aushärtungsbedingungen sind bei den verwendeten Epoxydharz-Systemen unterschiedlich. Beim amingehärteten System ist der Härtingsprozess nach 24 h bei ca. 60 °C abgeschlossen. Das anhydridgehärtete Epoxydharz wird zunächst 4 h bei 80 °C und anschließend 8 h bei 140 °C ausgehärtet. Bei der Vernetzung werden die funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren kovalent in das Epoxydharz eingebunden [Goijny 2005], wie es in Abb. 6.6 beispielhaft dargestellt ist. Nach dem Härtingsprozess wurde die Schichtdicke mit dem Profilometer überprüft.

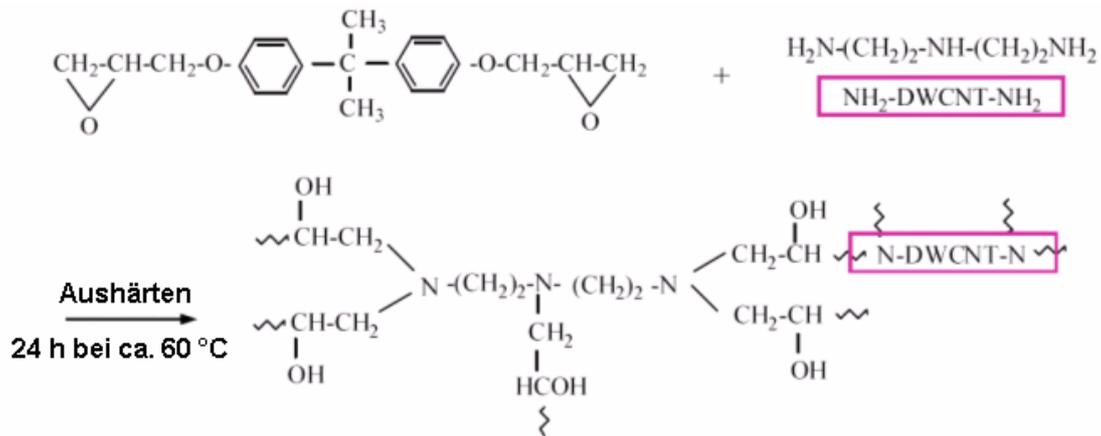


Abb. 6.6: Vernetzungsreaktion bei einer Aminhärtung eines Epoxydharzes mit funktionalisierten DWCNTs.

6.1.3. Rissbildung

Es wurden unterschiedliche Ansätze zur Bildung und Ausrichtung der Risse untersucht. Ein Ansatz war die Vorstrukturierung der Probe, um eine Sollbruchstelle in den Film einzubauen. Hierzu wurden mithilfe einer Maske Schnitte in den Film eingebracht, wie sie in Abb. 6.7 dargestellt sind. Der Abstand a zwischen den Spitzen der Schnittlinien beträgt 200 bis 400 μm .

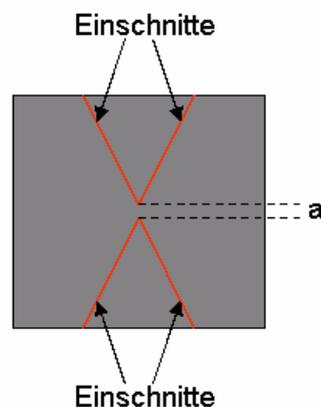


Abb. 6.7: Vorstrukturierung des Epoxydfilms: Durch die Einschnitte (rot) wird eine Sollbruchstelle mit der Länge a erzeugt.

Anschließend wurde die gesamte Probe in konzentrierter Schwefelsäure eingetaucht. Durch den exothermen Ätzprozess wird die Probe erwärmt. Da Substrat- und Filmmaterial unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen, entstehen thermisch induzierte, mechanische Spannungen im Film. Diese sollen dazu

führen, dass der Film reißt. Hierbei wurde mit unterschiedlichen Ätzzeiten von 15 bis 45 s gearbeitet, um die für das jeweilige System optimale Ätzdauer zu bestimmen.

Eine weitere Methode zur Herstellung von Rissen mit einer Vorzugsrichtung in dem Epoxydfilm stellt die schlagartige Belastung dar. Mit einem Skalpell wird hierzu am Rand der Probe ein Schlag auf das Epoxydharz ausgeübt. Durch die schnell auftretende Spannung, die nicht vom Film relaxiert werden kann, entsteht ein Einriss, der sich hauptsächlich senkrecht zum Rand der Probe ausbreitet, da der Film so die mechanische Spannung am besten relaxieren kann (siehe Abb. 6.3 b)).

Wenn der Epoxydharz-CNT-Kompositfilm reißt, soll die Verbindung zwischen den Kohlenstoff-Nanoröhren und dem Harz versagen, so dass die CNTs aus dem Epoxyd herausgezogen werden und so die Risse überbrücken (siehe Abb. 6.3 c)).

6.1.4. Kontaktierung und Leitfähigkeitsmessung

Da Epoxydharz im Allgemeinen eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit besitzt, müssen für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit über die Risse, bzw. CNT-Brücken elektrische Kontakte erzeugt werden.

Ein Ansatz zur Kontaktierung der Kohlenstoff-Nanoröhren-Brücken ist das Aufdampfen von Metall unter einem Winkel von 45° . In dieser Arbeit wurde hierzu Gold genutzt. Wie in Kap. 3.3 beschrieben, findet der Materialtransport beim thermischen Verdampfen gerichtet statt. Dadurch kann der Abschattungseffekt der Risswände genutzt werden, um zu vermeiden, dass der elektrisch isolierende Riss ebenfalls komplett mit leitendem Material bedeckt wird und dadurch ein Kurzschluss entsteht. In den ersten Experimenten wurde dieser Verdampfungsprozess nur von einer Seite durchgeführt. Später wurde er dann von zwei Seiten durchgeführt, um zu gewährleisten, dass die Nano-Brücke an beiden Enden kontaktiert wurde (siehe Abb. 6.4). Der Verdampfungsprozess fand in einer Vakuumkammer bei einer Heizleistung von 60 W und einem Druck von ca. 10^{-6} mbar statt. Die Depositionsrate wurde mit einer Quarzmikrowaage bestimmt und lag bei $5,5 \text{ \AA}/\text{min}$. Von jeder Seite wurden 10 nm Gold deponiert, so dass sich auf der Probe schließlich eine 20 nm dicke Goldschicht bildete. Diese Methode wurde auch verwendet, um Aufladungseffekte bei der Rasterelektronenmikroskopie zu vermeiden.

Ein anderer Ansatz ist die Positionierung einzelner Kontakte auf der Probenoberfläche durch DC-Sputterdeposition. Hierzu wird eine Maske auf der Probe

positioniert und anschließend über einen Sputterprozess das Material auf den von der Maske nicht abgedeckten Bereichen der Probe deponiert. Zur Kontaktierung wurde hier ebenfalls Gold deponiert. Die Verteilung der Kontakte ist in Abb. 6.4 b) dargestellt. Die Deposition fand in einer Argongas-Atmosphäre mit einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar. Auch hier wurde die Depositionsrate mit einer Quarzmikrowaage bestimmt und lag bei einer Leistung von 30 W bei $75 \text{ \AA}/\text{min}$. Es wurden Kontakte mit einer Schichtdicke von 160 nm hergestellt. Der Abstand zwischen den Kontakten betrug etwa 6 mm. Der Vorteil bei dieser Methode ist, dass keine exakte Rissausrichtung benötigt wird. Allerdings spielt bei diesem Verfahren bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit über einen Riss immer der Widerstand des Kompositfilms mit hinein.

Die Leitfähigkeit wurde bei Raumtemperatur und bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Leitfähigkeitsmessung wurde mit einem computergestützten Messsystem mit einem Pikoamperemeter durchgeführt. Für die Messungen bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Probe mit einer Heizplatte erwärmt. Sämtliche Messungen wurden an einer Probe aus anhydridgehärtetem Epoxydharz mit einer CNT-Konzentration von 0,3 Gew.-% durchgeführt. Die Schichtdicke betrug jeweils $120 \text{ }\mu\text{m}$.

6.2. Zinkoxid-Nanostrukturen

Die Herstellung von ZnO-Nanostrukturen wurde in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wurde Zink durch thermisches Verdampfen auf einem Silizium-Substrat deponiert. Anschließend fand die Umwandlung von Zink in Zinkoxid statt, bei der die Nanostrukturen entstanden.

6.2.1. Zink-Deposition

Wie in Kap. 2.3.1 beschrieben, muss man beim thermischen Verdampfen von Zink einige Eigenschaften des Materials beachten. Aus diesem Grund wurde für die Versuchsdurchführung extra eine spezielle Vakuumkammer konstruiert, bei der auf die Verwendung von Kupfer komplett verzichtet wurde. In den ersten Versuchen wurde deshalb zunächst erst einmal die Temperatur im Verdampfer-Tiegel kalibriert, um festzustellen, ab welcher Heizleistung die nötige Temperatur erreicht wird und wie lange dies dauert. Nach dieser Kalibrierung wurde bei einem Druck von 10^{-1} mbar und einer Heizleistung von ca. 8,5 W das Zink bei einer Tiegel-Temperatur von

485 °C auf einem Siliziumwafer deponiert. Der für einen Verdampfungsprozess relativ hohe Kammerdruck begründet sich in dem hohen Gasdruck des Zinks. Als Haftvermittler wurde zuvor noch Chrom auf dem Glas-Substrat deponiert, wobei die nominelle Schichtdicke im Bereich von einer Monolage lag. Die anschließende Messung mit dem Profilometer ergab nach einer Prozessdauer von 80 min eine Schichtdicke von ca. 3 µm.

6.2.2. Zinkoxid-Wachstum

Zur Umwandlung des Zinks in Zinkoxid wurden die Proben einer Atmosphäre aus einem Gasgemisch aus 50 % Argon und 50 % Sauerstoff mit einem Druck von 30 mbar ausgesetzt. Ferner wurden die Proben dabei für eine Dauer von 2 h auf 500 °C erhitzt. Diese Temperatur liegt über dem Schmelzpunkt des Zinks. Da bei dieser Umwandlung sowohl gasförmige als auch flüssige und feste Stoffe beteiligt sind, bezeichnet man solche Prozesse auch als VLS-Prozesse (engl.: vapour-liquid-solid). Nach der Umwandlung fand eine Untersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop statt.

6.3. Herstellung und Strukturierung von Oberflächen für Zahnimplantate

Dieses Projekt ist in zwei separate Teile aufgeteilt. Im ersten Teil wurde ein Titan-Keramik-Kompositfilm hergestellt, im zweiten Teil geht es um die Strukturierung einer Zirkoniumoxidoberfläche.

Für den ersten Teil wurden Titanzylinder mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 4 mm als Substrat genutzt. Die Oberfläche des Substrats weist eine gewisse Rauigkeit auf. Um den Einfluss der Rauigkeit auf das Schichtwachstum zu untersuchen, wurde neben den unbehandelten Substraten auch Substrate verwendet, deren Oberfläche durch Elektropolieren geglättet wurde. Die Kompositfilme wurden durch sequentielle Sputterdeposition erzeugt.

Um die Oberflächen-Rauheit der Proben vergleichen zu können, wurden die Rauwerte nach der folgenden Formel bestimmt.

$$R_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{M \cdot N} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \bar{z})^2}$$

Formel 6.1: Formel zur Berechnung der quadratischen Rauheit (engl. root mean square) einer Oberfläche mit der mittleren Höhe \bar{z} .

Für den zweiten Teil standen Zirkoniumoxidsubstrate zur Verfügung, die in den geometrischen Abmessungen den Titansubstraten gleichen. Zur Strukturierung der Oberflächen wurde zunächst ein Maskenmaterial auf die Probe aufgebracht und strukturiert. Anschließend wurde diese Struktur durch Ionenstrahlätzen auf die Probenoberfläche übertragen.

6.3.1. Elektropolieren der Titanoberflächen

Das Elektropolieren wurde mit der "Lectropol-5" von Struers durchgeführt. Als Elektrolyt wurde eine Mischung aus Methanol, 2-Butoxyethanol und Perchlorsäure mit einer Konzentration von 60 % verwendet. Das Mischungsverhältnis dieser drei Bestandteile liegt etwa bei 8 : 4 : 1. Während der Polierdauer von 12 s wurde eine Gleichspannung von 40 V angelegt.

6.3.2. Herstellung von Titan-Keramik-Kompositen

Als erster Versuch wurde eine TiO₂-Schicht von 50 nm auf dem Titan-Substrat deponiert. Später wurden ZrN-Schichten mit einer Schichtdicke von 20 und 50 nm auf den Titan-Substraten erzeugt. Hierzu wurde jeweils das RF-Sputterdepositionsverfahren genutzt. Um die durch den Sputterprozess in das Target eingebrachte Wärme homogen abzuführen, wurde das Target mit einer vakuumtauglichen Wärmeleitpaste mit der Anode verbunden. Dadurch verhindert man das Auftreten von zu großen Temperaturgradienten, die durch die thermisch induzierte mechanische Spannung zu einer Zerstörung des Targets führen können. Der RF-Sputterprozess wurde mit einer Leistung von 21 W bei einer Argon-Atmosphäre mit einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar durchgeführt. Mit diesen Parametern wurde eine Depositionsrate von 7,5 Å/min erreicht. Die Schichtdicke wurde erneut mit einer Quarzmikrowaage kontrolliert.

Neben den einzelnen ZrN-Schichten wurde auch ein Schichtsystem hergestellt. Hierzu wurden abwechselnd ZrN-Schichten und Titan-Schichten auf dem Substrat deponiert. Die ZrN-Schichten wurden unter den oben genannten Bedingungen erzeugt. Die Titan-Schichten wurden mit einem DC-Magnetron hergestellt. Der Prozess fand ebenfalls in einer Argon-Atmosphäre mit einem Druck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar statt. Bei einer Leistung von 40 W wurde eine Depositionsrate von 17 Å/min erreicht. Es wurden

insgesamt fünf Schichten mit einer Schichtdicke von jeweils 20 nm erzeugt. Die sequentielle Deposition fand in der Reihenfolge ZrN - Ti - ZrN - Ti - ZrN statt.

Die erzeugten Schichten wurden mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht.

6.3.3. Strukturierung der Oberfläche

Im ersten Schritt wurde die Zirkoniumoxidprobe mit dem Photokopierlack "Positiv 20" von CRC Industries besprüht. Nach einer Trocknungszeit von 24 h bei Raumtemperatur wurde eine homogene Schicht von einigen Mikrometern erzielt. Anschließend wurde die Probe durch das Eintauchen in flüssigen Stickstoff innerhalb weniger Sekunden auf $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ heruntergekühlt und nach der Entnahme durch Lagerung an der Luft wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Durch diesen Zyklus sollen die Risse im Photokopierlack entstehen. Die Rissstruktur wurde mit Ionenstrahlätzen in das Zirkoniumoxid übertragen. Hierzu wurde das Ionenstrahlätzen bei einem Kammerdruck von $2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt. Die Stromstärke des Kryptonionenstrahls betrug in den ersten Experimenten 30 mA bei einer Beschleunigungsspannung von 400 V und wurde später auf 13 mA bei 160 V herabgesetzt. Die Probe und die Ionenkanone sind so in der Kammer platziert worden, dass der Strahl senkrecht auf die Probe auftraf. Nach dem Ionenstrahlätzen wurde der Photokopierlack, der nur als Maske fungierte, durch ein Ultraschallbad in Aceton innerhalb von fünf Minuten entfernt. In Abb. 6.8 ist der gesamte Präparationsablauf noch einmal schematisch dargestellt.

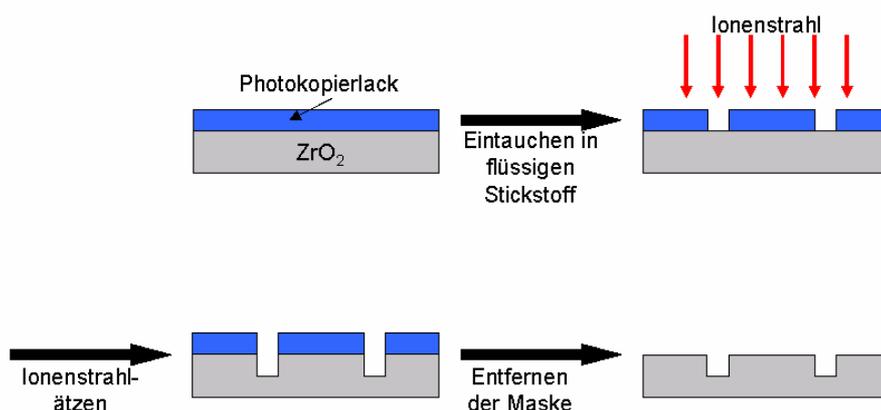


Abb. 6.8: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Strukturierung von ZrO₂-Oberflächen.

Zur Herstellung von Strukturen, die invertiert zu denen des obigen Verfahrens sind, wird nach der Rissbildung im flüssigen Stickstoff mithilfe eines speziellen, von

Dipl.-Ing. Stefan Rehders konstruierten Kohlenstoff-Verdampfers (s. Abb. 6.9) eine ca. 150 nm dicke Schicht aus amorphem Kohlenstoff deponiert. Dafür wird ein Kohlefaden zwischen zwei Elektroden eingespannt und anschließend eine Spannung von etwa 20 V angelegt. Bei einem Strom von ca. 10 A verglüht der Kohlenstoff sofort und wird so verdampft. Der Kammerdruck verschlechtert sich bereits bei dem ersten Verdampfungsprozess, der bei einem Kammerdruck von 10^{-6} mbar stattfand. Deshalb wurden die übrigen Verdampfungsvorgänge bei einem Kammerdruck von etwa 10^{-4} mbar durchgeführt. Bei einer Entfernung von etwa 5 cm zum Substrat wird dort pro Verdampfungsvorgang eine Schicht von etwa 15 nm deponiert. Durch einen Hebel können die Elektroden rotiert und der Faden nachgeführt werden. Dabei wird der Rest des Kohlenstofffadens für den vorherigen Verdampfungsvorgang durch einen Abstreifer entfernt. Dadurch kann dieser Vorgang problemlos wiederholt werden, ohne dass die Kammer belüftet werden muss. Zur Herstellung einer 150 nm dicken Schicht wurde der Vorgang zehnmals durchgeführt. Die Schichtdicke wurde mit dem Profilometer überprüft. Anschließend wurde der Photokopierlack, wie oben beschrieben, entfernt, und es blieb die invertierte Maske aus amorphem Kohlenstoff auf der Keramik übrig. Anschließend wurde das Ionenstrahlätzen durchgeführt, bis der Kohlenstoff komplett entfernt war, was nach etwa 1 h der Fall war.

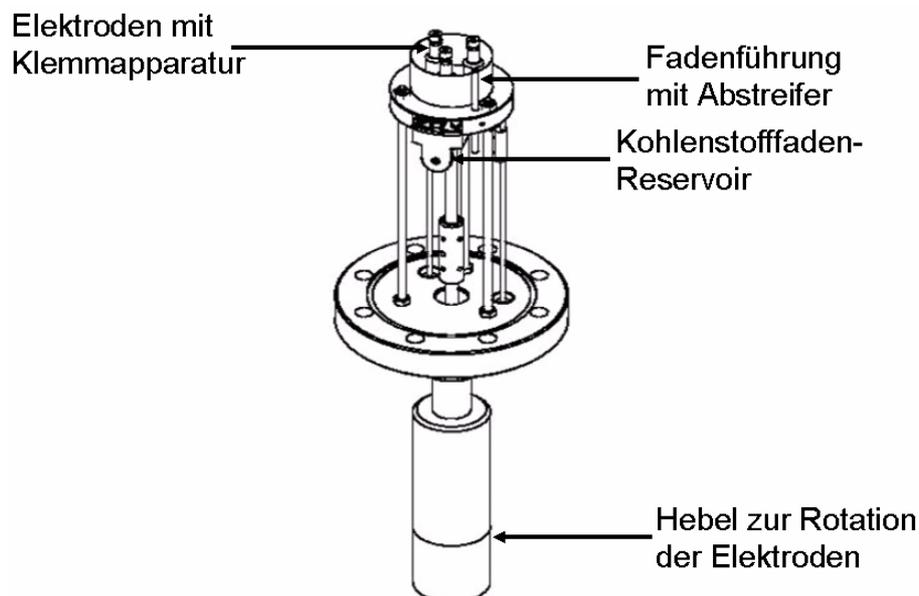


Abb. 6.9: Kohlenstoffverdampfer: Der Kohlenstofffaden wird zwischen Elektroden geklemmt, wo er dann durch einen Strom von ca. 10 A verglüht (konstruiert von Stefan Rehders).

Abschließend wird in der folgenden Abbildung noch einmal ein Überblick über die Herstellung der invertierten Struktur gegeben.

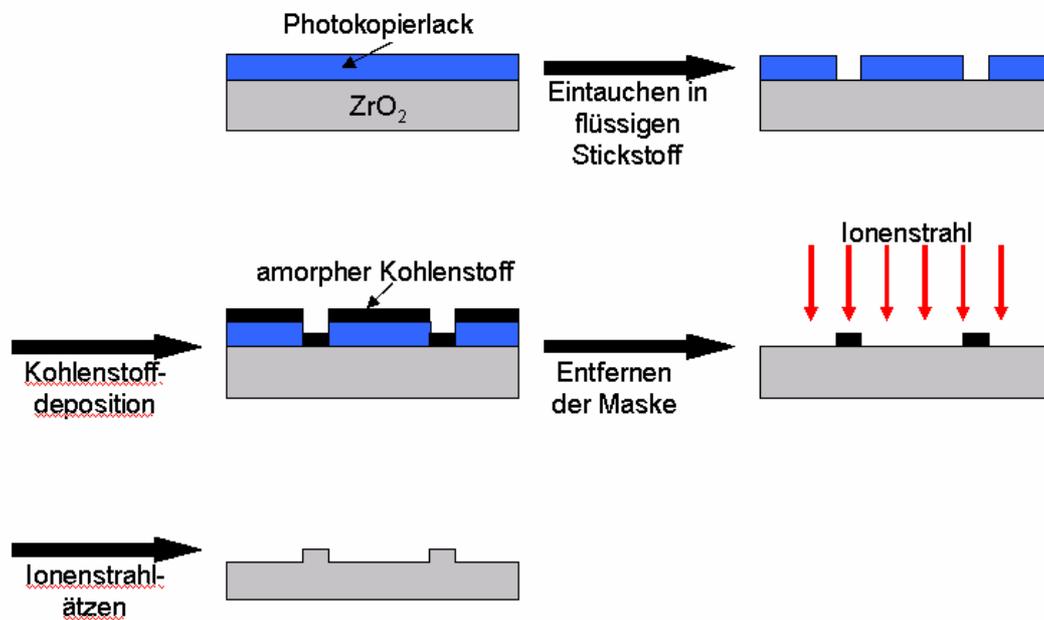


Abb. 6.10: Übersicht zum Verfahren zur Herstellung von invertierten Strukturen.

7. Ergebnisse

7.1. CNT-Brücken in Epoxyd-Harz

7.1.1. Rissbildung

7.1.1.1. Schichtdicke und Ätzdauer

In den nachfolgenden Tabellen ist zusammengefasst, in welchem Maße die Schichtdicke und die Dauer des Ätzprozesses Einfluss auf die Bildung von Rissen in den verschiedenen Epoxydharz-CNT-Kompositen haben.

Schichtdicke [μm]	Ätzzeit [s]		
	15	30	45
30	keine Rissbildung	keine Rissbildung	keine Rissbildung
55	Rissbildung begonnen	Rissbildung abgeschlossen	Rissbildung abgeschlossen
120	Rissbildung abgeschlossen	Rissbildung abgeschlossen	Rissbildung abgeschlossen

Tab. 7.1: Einfluss der Schichtdicke und der Ätzzeit auf die Rissbildung beim amingehärteten Komposit.

Schichtdicke [μm]	Ätzzeit [s]		
	15	30	45
30	keine Rissbildung	keine Rissbildung	keine Rissbildung
55	keine Rissbildung	keine Rissbildung	keine Rissbildung
120	keine Rissbildung	Rissbildung begonnen	Rissbildung abgeschlossen

Tab. 7.2: Einfluss der Schichtdicke und der Ätzzeit auf die Rissbildung beim anhydridgehärteten Komposit.

Die Breite der Risse hängt von dem verwendeten Harz ab und liegt beim amingehärteten System im Bereich von 3 bis 5 μm . Zwar finden sich auch beim anhydridgehärteten System Risse dieser Größenordnung, jedoch sind dort auch eine Vielzahl von kleineren Rissen ($< 1,5 \mu\text{m}$) vorzufinden. In der Abb. 7.1 werden REM-Aufnahmen von typischen Rissen in dem jeweiligen Epoxydharz als Beispiel gezeigt.

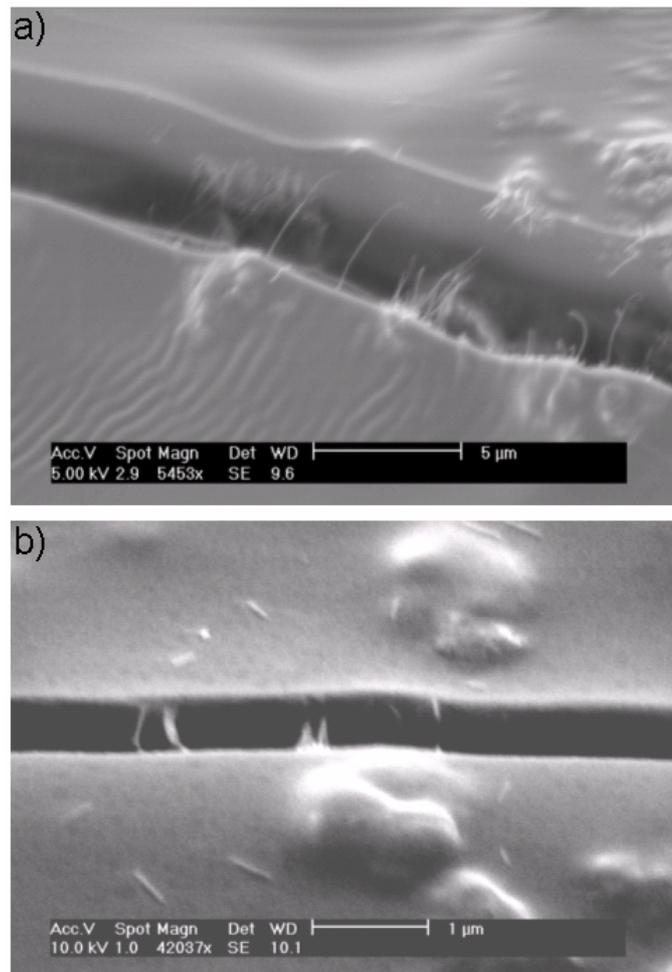


Abb. 7.1: REM-Aufnahmen von typischen Rissen in jeweils 120 µm dicken Schichten aus: a) amingehärtetem Komposit nach einer Ätzeit von 15 s
b) anhydridgehärtetem Komposit nach einer Ätzeit von 45 s.

7.1.1.2. Zusammensetzung

Da das anhydridgehärtete Komposit eine geeignetere Rissbreite aufweist (nähere Ausführungen in Kap. 8.1.1), wurden die Untersuchungen zur Optimierung durch Änderung der Zusammensetzung des Epoxydharz-Systems nur an diesem System durchgeführt.

Für die Versuche zur Optimierung des Beschleuniger-Anteils wurde das Massenverhältnis zwischen Epoxydharz und Härter bei dem vom Hersteller angegebenen Verhältnis von 100 : 90 eingestellt. Ab einer Erhöhung des Beschleuniger-Anteils auf 3 Gew.-%, das entspricht etwa einem Verhältnis von 100 : 90 : 5,9, waren vermehrt Rissnetzwerke bereits nach der Durchführung des Härtingsprozesses zu finden. Auf die Methode der Rissbildung durch Ätzen mit konzentrierter Schwefelsäure konnte bereits ab einem Beschleuniger-Anteil von

2 Gew.-% (100 : 90 : 3,9) verzichtet werden, da hier die Risse zunächst schon durch das Einschneiden vor dem geplanten Ätzprozess bzw. durch die schlagartige Belastung der Probe erzeugt wurden.

Schon eine geringfügige Erhöhung des Härter-Anteils führte dazu, dass bereits direkt nach dem Härtungsprozess Rissnetzwerke im Kompositfilm entstanden waren. Außerdem war zu beobachten, dass die Haftung zwischen dem Kompositfilm und Substrat sehr gering war. Dies führte dazu, dass sich der Film bei einigen Proben komplett vom Substrat löste.

7.1.1.3. Ausrichtung der Risse

In Abb. 7.2 wird anhand eines Beispiels gezeigt, dass bei der spontanen Rissbildung während des Aushärtungsprozesses Rissnetzwerke ohne eine erkennbare Vorzugsrichtung entstanden sind.

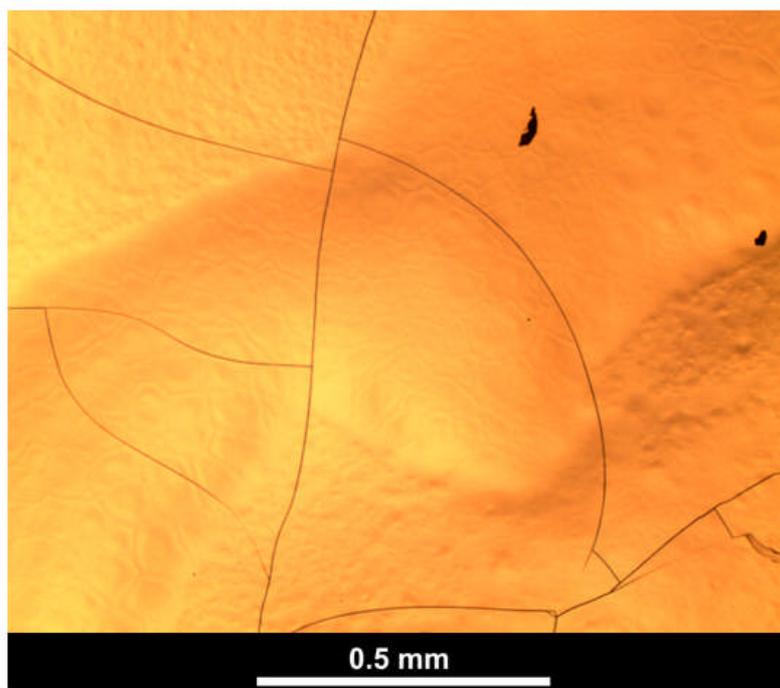


Abb. 7.2: Während der Aushärtung entstandenes Rissnetzwerk, anhydridgehärtetes Epoxydharz mit einer Schichtdicke von ca. 120 μm und einem Mischungsverhältnis von 100 : 90 : 7.

Bei der Methode, die Risse durch Ätzen der vorstrukturierten Probe zu erzeugen, entsteht ebenfalls ein Rissnetzwerk auf der Probe ohne Orientierung. Jedoch ist zusätzlich an der eingebauten Sollbruchstelle ebenfalls ein Riss entstanden, sodass dort eine Ausrichtung des Risswachstums erreicht wurde. Außerdem fällt auf,

dass in der Nähe der Einschnitte die Risse nahezu senkrecht zur Schnittkante verlaufen.

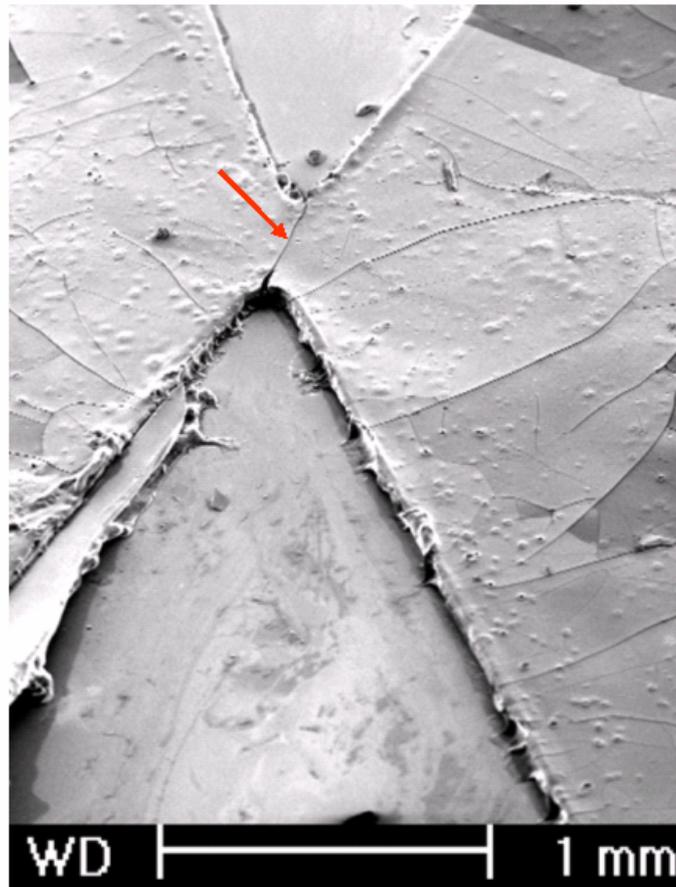


Abb. 7.3: REM-Aufnahme eines vorstrukturierten Films nach dem Ätzprozess. Deutlich erkennbar in dem amingehärteten Epoxydfilm (Schichtdicke: 55 μm , Ätzzeit: 45 s) ist neben dem Rissnetzwerk abseits der Sollbruchstelle, der ausgerichtete Riss an der Sollbruchstelle (roter Pfeil).

Kein Rissnetzwerk sondern nur einzelne gerichtete Risse entstanden bei der Methode der schlagartigen Belastung. Dabei verlaufen die Risse zwar nicht absolut geradlinig, aber eine Ausrichtung nahezu senkrecht zur Probekante, wie es in Abb. 6.3b) schematisch dargestellt ist, konnte erzielt werden.

Die Konzentration der Kohlenstoff-Nanoröhren hatte bei keiner Art der Rissbildung und Ausbreitung einen erkennbaren Einfluss auf den Verlauf der Risse.

7.1.2. Brücken

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops konnten nur vereinzelt einige CNT-Brücken beobachtet werden. Hinzu kommt, dass die Brücken nur in den ungerichteten Netzwerken zu finden waren und keine Kohlenstoff-Nanoröhren die ausgerichteten

Risse überbrückten. Neben den REM-Aufnahmen aus Abb. 7.1 wird hier noch ein weiteres Beispiel einer CNT-Verbindung zweier metallisierter Kontakte gegeben.

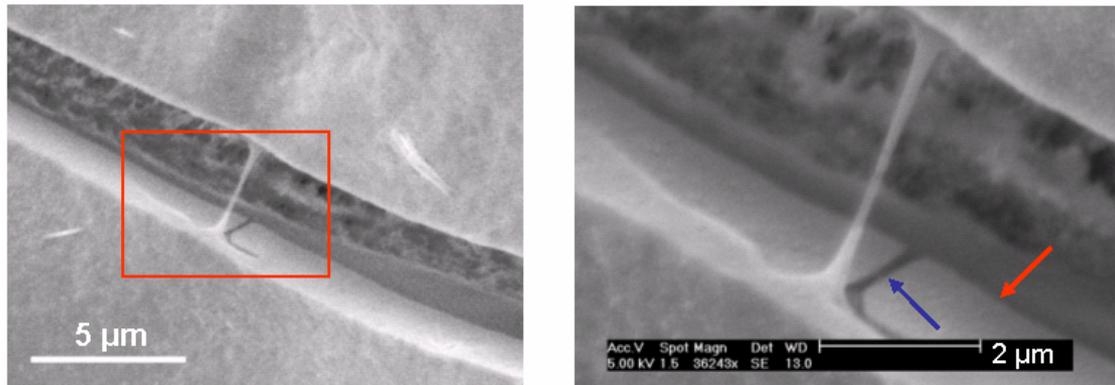


Abb. 7.4: Riss im amingehärteten Epoxydharz mit einer CNT-basierten Verbindung der beiden Risskanten, deutlich erkennbar sind die Übergänge von Gold- zu Polymer-Oberfläche, die durch den Abschattungseffekt an den Risswänden (roter Pfeil) bzw. an den Brücken (blauer Pfeil) entstanden sind.

Bei einer näheren Betrachtung fällt ein Kontrast auf, der parallel zur Risskante verläuft. Dieser Kontrast entsteht durch einen Materialwechsel an der Oberfläche der Risswand. Die Gold-Oberfläche erscheint heller als die Epoxydharz-Oberfläche. Das bedeutet, dass aufgrund des Abschattungseffektes an den Risswänden während der Golddeposition nur der obere Teil der Risswand mit Gold bedeckt wurde. Ferner ist erkennbar, dass der Abschattungseffekt auch bei den Brücken wirksam ist, sodass unter den Brücken ebenfalls ein schmaler Streifen entsteht, der nicht vom Gold bedeckt wurde.

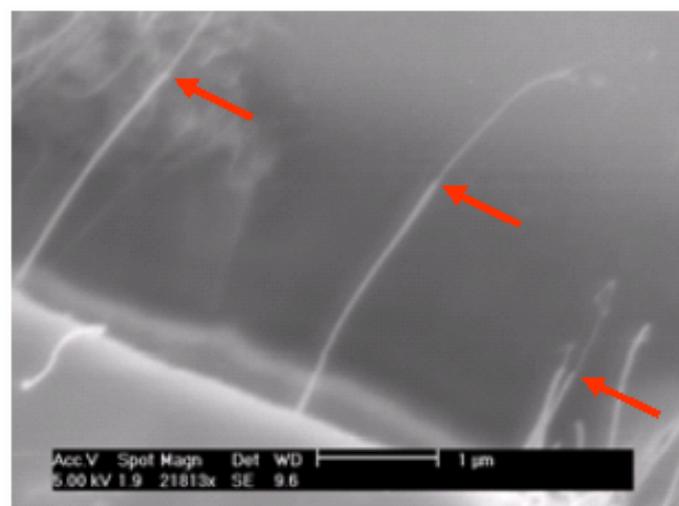


Abb. 7.5: CNT-Brücken, die aufgrund des Abschattungseffektes nur teilweise (unterhalb der roten Pfeile) mit Gold bedeckt sind.

Ein weiteres Phänomen, das auf dem Abschattungseffekt der Risswände beruht, wird bei einer näheren Betrachtung der CNTs aus Abb. 7.1 a) offensichtlich. Nicht nur die Wände bleiben teilweise frei vom Gold, auch die Brücken selbst werden nur zum Teil von dem Metall bedeckt.

Auffällig ist, dass bei einer Abweichung vom Mischungsverhältnis eines Epoxydharz-Systems, das vom Hersteller empfohlen wurde, bei der Rissbildung nahezu keine Brücken entstanden sind. Hier traten vermehrt unvollständige Brücken auf, also CNTs, die zwar aus einer Risskante herausragten, jedoch nicht bis zur gegenüberliegenden Kante verliefen.

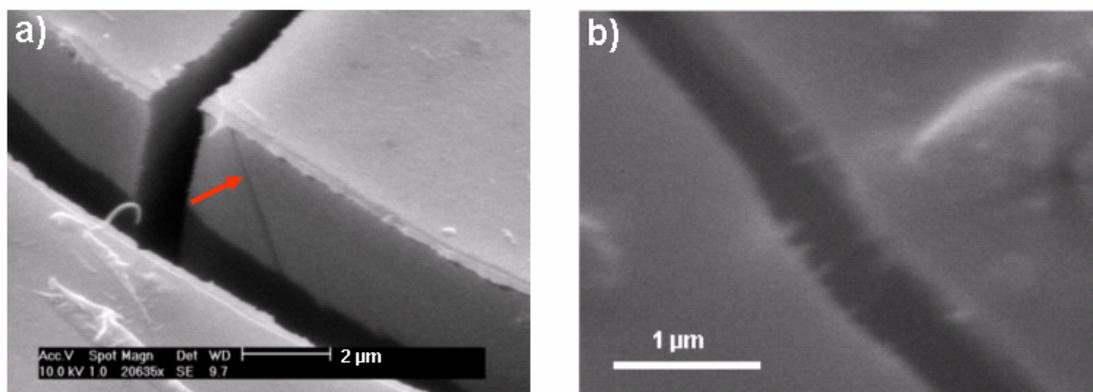


Abb. 7.6: Unvollständige Brücken:

- a) bei empfohlener Zusammensetzung (amingehärtet) mit Abschattungseffekt
- b) bei verändertem Mischungsverhältnis (100 : 90 : 3,9, anhydridgehärtet).

Zu beachten ist dabei, dass bei der Verwendung des empfohlenen Mischungsverhältnisses, erneut ein Abschattungseffekt zu erkennen ist.

7.1.3. Elektrische Leitfähigkeit

Zunächst werden im folgenden Graphen die typischen Strom-Spannungsverläufe (I-V-Kennlinien) für die Referenzprobe ohne Risse bei Raumtemperatur und bei 70 °C wiedergegeben. Die I-V-Kennlinien verlaufen linear, sodass die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand direkt über die Steigung der Ausgleichsgeraden bzw. den Kehrwert dieser Steigung berechnet werden können. Die elektrischen Widerstände waren bei sämtlichen Messungen bei 70 °C etwas niedriger als bei Raumtemperatur.

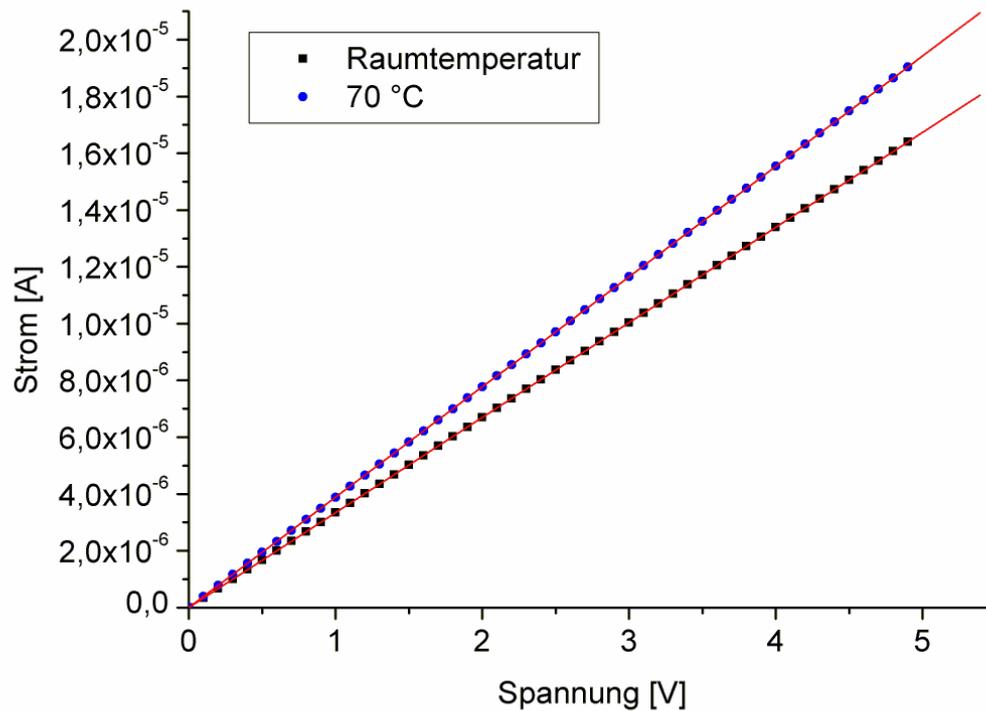


Abb. 7.7: Lineare I-V-Kennlinien eines rissfreien Epoxydharz-CNT-Komposites bei RT und bei 70 °C.

Da bei den für die Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Proben die Rissbildung spontan während des Aushärtungsprozesses stattfand, hatten die Proben ein komplettes Rissnetzwerk. Dadurch konnte der elektrische Widerstand für verschiedene Rissverläufe untersucht werden. Grundsätzlich muss man zwei Orientierungen von Rissen zwischen den Kontakten unterscheiden. Einerseits kann ein Riss senkrecht zu den Kontakten verlaufen (s. Abb. 7.8 a)), andererseits kann er parallel zu den Kontakten verlaufen (s. Abb. 7.8 b)).

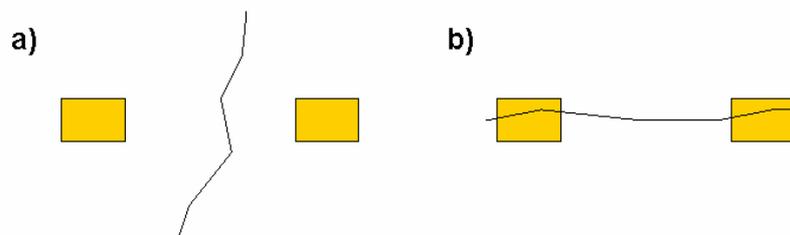


Abb. 7.8: Orientierung eines Risses a) senkrecht und b) parallel zu den beiden Kontakten.

Insgesamt wurden bei den Werten des elektrischen Widerstandes relativ große Unterschiede bei den verschiedenen Proben festgestellt, was in Kap. 8.1.3 näher erläutert wird. Es gibt jedoch keinen generellen Unterschied bei den I-V-Kennlinien je nach Orientierung der Risse relativ zu den Kontakten. Vielmehr ist die Breite der Risse die entscheidende Größe. So ist nicht nur der Widerstand bei den breiten Rissen bei Raumtemperatur deutlich größer, sondern auch der Verlauf ist im Gegensatz zu den schmaleren Rissen nicht linear; der Widerstand nimmt mit steigender Spannung ab (Vgl. Abb. 7.9).

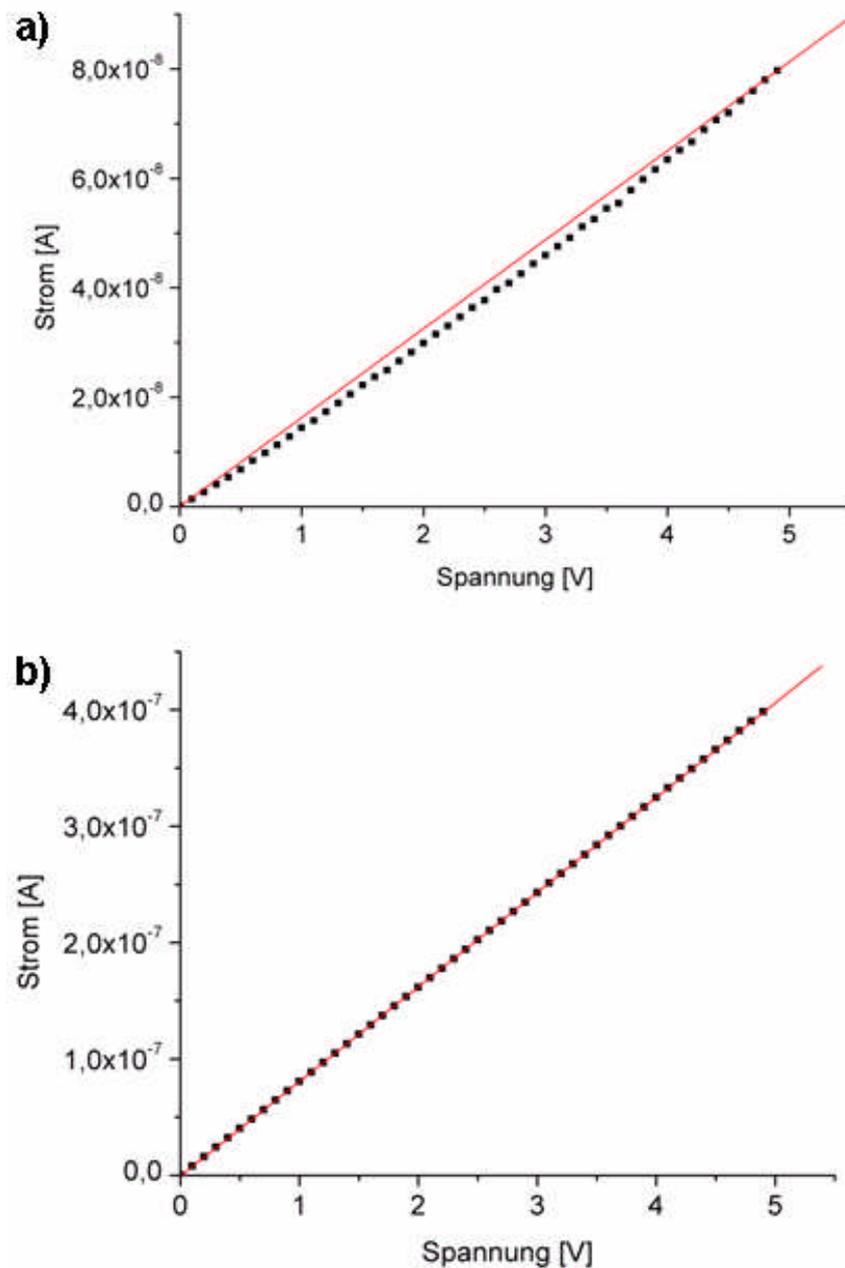


Abb. 7.9: Vergleich der Leitfähigkeit bei unterschiedlicher Breite des Risses:
a) typischer nicht linearer Verlauf bei einer Rissbreite von 3 bis 5 μm
b) typischer linearer Verlauf bei einer Rissbreite $< 1,5 \mu\text{m}$.

Bei einer Erwärmung auf 70 °C steigt bei den Proben, die bei Raumtemperatur einen nicht-linearen Strom-Spannungs-Verlauf haben, die Leitfähigkeit um etwa **zwei** Größenordnungen an und die I-V-Kennlinie verläuft linear.

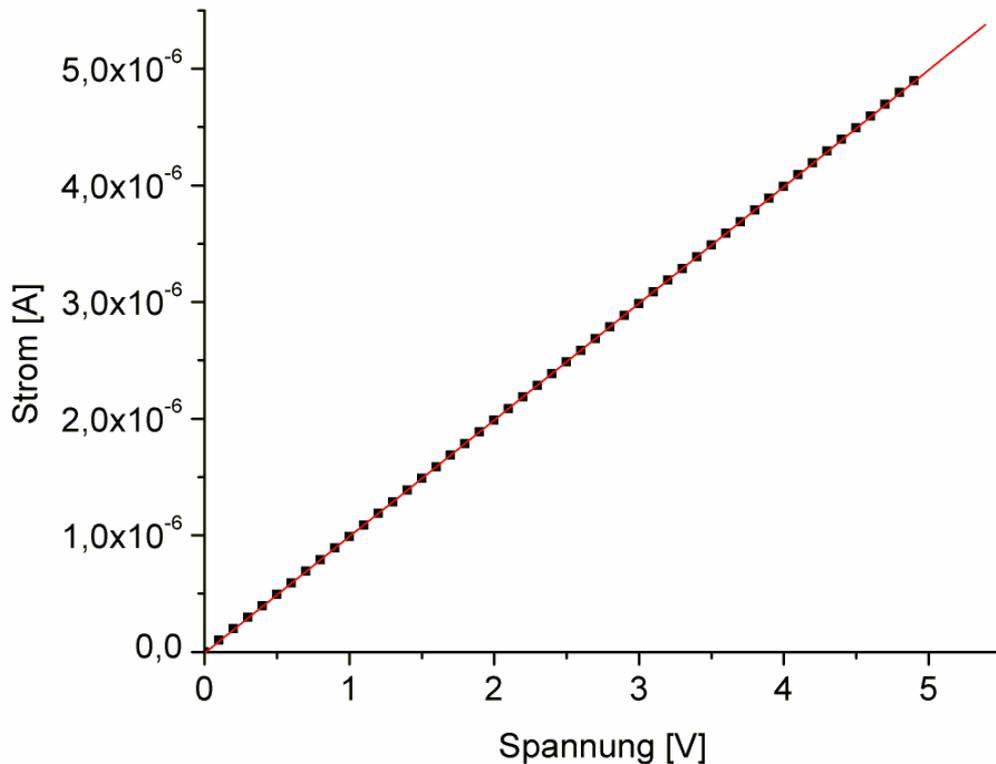


Abb. 7.10: Typische I-V-Kennlinie bei einer Leitfähigkeitsmessung bei 70 °C bei einer Rissbreite von 3 bis 5 μm .

Bei einer geringeren Rissbreite ist der Unterschied in der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und bei 70 °C deutlich geringer. Der Unterschied beträgt hier in etwa **eine** Größenordnung und ist damit wiederum deutlich größer als bei den Referenzmessungen an dem rissfreien Epoxydharz-CNT-Komposit. Wie bei den anderen I-V-Kennlinien bei 70 °C ist auch hier der Verlauf linear. Nachdem die Proben wieder auf Raumtemperatur abgekühlt waren, ergab die Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei allen Proben nahezu identische Messergebnisse wie bei der ersten durchgeführten Messung bei Raumtemperatur.

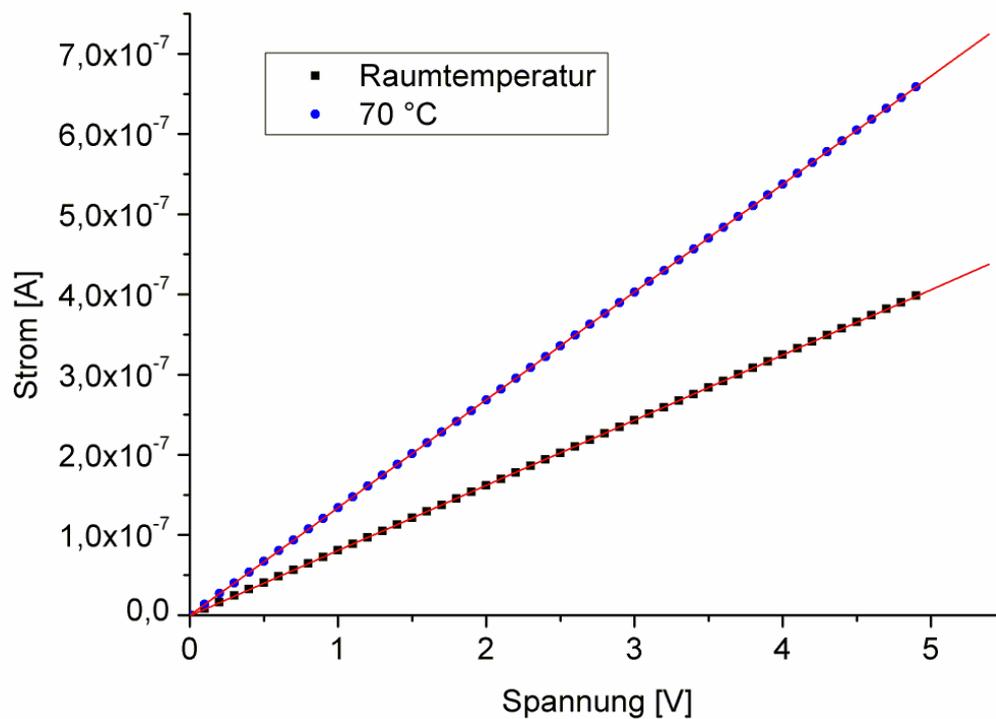


Abb. 7.11: Lineare I-V-Kennlinien bei einer Rissbreite $< 1,5 \mu\text{m}$ bei RT und bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zusammenfassend werden die jeweiligen Widerstände bei den unterschiedlichen Risseigenschaften und ihre teilweise sehr gravierenden Änderungen während der Temperaturwechsel in einem Graphen dargestellt. Bei den nicht linearen Verläufen wurde zur Bestimmung des Widerstandes die Steigung der Ausgleichsgeraden herangezogen.

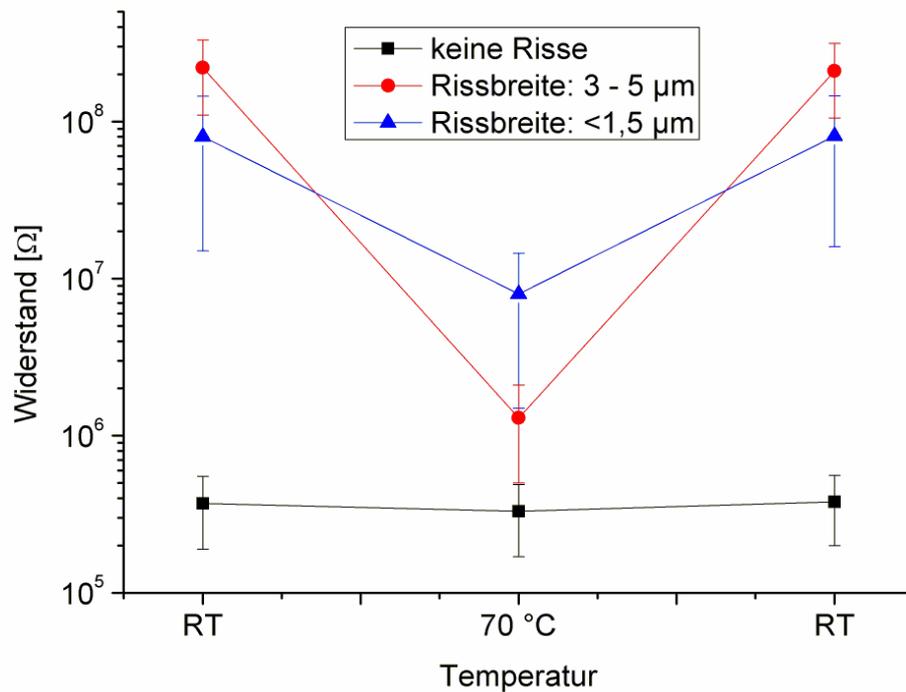


Abb. 7.12: Übersicht über die Leitfähigkeit ohne Risse, mit breiten Rissen und mit schmalen Rissen bei einem Temperaturzyklus RT -> 70 °C -> RT.

7.2. Zinkoxid-Nanostrukturen

Unter den in Kap. 6.2.1 angegebenen Bedingungen ist es gelungen, geschlossene Schichten mit einer Schichtdicke von wenigen Mikrometern durch thermisches Verdampfen herzustellen. Charakteristisch für Zink ist die Bildung von Plateaus, die in b) gekennzeichnet sind.

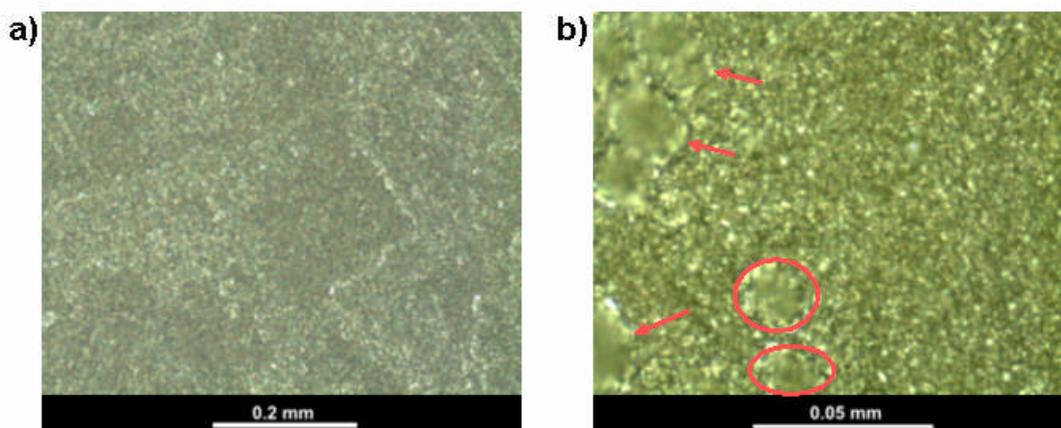


Abb. 7.13: Optische Mikroskopie mit unterschiedlicher Vergrößerung an einer geschlossenen Zink-Schicht mit charakteristischer Plateaubildung.

Bei der Umwandlung des Zinks zu Zinkoxid bildeten sich Nanonadeln ohne eine erkennbare Orientierung. Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurde die Oberflächenstruktur des ZnO untersucht, und die Nanonadeln konnten nachgewiesen werden (Vgl. Abb. 7.14).

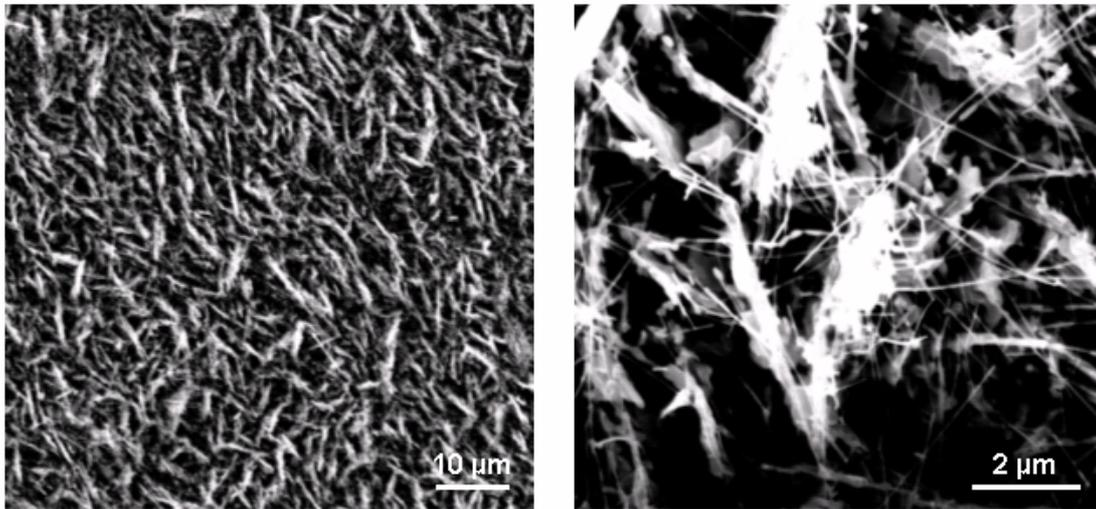


Abb. 7.14: REM-Aufnahmen von ZnO-Strukturen mit Nanonadeln durch Oxidation einer geschlossenen Zn-Schicht.

7.3. Ti/Keramik -Oberflächen

7.3.1. Elektropolieren

Bei der Untersuchung der Titan-Substrate nach dem Elektropolieren mit dem Rasterkraftmikroskop erkennt man, dass die Oberflächen geglättet worden sind (Vgl. Abb. 7.15).

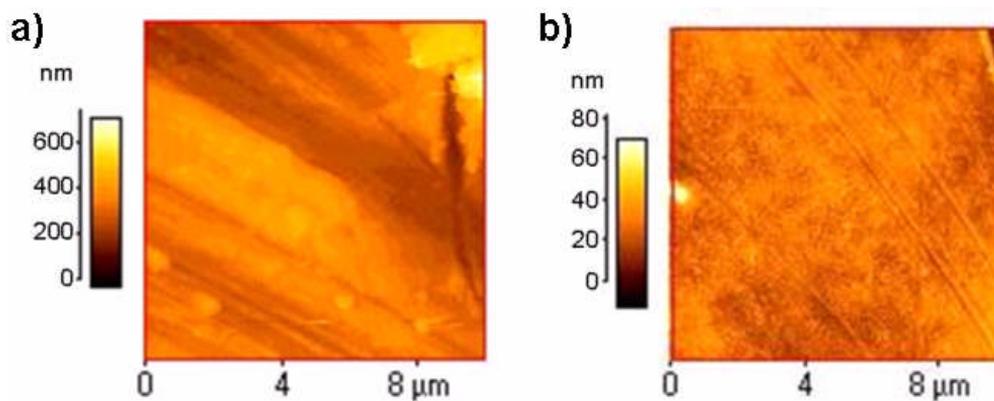


Abb. 7.15: Oberfläche des Titan-Substrats a) vor und b) nach dem Elektropolieren.

Man erkennt, dass auch tiefe Bearbeitungsspuren, zwar nicht komplett entfernt jedoch stark verringert wurden. Auch beim Vergleich des jeweiligen quadratischen Rauwertes wird das Ergebnis des Elektropolierens deutlich (siehe Tab. 7.3).

7.3.2. Herstellung von Titan-Keramik-Kompositen

Vergleicht man die TiO_2 -Schichten auf den geglätteten und uneglätteten Substraten miteinander, so lässt sich schon mit Hilfe des optischen Mikroskops ein erstes Ergebnis feststellen.

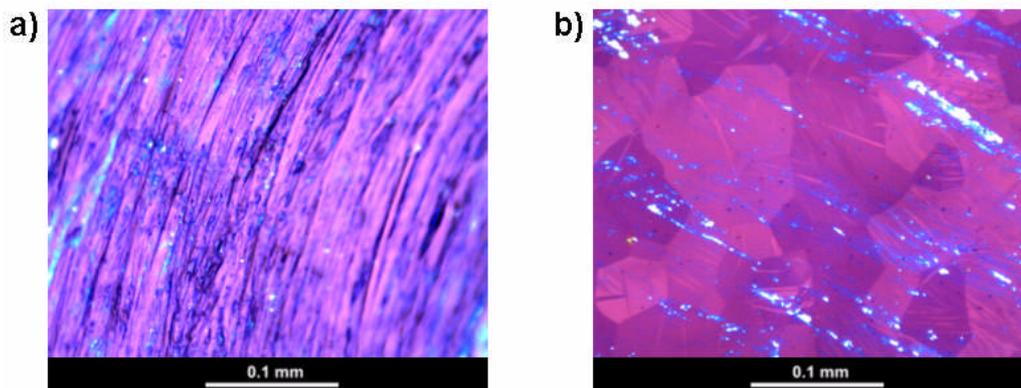


Abb. 7.16: Optische Mikroskopie an einer 50 nm dicken TiO_2 -Schicht auf einem a) uneglätteten und b) geglätteten Ti-Substrat.

Es ist deutlich erkennbar, dass auf dem geglätteten Substrat, im Gegensatz zum ursprünglichen Substrat, keine geschlossene Schicht erzeugt wurde. Eine Untersuchung mit dem AFM zeigt, dass die Rauheit bei dem uneglätteten Substrat nach der Beschichtung geringer ist, während die Deposition bei dem geglätteten Substrat zu einer minimalen Erhöhung des Rauwertes führt (siehe Abb. 7.17).

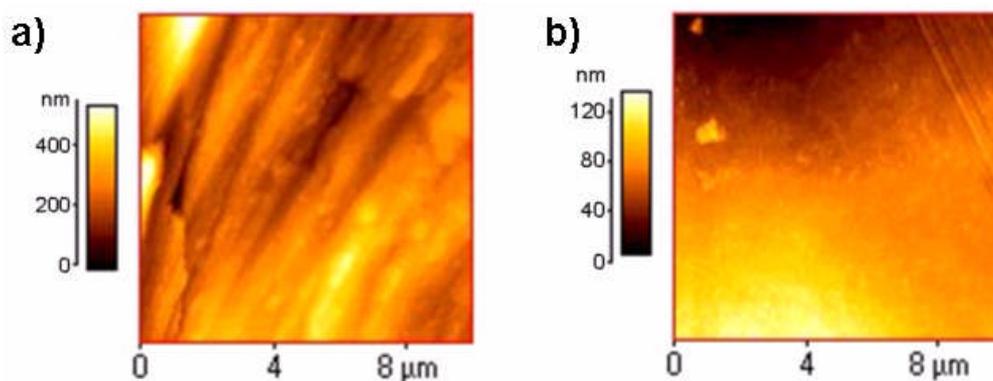


Abb. 7.17: AFM-Aufnahme von 50 nm dicken TiO_2 -Schichten auf a) nicht geglättetem und b) geglättetem Ti-Substrat.

Dabei ist der quadratische Rauwert jedoch immer noch deutlich niedriger als bei dem ungeglätteten Substrat (Vgl. Tab. 7.3).

	Substrat	50 nm TiO ₂
R_{rms} vor Glättung	80 nm ± 40 nm	55 nm ± 15 nm
R_{rms} nach Glättung	4,0 nm ± 0,4 nm	5,5 nm ± 1,1 nm

Tab. 7.3: Vergleich der quadratischen Rauwerte des Substrats und einer 50 nm dicken Keramik-Schicht vor und nach der Glättung durch Elektropolieren.

Die AFM-Messungen an TiO₂- und ZrN-Schichten, mit den Schichtdicken von 20 nm und 50 nm auf den elektropolierten Ti-Substraten, ergaben die in der folgenden Tabelle angegebenen Rauwerte. In dieser Tabelle sind auch die Rauheiten für die Titanschichten (10 nm bzw. 100 nm) angegeben, die auf das geglättete Substrat deponiert wurden.

Schicht	R _{rms}
20 nm TiO ₂	6,5 nm ± 1,3 nm
50 nm TiO ₂	5,5 nm ± 1,1 nm
20 nm ZrN	5,9 nm ± 1,0 nm
50 nm ZrN	5,2 nm ± 0,8 nm
10 nm Ti	5,4 nm ± 0,5 nm
100 nm Ti	7,0 nm ± 1,6 nm

Tab. 7.4: Quadratische Rauwerte für TiO₂- und ZrN-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken.

Nicht nur die Rauwerte der einzelnen Schichten sind sehr ähnlich, auch die AFM-Aufnahmen gleichen sich.

Bei dem 100 nm dicken Schichtsystem (5 Schichten je 20 nm) änderte sich der quadratische Rauwert, nachdem die erste Schicht (20 nm ZrN) deponiert wurde, zwar messbar, jedoch nur geringfügig. Nach jeder weiteren Deposition war nur eine Änderung des Rauwertes innerhalb der Messabweichung erkennbar. Schließlich betrug der quadratische Rauwert nach der Deposition der letzten ZrN-Schicht 5,1 nm ± 1,0 nm. Auch hier ähnelte die Oberflächenstruktur denen der anderen hergestellten Schichten (Vgl. Abb. 7.18).

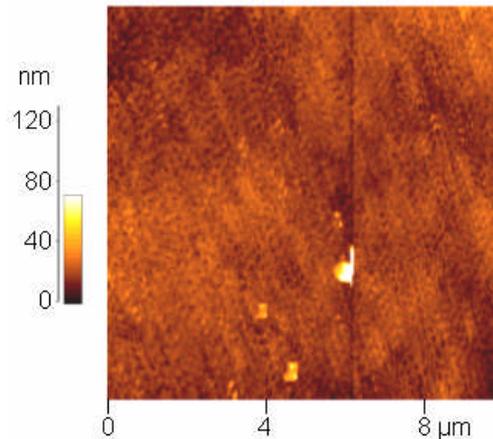


Abb. 7.18: AFM-Aufnahme der Oberfläche des fünfteiligen insgesamt 100 nm dicken Schichtsystems ZrN-Ti-ZrN-Ti-ZrN.

7.3.3. Strukturierung der Oberfläche

Nach der Deposition und Trocknung des Photokopierlackes und der Behandlung mit flüssigem Stickstoff zeigten die Proben unter dem optischen Mikroskop ein Rissnetzwerk.

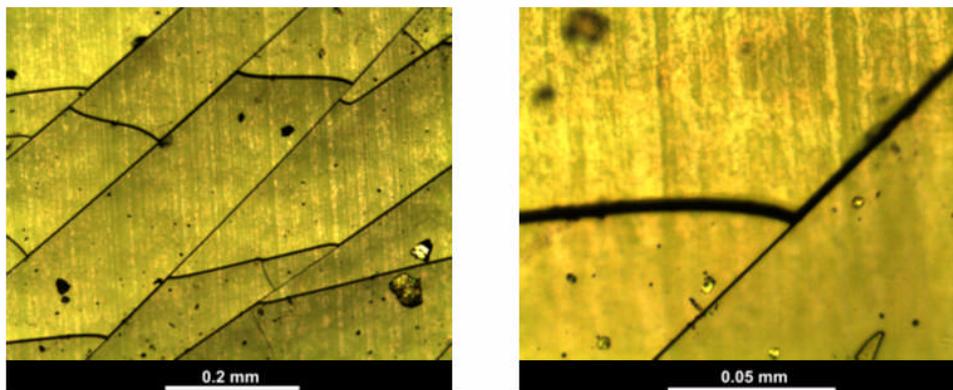


Abb. 7.19: Rissnetzwerke im Photokopierlack und Schleifspuren auf der darunter liegenden Keramikoberfläche bei unterschiedlicher Vergrößerung.

Auf der vorherigen Abbildung sind außerdem die Schleifspuren auf der ZrN-Oberfläche gut zu erkennen.

Betrachtet man die Maske nach dem Ionenstrahlätzen unter dem Mikroskop, so fallen bei beiden verwendeten Strahlströmen und Beschleunigungsspannungen Veränderungen des Photokopierlackes auf.

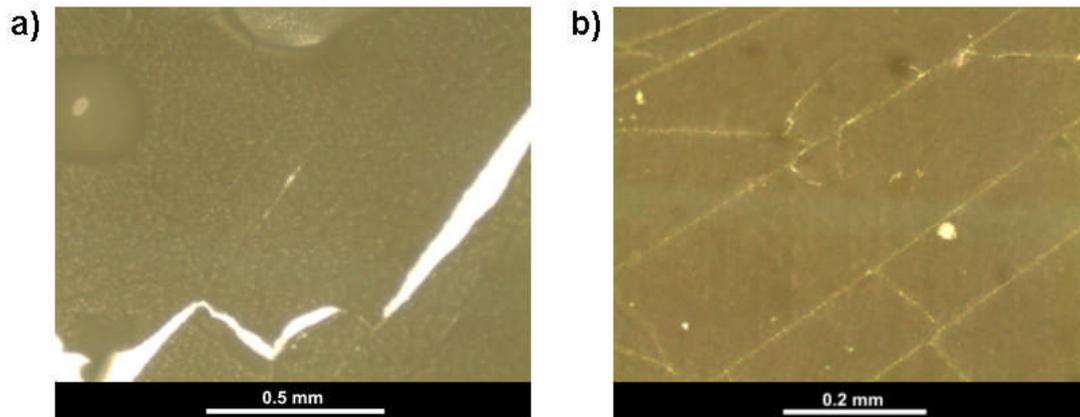


Abb. 7.20: Photokopierlack nach dem Ionenstrahlätzen bei a) 30 mA und 400 V und b) 13 mA und 160 V.

Bei dem hohen Strom und den Ionen mit höherer Energie hat der Photokopierlack Blasen gebildet und die Maske war nach 15 min bereits zerstört. Aus diesem Grund wurden die nachfolgenden Experimente bei niedrigerem Strom und mit energieärmeren Ionen durchgeführt. Bei Verwendung dieser Parameter wurden die zuvor bei gleicher Vergrößerung breiten und dunklen Risslinien nach einer Ätzzeit von 1 h zu sehr feinen und hellen Linien.

Nach dem Entfernen der Maske wurde die ZrN-Oberfläche mit dem AFM untersucht. Um die durch Ionenstrahlätzen erzeugten Strukturen eindeutig von den Schleifspuren unterscheiden zu können, wurden die Aufnahmen mit vor dem Ätzprozess durchgeführten Mikroskopaufnahmen abgeglichen. Durch die unterschiedliche Position des Fokus bei den höher liegenden Rissen und den tiefer liegenden Schleifspuren stellte das kein großes technisches Problem dar. Nun wurde eine Linescan so in die AFM-Aufnahme hineingelegt, dass die Linie zumindest einen zuvor identifizierten Riss (roter Pfeil in Abb. 7.21 a)) schneidet. Dadurch konnte die Tiefe der erzeugten Kanäle bestimmt werden. Diese betrug $65 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Bei diesem Wert wurden nur Kanäle einbezogen, die sehr deutlich auf den AFM-Aufnahmen zu erkennen waren. Ansonsten wurden auch Kanäle mit einer Tiefe von deutlich unter 50 nm gemessen.

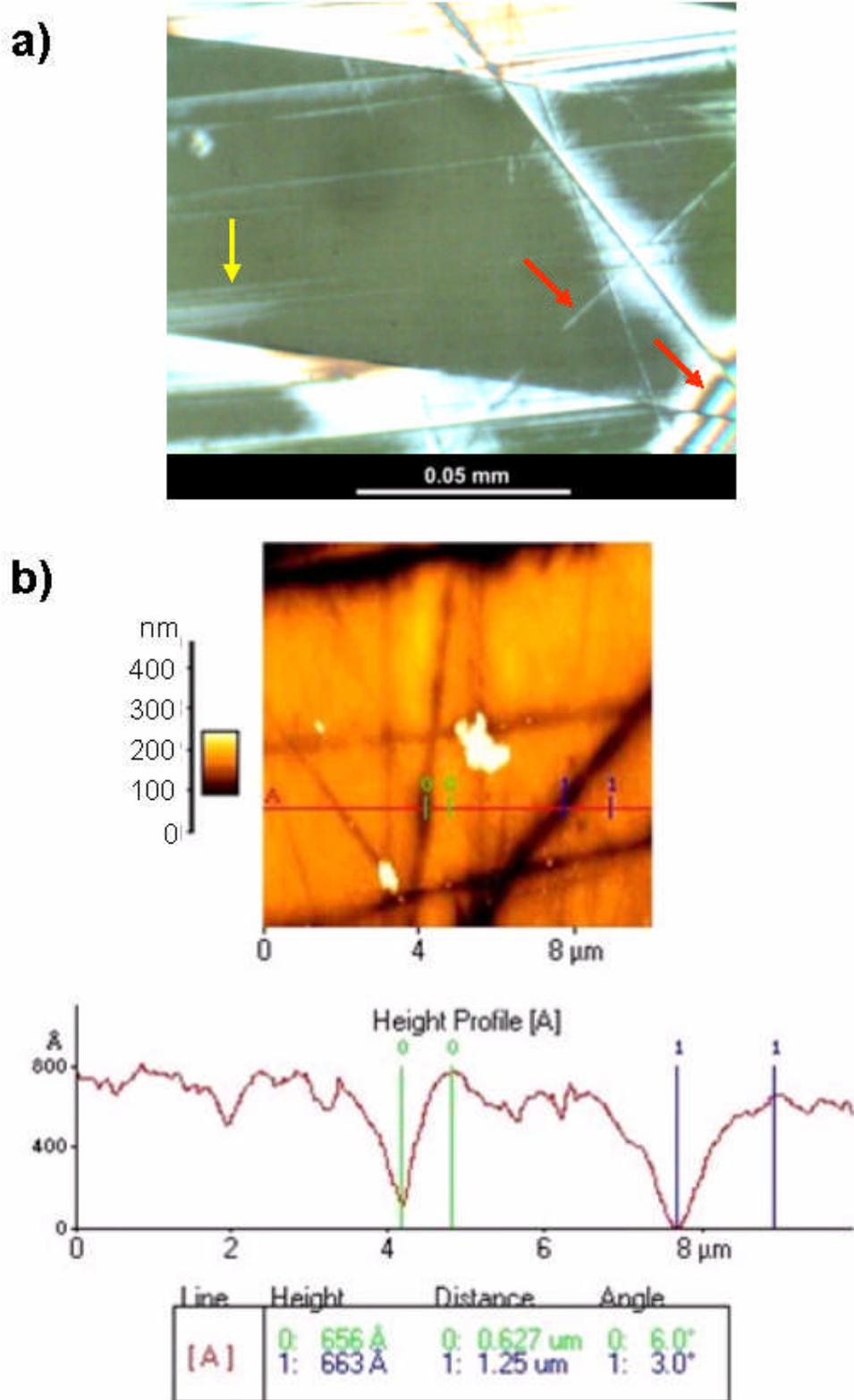


Abb. 7.21: Untersuchungen an gleicher Probenposition:
 a) Optische Mikroskopie einer Maske mit Rissen (roter Pfeil) und Schleifspuren (gelber Pfeil)
 b) AFM-Aufnahme mit Linescan durch zwei zuvor identifizierte Risse.

Bei den Untersuchungen der zur Herstellung der invertierten Struktur, fällt nach dem Entfernen des Photokopierlacks auf, dass die zurückbleibenden Kohlenstoffstrukturen viel breiter als die Risse in dem Photokopierlack sind.

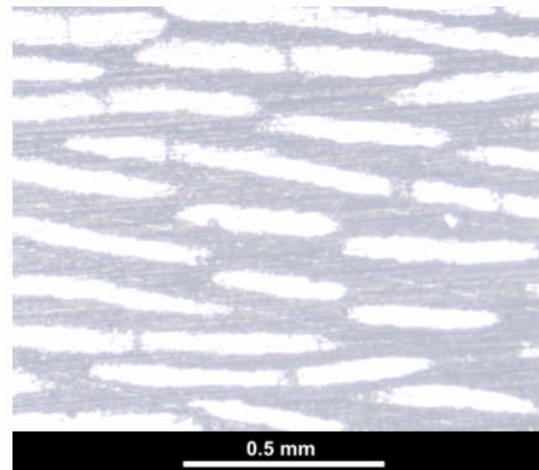


Abb. 7.22: Kohlenstoffstrukturen auf ZrN-Substrat nach Entfernung des Photokopierlackes.

Um die Höhendifferenz zu bestimmen, wurden die Proben ebenfalls mit dem AFM vermessen und der Höhenunterschied mit Hilfe von Linescans bestimmt (Vgl. Abb. 7.23). Dabei ergab sich ein Höhenunterschied von $120 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$.

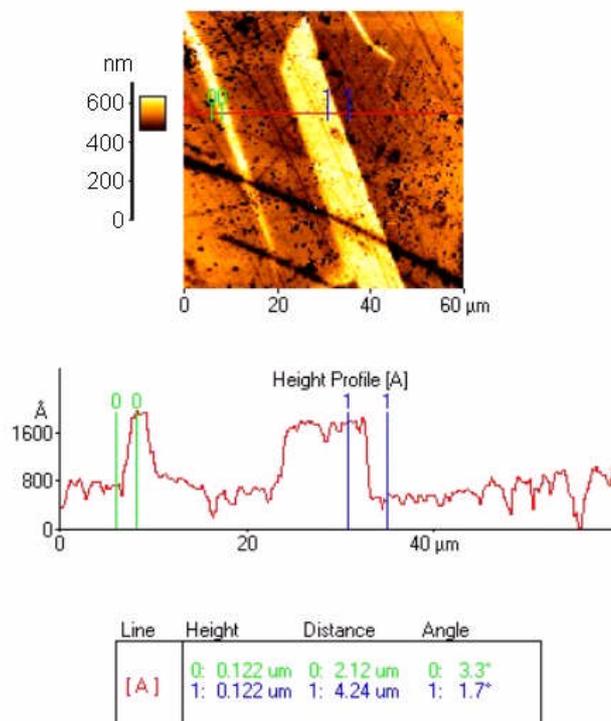


Abb. 7.23: AFM-Aufnahme mit Linescan nach kompletter Durchführung des Verfahrens zur Herstellung invertierter Strukturen.

8. Diskussion

8.1. CNT-Brücken in Epoxyd-Harz

8.1.1. Rissbildung

Um einen Film zu zerreißen, müssen lokal so große mechanische Spannungen eingebracht werden, dass bei der Rissbildung genügend elastische Energie frei wird, um die benötigte Energie zur Bildung von zwei neuen Oberflächen auszugleichen (Vgl. Kap. 4.2).

Bei der Rissbildung durch das Ätzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird die Probe durch die exotherme chemische Reaktion der konzentrierten Säure mit dem Epoxydharz erwärmt. Durch den Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von dem Glassubstrat ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und dem Epoxydharz (ca. $56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) entstehen die mechanischen Spannungen im Epoxydfilm. Nach einer bestimmten Zeit ist die kritische Temperatur erreicht, bei der die zur Rissbildung benötigte mechanische Spannung in den Film induziert wurde, sodass der Film reißt. Wie bereits beschrieben, hängt die Rissbildung in Filmen stark von der Schichtdicke ab. Die Ergebnisse der Experimente mit unterschiedlichen Schichtdicken zeigen, dass die optimale Schichtdicke für die Rissbildung in Epoxyharz-CNT-Kompositen bei $120 \mu\text{m}$ liegt. Aus diesem Grund wurde in den weiteren Experimenten auch mit dieser Schichtdicke weitergearbeitet.

Der Unterschied der Rissbreite in den beiden verwendeten Epoxydharzen kommt durch die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften zustande. Das amingehärtete Epoxyd weist eine niedrigere Zugfestigkeit (ca. 75 kN/mm^2) auf als das anhydridgehärtete Epoxyd (ca. 85 kN/mm^2). Gleichzeitig ist die Dehnung für das erstgenannte Harz größer (Amin: ca. 5,9 %, Anhydrid: 4,9 %). Einerseits erklärt es sich dadurch, dass bei dem amingehärteten Epoxydharz die Risse während des Ätzprozesses schneller entstehen, da die kritische Belastung hier niedriger liegt. Andererseits wird aufgrund der größeren Dehnung das Material durch die mechanischen Spannungen vor der Rissentstehung weiterauseinander gezogen als beim anhydridgehärteten Epoxydharz. Dadurch sind die Risse in dem amingehärteten Epoxyd breiter. Da die Länge der verwendeten Kohlenstoff-Nanoröhren im Bereich weniger μm liegt, ist es wahrscheinlicher, dass die CNTs einen mit einer Breite unter

1 μm schmalen Riss überbrücken, als bei einem breiten Riss, der mit 3 bis 5 μm die Länge der meisten Nanoröhren übertrifft, sodass diese den Riss gar nicht vollständig überbrücken können. Aus diesem Grund wurde die Konzentration bei den späteren Untersuchungen auf das anhydridgehärtete Harzsystem gelegt.

Bei einer genauen Einhaltung des vom Hersteller angegebenen Mischungsverhältnisses und einer guten Durchmischung findet während des Härtingsprozesses eine komplette Vernetzung des Epoxydharzsystems statt. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften für die herkömmlichen Anwendungsgebiete optimiert. Das heißt, das fertig gehärtete Epoxydharz ist in dem Fall sehr stabil gegen mechanische Einflüsse. Verändert man nun beispielsweise den Härteranteil, stimmt die jeweilige Anzahl an funktionellen Gruppen, die an der Vernetzungsreaktion beteiligt sind, nicht mehr überein, sodass die Vernetzung nicht komplett ist. Dadurch wird das Epoxydharz anfälliger gegen mechanische Einflüsse. Da die Probe während des Härtingsprozesses auf 140 °C erhitzt wird, werden während des Abkühlprozesses mechanische Spannungen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten in den Film induziert. Bei empfohlener Zusammensetzung kann das Material dieser Belastung standhalten. Hier führt sie jedoch schon zur Rissbildung, da das Epoxydharz aufgrund der unvollständigen Vernetzung schon bei geringeren Belastungen reißt. Die Ergebnisse bei den Untersuchungen mit einem erhöhten Härteranteil bestätigen das. Da es bei einer Erhöhung der Beschleunigermenge ein ähnliches Ergebnis gibt, lässt darauf schließen, dass auch hier die Vernetzungsreaktion nicht komplett abgeschlossen ist.

Bei der Abkühlung nach der Härtung werden die mechanischen Spannungen ohne Richtungsvorgabe in den Film eingebracht. Da der Film trotz der unvollständigen Vernetzung homogen ist, entsteht das unausgerichtete Rissnetzwerk. Wie oben bereits beschrieben, findet bei einem komplett vernetzten Epoxydharz die Rissbildung nicht während des Abkühlprozesses statt. Daher kann bei diesen Proben der Film strukturiert werden, bevor die Rissbildung mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure erzwungen wird. Durch die Einschnitte im Epoxydfilm wird der Epoxydfilm dazwischen so geschwächt, dass sich dort eine Sollbruchstelle befindet [47]. Wird die kritische mechanische Spannung in diesem Bereich erreicht, reißt der Film entlang der Sollbruchstelle. Dadurch wird der Film jedoch nur lokal relaxiert. Dies wird deutlich, wenn man die Rissstruktur abseits der Sollbruchstelle betrachtet. Dort bildet sich ein Rissnetzwerk, welches dem spontanen Rissnetzwerk bei der

Abkühlung nach dem Härtingsprozess gleicht. Bei den Rissen, die an einer Schnittkante beginnen, ist eine Vorzugsrichtung senkrecht zu den Schnittkanten erkennbar. Dies liegt daran, dass bei einer Rissausbreitung parallel zur und nahe der Schnittkante nur geringfügige mechanische Spannungen relaxiert würden. Das bedeutet, dass für ein Risswachstum in dieser Richtung weniger elastische Energie frei wird, die zur Kompensation der Oberflächenenergie der beiden neu entstehenden Oberflächen benötigt wird. Aus diesem Grund findet eine Rissausbreitung bevorzugt senkrecht zur Schnittkante statt. Dieses Phänomen führt zu einer weiteren Methode zur Herstellung von Rissen mit einer bevorzugten Orientierung. Durch eine schlagartige Belastung am Rand der Probe wird ein kleiner Riss in die Probe eingebracht. Ist dieser Riss größer als die kritische Risslänge, so breitet er sich senkrecht zur Probenkante bis zur gegenüberliegenden Kante aus [45]. Diese Methode funktionierte nur bei einem leicht erhöhten Beschleuniger-Anteil. Einerseits genügte hier die Belastbarkeit noch, um eine spontane Rissbildung durch Abkühlung zu vermeiden, andererseits war das Material durch die unvollständige Vernetzung spröde genug, damit die schlagartige Belastung zu einem ersten Einriss führte, der größer war als die kritische Risslänge.

8.1.2. Brücken

Wie in Kap. 2.5.1 beschrieben, gibt es zwei Möglichkeiten, wie das Epoxydharz-CNT-Komposit unter einer Belastung versagen kann. Zu einer CNT-Brückenbildung kann es jedoch nur kommen, wenn die Kohlenstoff-Nanoröhren aus dem Matrix-Material herausgezogen werden. Das bedeutet, dass die Verbindung zwischen den CNTs und dem Epoxydharz die Schwachstelle dieses Komposites ist. Durch die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 7.4 und 7.5 wird deutlich, dass dies bei Epoxydharz-CNT-Kompositen mit dem empfohlenen Mischungsverhältnis durchaus der Fall ist. Aus der sichtbaren Kontrastlinie in Abb. 7.4 lässt sich außerdem herleiten, dass, durch die Methode des thermischen Verdampfens unter einem kleinen Winkel, die elektrisch isolierende Eigenschaft des Risses erhalten bleibt, da sich unterhalb des Kontrastwechsels kein leitfähiges Material befindet. Da in Abb. 7.5 die CNT-Brücken nur teilweise mit Gold bedeckt sind, wird deutlich, dass die thermische Verdampfung zur vollständigen Kontaktierung von zwei Seiten stattfinden muss. Bei den unvollständigen Brücken muss man zwischen zwei Phänomenen unterscheiden: Bei der unvollständigen Brücke aus Abb. 7.6 a) verläuft unterhalb der Brücke ein

dunkler Streifen. Dieser Kontrast ist identisch mit der Kontrastkante aus Abb. 7.4, die auf dem Abschattungseffekt während des thermischen Verdampfens beruht. Außerdem ist in derselben Abbildung unter der CNT-Brücke ebenfalls ein Streifen erkennbar, der nicht mit Metall bedeckt wurde. Die Ursache hierfür ist ebenfalls der Abschattungseffekt. Zum einen verdeutlicht dieses Phänomen, wie geradlinig der Materialtransport beim thermischen Verdampfen in einem Druckbereich von 10^{-6} mbar ist, zum anderen muss die unvollständige Brücke zum Zeitpunkt des thermischen Verdampfens noch intakt gewesen sein, da ansonsten kein Objekt zum Abschatten mehr vorhanden gewesen wäre. Also wurde die Brücke möglicherweise erst durch den Elektronenstrahl während der REM-Untersuchungen zerstört. Dieses Phänomen tauchte jedoch nur vereinzelt auf. Anders verhält es sich hingegen bei den unvollständigen Brücken aus Abb. 7.6 b). Hier ist kein Abschattungseffekt zu erkennen. Das bedeutet, dass die Brücken schon vor dem thermischen Verdampfen zerstört waren. Man kann davon ausgehen, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren schon bei der Rissbildung gebrochen sind, da zu diesem Zeitpunkt die Belastung auf den CNT am größten ist. Die relativ hohe Anzahl unvollständiger Brücken lässt darauf schließen, dass es sich um ein systematisches Versagen handelt. Die geringe Anzahl an vollständigen Brücken auch bei erhöhten CNT-Gehalt deutet darauf hin, dass auch bei den Proben mit dem empfohlenen Mischungsverhältnis ein Großteil der Kohlenstoff-Nanoröhren nicht aus dem Epoxydharz herausgezogen werden, sondern bei der Rissentstehung brechen. Das bedeutet, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren während des Aushärtungsprozesses so stark kovalent (Vgl. Abb. 6.6) in das Epoxydharz eingebunden sind, dass die funktionalisierten Kohlenstoff-Nanoröhren brechen, bevor sie aus dem Epoxyd herausgezogen werden. Ein weiterer Hinweis auf die starke kovalente Bindung ist die Erhöhung des Bruchwiderstands beim Epoxydharz-CNT-Komposit im Vergleich zum reinen Epoxydharz [30]. Beim Epoxydharz mit dem empfohlenen Mischungsverhältnis besitzt die Epoxydharzmatrix eine höhere Bruchfestigkeit als bei dem veränderten Mischungsverhältnis. Dies hat zur Folge, dass bei erstgenanntem Material bei einer Belastung mehr Last von der Matrix getragen wird, sodass die Belastung der CNTs geringer und die Gefahr des Bruches der Kohlenstoff-Nanoröhren etwas geringer ist. Außerdem ist es möglich, dass einige funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren keinen Reaktionspartner zur kovalenten Bindung finden, da diese zuvor bei der Vernetzungsreaktion eingebaut wurden. Diese schwächer gebundenen Kohlenstoff-Nanoröhren werden bei der

Rissbildung aus dem Material gezogen. Bei einem veränderten Mischungsverhältnis ist die Vernetzung nicht komplett. Deshalb sind dort noch genügend Reaktionspartner, mit denen die funktionalisierten CNTs eine kovalente Bindung bilden können. Eine weitere Erklärung der unerwartet niedrigen Dichte von Brücken könnte in der Verteilung der CNTs in der Epoxydharzmatrix liegen. Bei einer inhomogenen Verteilung der Nanoröhren existieren Bereiche, in denen keine oder nur eine geringe Anzahl von Kohlenstoff-Nanoröhren vorliegen. Da die Bruchfestigkeit durch die CNTs jedoch erhöht wird, bilden gerade diese Bereiche eine Schwachstelle im Film, sodass die Rissbildung dort stattfindet und dementsprechend keine Brücken zu finden sind.

8.1.3. Leitfähigkeit

Die erhöhte Leitfähigkeit der rissfreien Probe im Vergleich zum reinen Epoxydharz (spezifische Leitfähigkeit $\sigma \approx 10^{-8} \text{ S/m}$ [56]) lässt sich durch Perkolation erklären. Ab einer bestimmten kritischen Konzentration von Kohlenstoff-Nanoröhren im Epoxydharz bilden sich komplette Pfade von CNTs, die dann für eine bessere Leitfähigkeit sorgen [56]. Bei erhöhter Temperatur verringert sich der Widerstand etwas. Die Ursache hierfür ist, dass der Widerstand durch den Tunnelprozess zwischen den einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhren dominiert wird. Wie in Kap. 2.6.1 beschrieben, eignet sich das Modell, des durch Fluktuation induzierten Tunnelns, zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei diesem System. Aus Formel 2.5 wird deutlich, dass mit einer höheren Temperatur die Leitfähigkeit zunimmt und damit sich der Widerstand verringert. Da es bei diesen Messungen keinen Riss gab, lässt sich die Streuung der Messwerte hier zum größten Teil mit Ungenauigkeiten während der Leitfähigkeitsmessung erklären. Zunächst einmal war der Abstand zwischen den Kontakten nicht bei jeder Messung exakt 6 mm; die Abweichungen waren hier jedoch nur geringfügig. Ein weiterer Faktor für die Streuung liegt in der möglichen inhomogenen Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhren innerhalb der Epoxydharz-Matrix. Aus dieser folgt, dass die Konzentration von CNTs zwischen den Messkontakten variiert und damit auch die Anzahl der leitfähigen Pfade.

Der Widerstand wird durch die Risse um zwei bis drei Größenordnungen erhöht, da durch die Risse die leitfähigen Pfade durchtrennt werden. Aufgrund der sehr starken Verringerung der Leitfähigkeit im Vergleich zu den rissfreien Proben, wird deutlich, dass der Gesamtwiderstand hier von dem Widerstand über den Riss

dominiert wird. Da die Pfade nicht geradlinig verlaufen, ist die Orientierung der Risse nicht entscheidend für den Widerstandswert, da in jedem Fall Leitungspfade durchtrennt werden, wie aus der schematischen Darstellung deutlich wird. In der Realität ist die Dichte der leitfähigen Pfade viel höher.

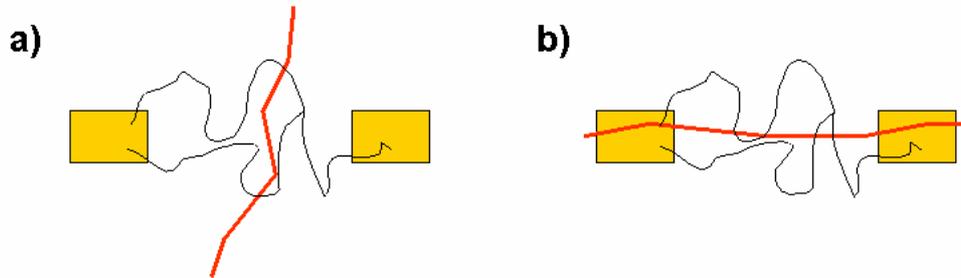


Abb. 8.1: Schematische Darstellung von der Durchtrennung der leitfähigen Pfade (schwarz) durch Risse mit unterschiedlicher Orientierung (rot).

Dass bei Raumtemperatur bei den schmalen Rissen der Widerstand geringer ist als bei breiten Rissen, beruht darauf, dass die Elektronen den Riss überwinden müssen. Der Widerstand über diesen Riss ist von der Breite abhängig und wird mit zunehmender Breite größer.

Bei einem Griffith-Riss müssen die Elektronen den Riss durch Tunneln überwinden. Da der Riss sich zum Substrat hin verjüngt, ist dort die Tunnelwahrscheinlichkeit für ein Elektron am größten. Durch eine Erhöhung der elektrischen Spannung wird das elektrische Feld verstärkt, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit und damit der Strom überproportional erhöht wird. Aus diesem Grund ist der Verlauf der I-V-Kurve bei den breiten Rissen nicht linear. Dass der Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie bei den schmalen Rissen linear und auch der Widerstand deutlich geringer ist als bei den breiten Rissen, liegt daran, dass diese Risse wahrscheinlich nicht bis zum Substrat durchgehen. Bei dieser Art von Rissen werden lediglich die meisten leitfähigen Pfade durchtrennt und dadurch der Widerstand erhöht. Dass ein Großteil der CNT-Pfade durch einen Riss durchtrennt wird, der nur den oberen Teil des Films zerteilt, ist ein weiterer Hinweis auf die inhomogene Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhren.

Bei Erwärmung der Probe dehnt sich das Epoxydharz aus. Durch diesen Effekt wird der Riss schmaler, wodurch sich der Widerstand verringert. Bei den breiten Rissen ist die Leitfähigkeit so stark angestiegen, dass beinahe der Wert der rissfreien Probe erreicht wird. Das bedeutet, dass die Risskanten bei dieser Temperatur wieder

so nah zusammen sind, dass unterbrochene leitfähige Pfade praktisch wieder verbunden werden. Hierzu muss sich in dem Rissbereich genügend bewegliches Material befinden. Mithilfe des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α lässt sich abschätzen, wie groß dieser Bereich, welcher durch den Abstand zum Riss l_0 definiert wird, ca. sein muss. Der lineare Ausdehnungskoeffizient α ist folgendermaßen definiert:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \Delta T$$

Formel 8.1: *Definition des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α mit der Ausgangslänge l_0 , der Längenänderung Δl und der Temperaturänderung ΔT .*

Setzt man nun, da der Riss von beiden Seiten gleichzeitig geschlossen wird, für die Längenänderung die halbe Rissbreite, die Temperaturdifferenz und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten für das Epoxydharz ein, so ergibt sich für einen 5 μm breiten Riss ein Abstand vom Riss von ca. 1 mm, in dem das Material beweglich sein muss. Bei einer Schichtdicke von 120 μm ist dieser Wert besonders für den oberen Teil des Films realistisch, da dort der Film nicht so stark durch die Bindung an das Substrat in der Bewegung eingeschränkt ist. Durch die extrem große Änderung des Widerstandes, eignet sich dieser hervorragend als Maß für die Ausdehnung des Epoxydharz-CNT-Komposites unter bestimmten Voraussetzungen.

Obwohl bei den schmalen Rissen nach der obigen Abschätzung der bewegliche Bereich deutlich kleiner sein muss, wird hier der Riss offenbar nicht komplett geschlossen, da hier der Widerstand bei 70° C deutlich größer ist als bei den breiten Rissen. Das liegt daran, dass die Bindung an das Substrat an diesen Stellen deutlich größer und dadurch die Beweglichkeit des Filmmaterials deutlich geringer ist. Aus diesem Grund kann sich der Riss nur teilweise verschließen, wodurch die Leitfähigkeit zwar deutlich ansteigt, jedoch wesentlich niedriger ist, als bei den breiten Rissen und den rissfreien Proben.

Die Messungen bei Raumtemperatur nach der Erwärmung auf 70 °C erbrachten nahezu identische Werte wie bei den Messungen vor der Erwärmung. Das bedeutet, dass der Prozess, der die Änderung des Widerstands verursacht, reversibel ist. Bei der thermischen Ausdehnung handelt es sich um einen solchen reversiblen Prozess.

Die stärkere Streuung im Vergleich zu den Messungen bei den rissfreien Proben lässt sich durch die unterschiedliche Rissbreite erklären. Bei den schmalen Rissen spielt zusätzlich noch die Risstiefe eine Rolle. Je tiefer der Riss ist, desto mehr leitfähige Pfade werden durchtrennt und desto höher ist der Widerstand.

8.2. Zinkoxid-Nanostrukturen

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, ZnO-Nanonadeln aus einer aufgedampften Zink-Schicht herzustellen. Bei 500 °C findet eine Reaktion des Zinks mit dem Sauerstoff aus der verwendeten Atmosphäre statt, sodass sich Zinkoxid bildet:

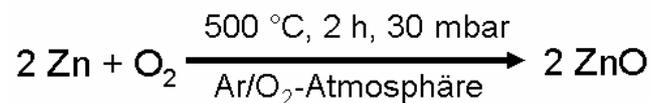


Abb. 8.2: Reaktionsbedingungen bei der Umwandlung von Zink in Zinkoxid.

Anders, als bei der Verwendung einer freistehenden Zn-Folie für die Bildung von ZnO-Nanostrukturen [10], gab es während der Umwandlung der auf einem Glas-Substrat deponierten Schicht nicht das Problem, dass die Proben durch die Hitze verformt wurden, obwohl die Umwandlungstemperatur über dem Schmelzpunkt des Zinks liegt. Der Grund hierfür ist, dass das verwendete Substrat bei diesen Temperaturen stabil bleibt. Im Vergleich zu den gewöhnlichen VLS-Prozessen findet hier ein anderer Wachstumsmechanismus statt. Bei diesem Wachstumsmechanismus diffundieren die Zinkatome durch das feste Zinkoxid und reagieren an der Spitze der Nadel mit dem gasförmigen Sauerstoff, wodurch die Nadel weiter anwächst. Bei diesem Prozess wird die Wachstumsrate durch die Diffusionsgeschwindigkeit limitiert [10]. Unter den gegebenen Bedingungen hatten die ZnO-Nanonadeln eine Länge von mehreren Mikrometern und eignen sich deshalb sehr gut zur Sensorik. Hierzu verbindet man zwei voneinander isolierte Kontakte mit diesen ZnO-Nanonadeln, die hervorragende sensorische Eigenschaften besitzen.

8.3. Ti/Keramik-Oberflächen

8.3.1. Filmherstellung

Durch die Glättung der Titan-Substrate kann die Wachstumsart der Keramiken während der Sputterdeposition besser untersucht werden. Da sich bei den hergestellten Schichten die Rauheit nur geringfügig änderte, kann man davon ausgehen, dass die verwendeten Keramiken schichtweise auf dem Titan aufwachsen. Diese Wachstumsart ist jedoch für den geplanten Aufbau der Implantatsbeschichtung ungeeignet. Bei der Deposition von TiO_2 auf eine raue Titanoberfläche nimmt die Rauheit ab. Anders, als beim thermischen Verdampfen, ist bei der Sputterdeposition der Abschattungseffekt nicht so stark ausgeprägt, da der Materialtransport bei dieser Methode weniger gerichtet ist. Vielmehr ist es hier so, dass in den Vertiefungen mehr Material deponiert wird als bei den höheren Stellen. Dadurch werden die Höhenunterschiede an der Oberfläche verringert, was wiederum zu einer geringeren Rauheit insgesamt führt. Die so erzeugte Schicht hat also keine konstante Schichtdicke, was dem geplanten Schichtaufbau näherkommt.

Bei der Deposition von Titan entsteht unabhängig von der Schichtdicke und dem Substratmaterial eine gleichmäßige, geschlossene Schicht, sodass man auch hier von einem schichtweisen Wachstum ausgehen kann. Demnach stellt die Wachstumsart beim Titan kein Problem bei der Herstellung der Implantat-Beschichtung dar. Die Rauheitsuntersuchungen des Schichtsystems zeigen noch einmal, dass das Problem für die Herstellung der Beschichtung bei dem vom ZrN bevorzugten Frank-van der Merve-Wachstum liegen. Außerdem ist erkennbar, dass durch die abschließende Keramik-Schicht eine ebene Fläche für die weitere Strukturierung automatisch gegeben ist.

8.3.2. Strukturierung

Durch das Eintauchen in den flüssigen Stickstoff wird die gesamte Probe zunächst auf -196 °C heruntergekühlt und nach dem Herausholen anschließend wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Da die beiden Materialien unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten haben, werden in dem Film mechanische Spannungen eingebracht, die zur Rissbildung führen.

Durch das Ionenstrahlätzen mit hohem Strahlstrom und hoher Beschleunigungsspannung wurde der Photokopierlack durch den Ionenstrahl so stark

erhitzt, dass es zur Blasenbildung und Zerstörung des Films kam. Bei niedrigerem Strahlstrom und geringerer Beschleunigungsspannung führt der Ionenstrahl zu einem Anschwellen des Photokopierlackes, und die Risse werden dadurch geschlossen. Daher wird nur zu Beginn des Ionenstrahlätzens auch tatsächlich Material aus dem Substrat entfernt und damit die Oberfläche strukturiert. Da der maximale beobachtete Höhenunterschied der eingebrachten Strukturen bei gleicher Ätzzeit von 1 h etwa halb so groß ist wie bei den Untersuchungen zu den invertierten Strukturen, waren die Risse nach einer Ätzzeit von etwa 30 Minuten komplett geschlossen. Diese Schließung der Maske ist damit der limitierende Faktor bei dieser Methode zur Strukturierung von Keramikoberflächen.

Bei der Methode zur Herstellung der invertierten Strukturen fällt zunächst die Verbreiterung der Rissstrukturen bei der Deposition der Maske aus amorphem Kohlenstoff auf. Dies ist ein eindeutiger Hinweis auf die Delamination des Photokopierlackes während der Rissbildung. Aufgrund des relativ hohen Kammerdrucks (10^{-4} mbar) findet der Materialtransport bei dieser Art des thermischen Verdampfens nicht mehr gerichtet statt, und der Kohlenstoff gelangt durch die Kollision mit anderen Molekülen auf das Substrat unter der delaminierten Schicht (Vgl. Abb. 8.3). Nach dem Entfernen der Maske ist dann erkennbar, wie stark der Film delaminiert ist.

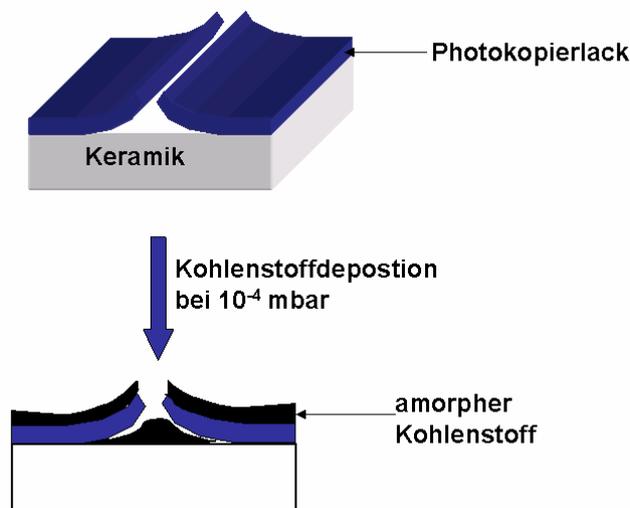


Abb. 8.3: Schematische Darstellung der Kohlenstoffablagerung unter der delaminierten Schicht aus Photokopierlack.

Da bei diesem Ansatz die Schichtdicke der Maske begrenzt ist, ist bei dieser Methode der Herstellung von Oberflächenstrukturen durch Ionenstrahlätzen das

Verhältnis der Abtragungsraten des Masken- und Substratmaterials entscheidend für den maximalen Höhenunterschied bei den Strukturen. Da der Kohlenstoff während des Ionenstrahlätzens komplett entfernt wurde und Maskenmaterial und Substrat gleichzeitig abgetragen wurden, lässt sich dieses Verhältnis leicht aus der Schichtdicke der Maske (150 nm) und der mit dem AFM bestimmten Höhendifferenz auf dem ZrO₂-Substrat (ca. 120 nm) bestimmen:

$$\frac{\text{Abtragsrate ZrO}_2}{\text{Abtragsrate C}} = \frac{120 \text{ nm}}{150 \text{ nm}} = \frac{4}{5}.$$

Damit wird der Kohlenstoff zwar schneller abgetragen als die Keramik, aber dennoch können mit dieser Methode ansehnliche Höhenunterschiede erreicht werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Beispiele für die Herstellung von auf ein- und zwei-dimensionalen Füllern beruhenden Kompositen, mit Hinblick auf Herstellungsverfahren ohne technisch aufwendige Mikrostrukturierung dargestellt.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Komposite mit funktionalen eindimensionalen Füllmaterialien durchaus für die Sensorik eignen. Ferner wurden mit einfachen Methoden Brücken aus Kohlenstoff-Nanoröhren über einen isolierenden Riss hergestellt. Dabei ist ein Hauptproblem, dass die Anzahl der Nanobrücken gering ist. Dies liegt in der inhomogenen Verteilung der Kohlenstoff-Nanoröhren und / oder der starken Bindung der Kohlenstoff-Nanoröhren an die Epoxydharz-Matrix. Letzteres Problem kann man durch die Verwendung von nicht funktionalisierten CNTs lösen, wobei dadurch wiederum die Dispersion beeinträchtigt werden könnte. Außerdem wurde eine Orientierung der Risse mit sehr einfachen Mitteln erreicht, sodass die thermische Verdampfung unter Ausnutzung des Abschattungseffekts, die ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden konnte, ein probates Mittel zur Kontaktierung von auf CNT-Brücken basierenden Sensoren ist. Durch die Wahl der verwendeten Kohlenstoff-Nanoröhren kann der Durchmesser der Brücken kontrolliert werden. Hinzu kommt, dass durch eine entsprechende Wahl des durch thermisches Verdampfen deponierten Materials gesteuert werden kann, auf welches Gas der Sensor reagiert.

Durch eine geeignete Vorstrukturierung des Substrats wurde mittlerweile gezeigt, dass es möglich ist, zwei durch einen schmalen ($< 10 \mu\text{m}$) Spalt voneinander isolierte Zn-Kontakte herzustellen. Nach der Umwandlung wird der Spalt durch einige ZnO-Nadeln überbrückt. Dies konnte auf Basis der hier hergestellten Zn-Filme, wie durch die REM-Aufnahme (siehe Abb. 9.1) gezeigt wird, in einer weiteren Doktorarbeit [M. Sc. Seid Jebri] erreicht werden.

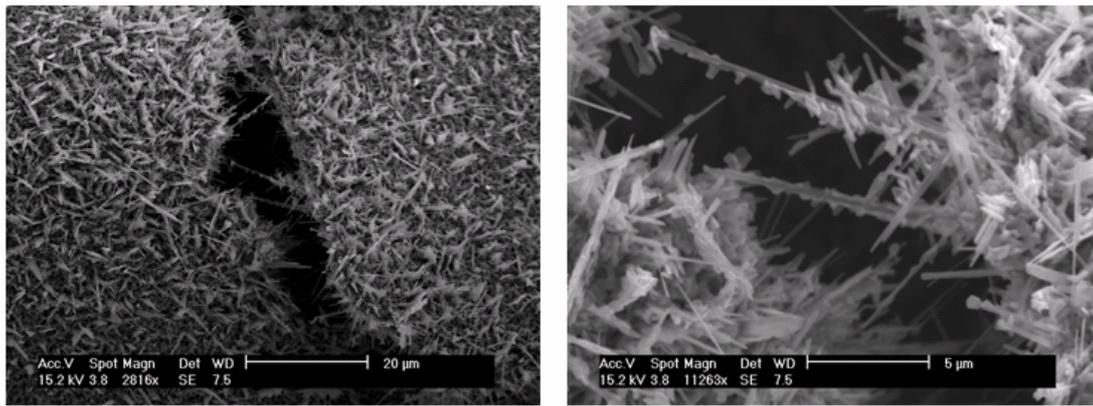


Abb. 9.1: REM-Aufnahmen: ZnO-Nadeln überbrücken einen Spalt.

Aufgrund der sensorischen Eigenschaften des Zinkoxids [8] in Verbindung mit der Nanostruktur sind auch hier sehr gute sensorische Eigenschaften zu erwarten. Jedoch besteht gegenüber dem verwendeten Kompositsystem ein Nachteil darin, dass der Durchmesser der Nadeln bisher nicht gesteuert werden kann. Ein weiterer Nachteil liegt in dem niedrigeren Aspektverhältnis des Spaltes. Dadurch kann der Abschattungseffekt nicht für die Kontaktierung der Brücken genutzt werden. Dadurch wiederum können die Nadeln nicht als Substrat genutzt werden. Deshalb sind Sensoren, die mit dieser Methode hergestellt wurden, auf die sensorischen Eigenschaften des Zinkoxids beschränkt.

Besonders beeindruckend ist der starke Abfall des Widerstandes über einen Riss bei Ausdehnung des Epoxydharz-CNT-Komposites durch eine Erwärmung des Materials. Es ist bekannt, dass Polymere sich nicht nur bei Temperaturerhöhung sondern auch durch die Aufnahme von verschiedenen Gase ausdehnen und dieses Phänomen zur Herstellung von Gassensoren genutzt werden kann [11]. Da die Änderung des Signals in diesem Fall extrem groß ausfällt, eignet sich die in dieser Arbeit verwendete Kombination aus Epoxydharz-CNT-Komposit und Rissstruktur, in Verbindung mit dem sehr einfachen Herstellungsprozess, hervorragend für die Produktion von Gassensoren.

Bei den Untersuchungen zu den Kompositen mit zweidimensionalen Objekten als Füllmaterial konnte zwar ein Schichtsystem aus Titan und Zirkoniumnitrid hergestellt werden, jedoch nicht in der Art und Weise, die die mechanischen Eigenschaften eines Zahnes am besten nachbilden. Der Grund hierfür liegt in dem vom ZrN bevorzugten schichtweisen Wachstum. Mit der Verwendung von rauen Oberflächen konnte am ehesten die Wachstumsart geändert werden, jedoch auch dies

nur in nicht ausreichender Form. Um also eine optimale Beschichtung zu erreichen, muss es gelingen, durch Variation weiterer Parameter, wie z.B. Substrat-Temperatur und Depositionsrate, ZrN im Volmer-Weber-Modus auf einer Titan-Oberfläche zu deponieren.

Auch bei den Keramikoberflächen konnte gezeigt werden, dass die Rissbildung in Filmen eine sehr einfache Methode zur Strukturierung von Filmen ist. Bei geeignetem Schichtmaterial kann so sehr schnell eine Maske für einen anschließenden Prozessschritt hergestellt werden. Zur Strukturierung von Keramik-Oberflächen kann amorpher Kohlenstoff durchaus als Maskenmaterial benutzt werden. Die Methode der Rissbildung zur Strukturierung von Oberflächen lässt sich also bei verschiedensten Materialien verwenden. Da es mit der Methode des Ionenstrahlätzens durch eine Probenrotation auch möglich ist, Oberflächen unterschiedlicher Orientierung in nur einem Prozessschritt zu strukturieren, ist dies auch für Anwendungen, wie z.B. Zahnimplantate, durchführbar. Um jedoch die Wirkung von solchen Strukturen auf die Verbindung von Implantat zum Gewebe zu untersuchen, sind klinische Studien erforderlich. Durch die Deposition von antibakteriell wirksamen Substanzen, wie Silber-Nanopartikeln, kann zusätzlich die Konzentration von Bakterien auch aktiv verringert werden [57], wodurch das Risiko einer Entzündung verringert wird.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporajtchenko, F. Faupel
Nanotechnology **17**, 3499-3505 (2006)

- [2] U. Schürmann, H. Takele, V. Zaporajtchenko, F. Faupel
Thin Solid Films **515**, 801-804 (2006)

- [3] G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski
Chemical Society Review **28**, 179-185 (1999)

- [4] B. J. Murray, E. C. Walter, R. M. Penner
Nanoletters 4 (4), 665-670 (2004)

- [5] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner
Science **293**, 2227-2231 (2001)

- [6] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishiogami, A. Zettl
Science **287**, 1801-1804 (2000)

- [7] J. Kong, M. G. Chapline, H. Dai
Advanced Materials **13 (18)**, 1384-1386 (2001)

- [8] R. Martins, E. Fortunato, P. Nunes, I. Ferreira, A. Marques, M. Bender,
N. Katsarakis, V. Cimalla, G. Kiriakidis
Journal of Applied Physics **96 (3)**, 1398-1408 (2004)

- [9] A. Dutta, S. Basu
Journal of Materials Science: Materials in Electronics **6**, 415-418 (1995).

- [10] X. Wen, Y. Fang, Q. Pang, C. Yang, J. Wang, W. Ge, K. S. Wong, S. Yang
Journal of Physical Chemistry B **109**, 15303-15308 (2005)

-
- [11] C. Hanisch, A. Kulkarni, V. Zaporojtchenko, F. Faupel
Journal of Physics: Conference Series **100**, 052043 (2008)
- [12] H. Schaumberg: *Polymere*.
Teubner Verlag, Stuttgart (1997)
- [13] D. B. Miracle, S. L. Donaldson: *Composites*.
ASM Handbook, Volume 21, ASM International, Material Park, Ohio (2001)
- [14] L.H. Sperling: *Introduction to Physical Polymer Science*.
3rd edition, John Wiley, New York (2001)
- [15] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich
Soviet Journal of Physical Chemistry **26**, 88–95 (1952)
- [16] S. Iijima
Nature **354**, 56-58 (1991)
- [17] J. P. Lu
Physical Review Letters **79** (7), 1297-1300 (1997)
- [18] S. Nuriel, L. Liu, A. H. Barber und H.D. Wagner
Chemical Physics Letters **404** (4-6), 263-266 (2005)
- [19] P. J. F. Harris
International Material Reviews **49** (1), 31-43 (2004)
- [20] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs,
C. Dekker
Nature **386** (3), 474-477, 1997
- [21] E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou
Composites Science and Technology **61** (13), 1899-1912 (2001)

- [22] C. Berger, Y. Yi, Z.L.Wang, W.A. de Heer
Applied Physics A **74**, 363–365 (2002)
- [23] F. Kreupl, A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Steinhögl, M. Liebau, E. Unger,
W. Hönlein
Microelectronic Engineering **64**, 399-408 (2002)
- [24] R. Vajtai, S. K. Biswas, B. Wei, G. Meng, Y. J. Jung and P.M. Ajayan
Nanopages **1**, 45-68 (2006)
- [25] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus und M. S Dresselhaus
Applied Physics Letters **60 (18)**, 2204-2206 (1992)
- [26] E. Hornbogen, H. Warlimont: *Metalle*
5. Auflage, Springer Verlag, Berlin (2006)
- [27] A. Urbieto, P. Fernández, J. Piqueras, T. Sekiguchi
Semiconducting Science Technology **16 (7)**, 589-593 (2001)
- [28] G. W. Ehrenstein: *Polymer-Werkstoffe - Struktur, Eigenschaften, Anwendung*.
2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München (1999)
- [29] J. C. Halpin, J. L. Kardos
Journal of Applied Physics **43 (5)**, 2235 (1972)
- [30] B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, M. C. M. Nolte, K. Schulte
Composites Science and Technology **66**, 3115-3125 (2006)
- [31] R. P. Vinci, J. J. Vlassak
Annual Review of Materials Science **26**, 431-462 (1996)
- [32] S. Mack, M. A. Meitl, A. J. Baca, Z.-T. Zhu, J. A. Rogers
Applied Physics Letters **88**, 213101 (2006)

-
- [33] M. Ohring: *The Materials Science of Thin Films*.
Academic Press, London (1992)
- [34] D. Stauffer, D. Ahorony: *Perkolationstheorie - Eine Einführung*.
VCH Verlag, Weinheim (1995)
- [35] M. B. Isichenko
Reviews of Modern Physics **64** (4), 961-1043 (1992)
- [36] E. J. Garboczi, K. A. Snyder, J. F. Douglas, M. F. Thorpe
Physical Review E **52** (1), 819-828 (1995)
- [37] P. Sheng, E.K. Sichel, J. I. Gittleman
Physical Review Letters **40** (18), 1197-1200 (1978)
- [38] D. L. Smith: *Thin Film Deposition - Principles & Practice*.
McGraw-Hill (1995)
- [39] S. W. Wolf, R. N. Tauber: *Silicon Processing for VLSI Era, Vol.1 Process Technology*
Lattice Press (1999)
- [40] *Electropolishing: A User's Guide to Applications, Quality Standards and Specifications*.
Delstar Metal Finishing, Inc. (2003)
- [41] *Manual of Instructions: STRUERS Lectropol-5 Electropolishing & Etching System*.
Struers (1998)
- [42] E. Klokholm
IBM Journal of Research and Development **31** (5), 585-591 (1987)

- [43] J. J. Prescott: *Applied Elasticity*.
Dover Publications, New York (1961)
- [44] A. Kelly: *Strong Solids*.
Clarendon Press, Oxford (1976)
- [45] R. F. Cook, Z. Suo
MRS Bulletin **27** (1) 45-51 (2002)
- [46] Z. Suo: *Fracture in Thin Films*.
Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd.
(2001)
- [47] R. Adelung, O. C. Aktas, J. Franc, A. Biswas, R. Kunz, M. Elbahri, J. Kanzow,
U. Schürmann, F. Faupel
Nature Materials **3**, 375-379 (2004)
- [48] G. I. Barenblatt
Advanced Applied Mechanics, **7**, 55-131 (1962)
- [49] G. Beitel: *Charakterisierung eines Ag/Al₂O₃-Katalysators mittels Rasterkraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie*.
Dissertationsschrift, Universität Ulm (1994)
- [50] A. Büttner: *Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktors: Herstellung dünner metallischer Schichten auf porösen keramischen Supporten*.
Dissertationsschrift, Technische Fakultät der CAU zu Kiel (2003)
- [51] *AutoProbe CP-Research User's Guide - Part II: Advanced Techniques*.
Park Scientific Instruments (1994)
- [52] M. Elbahri, S. K. Rudra, S. Wille, S. Jebril, M. Scharnberg, D. Paretkar,
R. Kunz, H. Rui, A. Biswas, R. Adelung
Advanced Materials **18**, 1059-1062 (2006)

-
- [53] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens: *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*.
Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1995)
- [54] E. Fuchs, H. Oppholzer, H. Rehme: *Particle Beam Microanalysis - Fundamentals, Methods and Applications*.
VCH, Weinheim (1990)
- [55] F. H. Gojny, M. H G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte
Composite Science and Technology **64**, 2363-2371 (2004)
- [56] F. H. Gojny, M. H G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, K. Schulte
Polymer **47**, 2036-2045 (2006)
- [57] V. Zaporojtchenko, R. Podschun, U. Schürmann, A. Kulkarni, F. Faupel
Nanotechnology **17**, 4904-4908 (2006)

Liste der eigenen Publikationen

J. Zekonyte, V. Zaporojtchenko, S. Wille, U. Schürmann, F. Faupel: *Structural and chemical surface modification of polymers by low-energy ions and influence on nucleation, growth and adhesion of noble metals.*

Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, K.L. Mittal (Ed.), **3**, 243-248 (2004)

V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, S. Wille, U. Schürmann, F. Faupel: *Tailoring of the PS surface with low energy ions: Relevance to growth and adhesion of noble metals.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B (NIMB) **236**, 95-102 (2005).

R. Adelung, M. Elbahri, S. K. Rudra, A. Biswas, S. Jebril, R. Kunz, S. Wille, M. Scharnberg: *Employing thin film failure mechanisms to form templates for nano-electronics.*

MRS Proceedings **875**, O11.3/B7.3 (2005)

M. Elbahri, S. K. Rudra, S. Wille, S. Jebril, M. Scharnberg, D. Paretkar, R. Kunz, H. Rui, A. Biswas, R. Adelung: *Employing Thin-Film Delamination for the Formation of Shadow Masks for Nanostructure Formation.*

Advanced Materials **18**, 1059-1062 (2006)

M. Elbahri, S. Jebril, S. Wille, and R. Adelung: *Simple ways to complex nanowires and their application.*

Eingeladener Beitrag in: Advances in Solid State Physics **48** (Ed. R. Haug), Springer, Heidelberg, 27-38 (2009)

Unter meiner Beteiligung an der Anleitung sind folgende Arbeiten in der Arbeitsgruppe Funktionale Nanomaterialien entstanden:

Songmei Wu, Master Thesis: *Trenched metallized Carbon nanotube composites for potential H₂ sensor application*, September 2005

Tania Claudio, Master Thesis: *Nanocomposite Coatings for Dental Implants*, Mai 2008

Tönjes Koschine, Bachelor-Arbeit: *Entwicklung einer einfachen Methode zur Herstellung von auf Kohlenstoffnanoröhren basierten Sensoren*, September 2008

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Rainer Adelung für die Möglichkeit danken, an dieser interessanten Thematik zu arbeiten. Die Diskussionen mit ihm brachten mich und meine wissenschaftliche Tätigkeit stets voran.

Ebenso möchte ich Prof. Franz Faupel danken. Vor der Berufung von Prof. Rainer Adelung übernahm er die Betreuung meiner Arbeit. Ferner gab er mir die Möglichkeit, zahlreiche Experimente in seinen Labors durchzuführen.

Besonderer Dank gebührt auch Dipl.-Ing. Stefan Rehders, der nicht nur den in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffverdampfer, die Vorrichtung für das Slip-Casting und die Zn-Verdampfungskammer entwickelt und konstruiert hat, sondern mir auch bei kleineren und größeren Problemen bei der Durchführung von Experimenten immer eine Hilfe war.

An dieser Stelle möchte ich auch Dipl.-Ing. Rainer Kloth für die Unterstützung bei diversen Rechnerproblemen danken.

Meinen Bürokollegen Dipl.-Ing. Christian Hanisch und Dipl.-Chem. Christina Pakula danke ich für die freundschaftliche Begleitung während meiner Doktorarbeit in und außerhalb der Arbeitszeit.

Außerdem möchte ich meinen Kooperationspartnern von dem Institut für Kunststoffe und Verbundwerkstoffe unter der Leitung von Prof. Karl Schulte an der TU Hamburg-Harburg für die gute Zusammenarbeit danken. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Dr. Florian Gojny, Dipl.-Ing. Malte Wichmann und Dipl.-Ing. Sam Buschhorn.

Ferner möchte ich M. Sc. Seid Jebril für die Hilfe bei der Herstellung der ZnO-Nanostrukturen und Dr. Bin Yang für die Zusammenarbeit bei den Zahnimplantaten danken.

Ich möchte mich auch bei M. Sc. Songmei Wu, M. Sc. Tania Claudio und B. Sc. Tönjes Koschine bedanken, die im Rahmen ihrer Master- bzw. Bachelor-Arbeiten wertvolle Experimente für diese Arbeit durchgeführt haben.

Sehr hilfreich war auch die enge Zusammenarbeit der beiden Arbeitsgruppen "Funktionale Nanomaterialien" und "Materialverbunde". Stellvertretend möchte ich hier Prof. Klaus Rätzke danken, der mir nicht nur bei einigen wissenschaftlichen

Fragestellungen geholfen hat, sondern auch bei administrativen Problemen zur Seite stand.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der beiden Arbeitsgruppen für die freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Das kollegiale Verhältnis blieb nicht auf die gemeinsame Arbeit beschränkt, sondern auch außerhalb der Arbeitszeit fanden viele gemeinsame Aktivitäten statt, was meine Motivation für diese Arbeit positiv beeinflusste.

Lebenslauf

Name: Sebastian Wille
Wohnort: Metzstr. 15, 24116 Kiel
geboren: 25. April 1979 in Kiel
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Christa Renate Wille geb. Zietzold
Carl-Ludwig Wille

Schulausbildung

1985 - 1989 Grundschule Surendorf
1989 - 1998 Kieler Gelehrtenschule
Juni 1998 Abitur

Wehrdienst: Juli 1998 - Juni 1999

Hochschulausbildung

Okt. 1999 - Dez. 2004 Studium der Materialwissenschaft an der Christian-Albrchts-Universität zu Kiel (10 Semester)
Juni 2004 - Dez. 2004 Diplomarbeit: "Wachstumsuntersuchungen und Methodenentwicklung zur Leitfähigkeitsmessung von PTCDA"
22.12. 2004 Diplom in Materialwissenschaft

Berufliche Tätigkeit

Jan. 2005 - Juni 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel am Lehrstuhl für Materialverbunde von Prof. Dr. F. Faupel
Juni 2007 - Apr. 2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in der Arbeitsgruppe Funktionale Nanomaterialien von Prof. Dr. R. Adelung