

Photoschaltbare, elektrisch leitfähige Polymer- Nanokomposite an der Perkolationschwelle

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Technische Fakultät

Lehrstuhl für Materialverbunde

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

„Doktor der Ingenieurwissenschaften“

(Dr.-Ing.)

vorgelegt von:

Viktor Schneider

Kiel

2016

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Faupel

2. Gutachter: Prof. Dr. C. Selhuber-Unkel

Datum der mündlichen Prüfung: 22.12.2016

Kurzfassung

Der Sonderforschungsbereich 677 - "Funktion durch Schalten" der Deutschen Forschungsgemeinschaft hat zum Ziel den Schaltvorgang auf der molekularen Skala und die Realisierung von schaltbaren funktionellen Werkstoffen zu erforschen. In diesem Kontext wurde im Rahmen dieser Arbeit die Photoschaltbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Polymerkompositen untersucht. Die Manipulation der elektrischen Leitfähigkeit sollte dabei durch Licht mit schaltbaren Molekülen wie Azobenzol erfolgen. Diese molekularen Schalter ändern durch Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge reversibel ihr Dipolmoment und die geometrische Form.

Besonderes Interesse galt Kompositen nahe der Perkolationschwelle, die drastische Leitfähigkeitsänderungen beim Isolator/Leiter-Übergang erfahren. Leitfähige Kompositmaterialien wurden auf Basis von Kohlenstoffnanoröhren hergestellt. Komposite aus PS/PMMA, Azobenzol (20 Gew.-%) und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (0,1 - 2 Gew.-%) zeigten eine Perkolationsgrenze von 0,4 Gew.-%. Die Leitfähigkeit wurde bei Raumtemperatur durch den Pool-Frenkel-Mechanismus dominiert. Das elektro-optische Verhalten der SWCNT-Komposite zeigte eine sinkende Leitfähigkeit bei UV-Beleuchtung und eine steigende bei VIS-Beleuchtung. Erreichte Leitfähigkeitsänderungen betragen bis zu 50 %. In beiden Systemen fand eine Erhöhung der Schaltamplitude in Richtung der Perkolationschwelle statt. Zudem wurde eine deutliche Abhängigkeit der Schaltamplitude von der elektrischen Feldstärke gefunden. Weitere Experimente deuten auf die direkte Beteiligung der schaltbaren Moleküle an dem Stromtransport und eine eventuelle Funktion als Haftstellen für den Pool-Frenkel-Mechanismus hin.

Im nächsten Schritt wurden die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix angepasst, um den geometrischen Effekt der molekularen Bewegung zu stärken und somit den Abstand zwischen den leitfähigen Partikeln zu manipulieren. Komposite auf Basis von Polycaprolacton zeigten eine Perkolationsgrenze von 1,06 Gew.-% und eine photomechanische Expansion in einer Größenordnung von 0,3 %. Über der Perkolationschwelle wurde ein ähnliches Schaltverhalten wie bei PMMA/PS-Kompositen mit Leitfähigkeitsänderungen von ca. 13 % gefunden. Eine Reduktion der Schaltamplitude wurde an der Perkolationschwelle und eine Umkehr der Schaltrichtung unter der Perkolationschwelle gemessen. Dieses Verhalten

kann den gefundenen photomechanischen Effekten und einem Übergang zwischen zwei gegensätzlichen Schaltmechanismen erklärt werden. Die Ergebnisse zeigen aber keine drastische Erhöhung der Schalteffekte unter der Perkolationschwelle, die sich mit ca. 25 % in der Größenordnung des bisher gefundenen Verhaltens befinden.

Abstract

The goal of the Collaborative Research Center 677 - "Function by Switching" of the German Research Foundation is to explore the switching process at the molecular scale and the realization of switchable functional materials. In the framework of this thesis, the photoswitching of the electrical conductivity of polymer composites was investigated. The manipulation of the electrical conductivity should be affected by light with switchable molecules such as azobenzene. These molecular switches can change reversibly their dipole moment and geometric shape by irradiation with light of different wavelengths.

Composites close to the percolation threshold were of particular interest, because they experience drastic changes in conductivity at the insulator/conductor transition. Conductive composite materials were based on carbon nanotube fillers. Composites of PS/PMMA, azobenzene (20 wt.-%) and single-walled carbon nanotubes (0,1 - 2 wt.-%) showed a percolation threshold of 0.4 wt.-%. At room temperature the conductivity was dominated by the Pool-Frenkel mechanism. The electro-optical behavior of the SWCNT composites showed decreasing conductivity with UV illumination and increasing conductivity with VIS light. The on/off-ratios achieved were as high as 50%. Both systems showed an increase in switching amplitude towards the percolation threshold. In addition, a clear dependence of the switching amplitude on electric field strength was found. Further experiments indicate the direct involvement of the switchable molecules in conduction paths and a possible function as traps for the Pool-Frenkel mechanism.

In the next step the mechanical properties of the polymer matrix were adjusted to strengthen the geometrical effect of the molecular motion and to manipulate the separation distance between the conductive particles. Composites based on polycaprolactone showed a percolation threshold of 1.06 wt.-%. and a photo-mechanical expansion of the order of 0.3 %. Above the percolation threshold, switching behavior similar to PMMA/PS-composites with conductivity changes of 13 % took place. A reduction of the switching amplitude was

measured at the percolation threshold, and a reversal of switching direction below the threshold. Such behavior can be explained by the photomechanical effects and a transition between two opposing switching mechanisms. However, the results show no extraordinary increase in switching effects below the percolation threshold, which are about 25 % and of the order of switching amplitudes found so far.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Polymerwerkstoffe	3
2.1.1	Optische Eigenschaften von Polymeren	4
2.1.2	Freies Volumen in Polymerwerkstoffen.....	5
2.2	Kohlenstoffnanoröhren	7
2.3	Licht-aktivierte molekulare Schalter	12
2.3.1	Azobenzol	13
2.3.2	Spiropyran	16
2.3.3	Diarylethen	17
2.4	Komposite.....	18
2.4.1	Elektrische Leitfähigkeitsmechanismen in Polymerkompositen	19
2.5	Stand der Forschung.....	25
3	Experimentelles	30
3.1	Probenpräparation	30
3.1.1	Chemikalien und Materialien	30
3.1.2	Gerätschaft	31
3.1.3	Wiegen von Pulvern im Submilligramm-Bereich	31
3.1.4	Schleuderbeschichtung	32
3.1.5	Herstellung der MWCNT-Komposite.....	34
3.1.6	Herstellung der SWCNT-Komposite	34
3.2	Probencharakterisierung und Auswertung	36
3.2.1	Elektro-optischer Messstand	36
3.2.2	Kryostat	37

3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	38
3.2.4	UV/Vis.....	38
3.2.5	Ramanspektroskopie.....	39
3.2.6	Profilometrie	40
3.2.7	Ellipsometrie.....	40
3.2.8	Auswertungssoftware	40
4	Ergebnisse	41
4.1	Kinetik und thermische Stabilität der Photoschalter	41
4.2	Optimierung der Beleuchtungswellenlängen.....	42
4.3	MWCNT Komposite	43
4.3.1	Charakterisierung der MWCNT's.....	43
4.3.2	Probenpräparation und Charakterisierung.....	45
4.3.3	Elektro-optisches Schaltverhalten	47
4.3.4	Driften bei der Strommessung.....	49
4.3.5	Zusammenfassung MWCNT-Komposite	51
4.4	SWCNT Komposite an der Perkolationschwelle	52
4.4.1	Charakterisierung der SWCNT's	54
4.4.2	PS- und PMMA-Komposite.....	57
4.4.3	Polydimethylsiloxan- und Polycaprolacton-Komposite	69
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	84
6	Liste eigener Publikationen.....	90
7	Anhang	91
7.1	Zusammensetzung der PMMA-Ansätze	91
7.2	Zusammensetzung der PS-Ansätze	93
7.3	Zusammensetzung der Polycaprolacton-Ansätze	94

8	Literaturverzeichnis	95
---	----------------------------	----

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Unterteilung des spezifischen Volumens nach Vrentas und Duda.....	7
Abbildung 2-2: Darstellung eines (8,0) SWCNT's.....	8
Abbildung 2-3: Ausgerollte Graphenlage mit Chiralvektor eines (8,0) SWCNT und Basisvektoren a_1 und a_2	9
Abbildung 2-4: Bandstruktur eines halbleitenden (11,10)-SWCNT'S mit den ersten drei dipol-erlaubten Bandübergängen S11, S22, S33. Das (11,10)-SWCNT besitzt 1.44 nm Durchmesser und 28.4° Chiralwinkel.	11
Abbildung 2-5: Typisches Stokes-Raman Spektrum mit charakteristischen CNT Banden.	12
Abbildung 2-6: Photoisomerisierung von Azobenzol unter UV/Vis Bestrahlung.	14
Abbildung 2-7: Photoisomerisierung von Spiropyran unter UV/Vis Bestrahlung.	17
Abbildung 2-8: Photoisomerisierung von Diarylethen unter UV/Vis Bestrahlung.....	18
Abbildung 2-9: Perkulationsverhalten von leitfähigen Polymerkompositen. Die Perkulationsschwelle ist durch p_c gekennzeichnet.	21
Abbildung 2-10: Vergleich zwischen Nearest-Neighbour-Hopping (NNH) und Variable-Range-Hopping (VRH)...	23
Abbildung 3-1: Typischer Probenaufbau eines MWCNT-Komposits. Links auf dem Glassubstrat abgeschiedene Goldelektroden. Rechts auf dem Polymerfilm abgeschiedene Goldelektroden mit Silberleitpaste auf den Kontaktierungsstellen.	33
Abbildung 3-2: Typischer Probenaufbau eines SWCNT-Komposits.	35
Abbildung 3-3 : Die Abbildung zeigt das Lichtintensitätsprofil im elektro-optischen Messstand in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts.	37
Abbildung 3-4: Optischer Aufbau mit Monochromator (rechts im Bild) sowie zwei Probenhaltern (links im Bild) auf einem drehbaren Schrittmotor für elektrische Vermessung der Komposite.	37
Abbildung 3-5: Experimenteller Aufbau des Kryostaten.	39
Abbildung 4-1: Zeitlicher Verlauf der thermischen Rückisomerisierung von 4-hexyl-phenyl-[4-(propyl-butoxy)-phenyl]-diazen in einer PMMA-Matrix mit 35 kg/mol Molekulargewicht nach der UV-Beleuchtung.	42
Abbildung 4-2: Effizienz des Schaltvorganges pro Zeiteinheit (100 s)im UV-Bereich in Abhängigkeit der Wellenlänge des benutzten Lichts im elektro-optischen Messstand. Auf der Y-Achse ist die absolute Änderung des elektrischen Stroms nach UV Beleuchtung aufgetragen.	43
Abbildung 4-3 : Rasterelektronenmikroskopaufnahme der MWCNT's (links) als Rohmaterial und (rechts) nach der Dispersion.....	44
Abbildung 4-4: Ramanaufnahme der MWCNT's zeigt eine intensive D-Linie, die auf viele Defekte hindeutet.....	45

Abbildung 4-5 : Optische Aufnahme der MWCNT-Komposite mit 20x Vergrößerung nach (a) 1x-facher, (b) 3-facher, (c) 5-facher Schleuderbeschichtung. Die blaue Farbe geht auf Goldelektroden zurück, die für diese Aufnahme auf dem Glassubstrat vor der Schleuderbeschichtung abgeschieden wurden. Der Elektrodenabstand, hier gekennzeichnet durch einen hellen Streifen vor blauem Hintergrund, beträgt etwa 100 μm .	46
Abbildung 4-6: Ohmsches $I(V)$ -Verhalten diverser MWCNT-Proben. Einschnitt zeigt typische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Stroms bei 10 V Messspannung.	47
Abbildung 4-7: Elektro-optisches Verhalten eines MWCNT-Komposits. Blau entspricht einer Beleuchtung von 370 nm, rot 475 nm und schwarz keiner Beleuchtung. Alle Zeitintervalle betragen 300 s. Auf der Ordinatenachse ist die relative Änderung des elektrischen Stromes aufgetragen. $I_0 = 31,6 \mu\text{A}$.	48
Abbildung 4-8: Stromänderung nach 300 s Beleuchtungsintervallen für Wellenlängen von 370 nm und 475 nm.	49
Abbildung 4-9: Drifterscheinung im elektrischen Strom der Probe unter Beleuchtung mit UV-Licht durch Desorption von Sauerstoff von der Kohlenstoffröhrenoberfläche.	50
Abbildung 4-10: Drifterscheinung ohne Beleuchtung als Resultat unterschiedlicher Ströme, die durch die Probe geleitet wurden.	51
Abbildung 4-11: Kontaktgeometrie lithographisch hergestellter Proben. Der Elektrodenabstand betrug 10 und 25 μm (rechts unten), 50 und 75 μm (links unten), 100 μm (links oben) und 150 μm (rechts oben).	54
Abbildung 4-12: Charakteristisches Bild genutzter SWCNT's aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop: (a) in Pulverform vom Hersteller, (b) nach der Dispersion. Die Grafik in (c) zeigt die Verteilung der Röhrenlänge bei einer Stichprobe mit $N = 100$.	55
Abbildung 4-13: Typisches RAMAN-Spektrum der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Der Bildausschnitt rechts oben zeigt die RBM-Bande bei einer Wellenzahl von etwa 156 cm^{-1} . Das Verhältnis der Graphit-Mode bei 1580 cm^{-1} zu der D-Bande bei 1350 cm^{-1} deutet auf gute Röhrenqualität hin.	56
Abbildung 4-14: Dispergierter Lösungsansatz nach Ultraschallbehandlung (a). Querschnittaufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop von PMMA/Azobenzol/SWCNT-Kompositen mit 0,75 Gew.-% (b) und 1,18 Gew.-% (c).	58
Abbildung 4-15: Perkolationsverhalten der SWCNT's in Polystyrol- (oben) und PMMA-Kompositen (unten). Aufgetragen sind die Mittelwerte (blau) aller Proben eines Ansatzes. In Schwarz wurde die Funktion $\sigma \sim (p-p_c)^t$ nach ^{34,99} gefittet. Rot gestrichelt ist die Detektionsgrenze des Messaufbaus gezeigt. Die zugehörigen Fitparameter betragen für die PS-Matrix $p_c=0,42$ Gew.-%, $t=0,5$ und für die PMMA-Matrix $p_c=0,39$ Gew.-%, $t=0,83$.	60
Abbildung 4-16: Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus bei SWCNT-Kompositen. Pool-Frenkel-Abhängigkeit der Komposite bei RT. Der Einsatz rechts unten zeigt eine Abweichung von diesem Verhalten bei einer Temperatur von 100 K.	61

Abbildung 4-17: Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus bei SWCNT-Kompositen. VRH-Abhängigkeit bei Temperaturen unter ca. 220 K, die durch eine $1/T^{1/4}$ -Abhängigkeit gekennzeichnet ist. Die Abweichung bei höheren Temperaturen zeigt eine $1/T$ -Charakteristik, wie im Einsatz rechts oben zu sehen ist. Diese ist wieder der Pool-Frenkel-Abhängigkeit zuzuordnen.	62
Abbildung 4-18: Repräsentatives elektro-optisches Verhalten der Komposite mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Rot entspricht einer Beleuchtung mit 475 nm, Blau einer mit 370 nm und Schwarz der Zeit mit geschlossener Blende. Alle Zeitintervalle betragen 100 s und $I_0 = 200$ nA.	63
Abbildung 4-19: Relative Schaltamplitude in Abhängigkeit der SWCNT-Konzentration. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aller gemessenen Proben dieser Konzentration. PMMA-Komposite sind in der Abbildung links abgebildet, während die Polystyrol-Komposite rechts abgebildet sind.	63
Abbildung 4-20: Abhängigkeit der relativen Schaltamplitude nach der UV-Beleuchtung von der elektrischen Feldstärke eines SWCNT/PMMA/Azobenzol-Komposits.	64
Abbildung 4-21: Ramanspektrum eines PMMA/Azobenzol/SWCNT-Komposits unter periodischer UV/VIS-Beleuchtung. Zu erkennen ist, dass die G^+ -Linie keine periodische Ramanverschiebung unter Beleuchtungsintervallen erfährt, was einen reversiblen Charge-Transfer ausschließt.	66
Abbildung 4-22: Photomechanisches Verhalten der PDMS-Azobenzolkomposite unter UV und VIS Beleuchtung (links). Mikroskopaufnahme der hergestellten PDMS-Azobenzol-Komposite (rechts). Zu erkennen ist die starke Phasenseparation nach dem Quervernetzen. Orange Punkte stellen dabei Azobenzolmizellen dar.	70
Abbildung 4-23: Azobenzol/Polycaprolacton-Komposit unter periodischer UV/VIS-Beleuchtung gemessen mit einem Profilometer. Die gestrichelten Linien entsprechen dabei Profilen nach VIS-Intervallen und die durchgezogenen Linien nach der UV-Beleuchtung.	72
Abbildung 4-24: Eine Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop von oben auf ein Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposit bei vier unterschiedlichen SWCNT-Konzentrationen.	73
Abbildung 4-25: Perkolationskurve der PCL/Azobenzol/SWCNT-Komposite.	74
Abbildung 4-26: Pool-Frenkel Abhängigkeit der PCL/Azobenzol/SWCNT Proben mit einer Konzentration von weniger als 1,5 Gew.-% einwandiger Kohlenstoffnanoröhren. Die Fitfunktion ist in der Abbildung links oben gezeigt.	75
Abbildung 4-27: Typisches Verhalten der Stromdichte von Proben mit einem Anteil von mehr als 1,5 Gew.-% einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.	75
Abbildung 4-28: Typisches elektro-optisches Verhalten der Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposite unter UV/VIS-Beleuchtung rechts oben in der Perkolationskurve (siehe Abbildung 4-25). Hier ist eine Probe mit 2,8 Gew.-% SWCNT's dargestellt. Rot symbolisiert Beleuchtungszeiten mit 475 nm, blau Zeiten mit 370 nm, während schwarz für Zeiten ohne Beleuchtung steht. $I_0=4.15 \cdot 10^{-7}$ A.	78

Abbildung 4-29: Typisches elektro-optisches Verhalten der Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposite unter UV/VIS-Beleuchtung links unten in der Perkolationskurve (siehe Abbildung 4-25). Hier ist eine Probe mit 1,3 Gew.-% SWCNT's dargestellt. Rot symbolisiert Beleuchtungszeiten mit 475 nm, blau Zeiten mit 370 nm, während schwarz für Zeiten ohne Beleuchtung steht. $I_0=2.96 \cdot 10^{-10}$ A. 78

Abbildung 4-30: Relative Schaltamplitude in Abhängigkeit von der Konzentration der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung aller Proben eines Ansatzes. 79

Abbildung 4-31: Relative Änderung der Schichtdicke der Komposite unter periodischer UV/Vis-Beleuchtung in Abhängigkeit von der Konzentration der SWCNT's. Die Reduktion der Filmhöhe fand analog zum Verhalten in Abbildung 4-23 unter UV Beleuchtung stattfand. 81

1 Einleitung

In letzten zwei Jahrzehnten hat die organische Elektronik enorm an Anziehungskraft gewonnen. Dem liegt zugrunde, dass sie attraktive optische, elektrische und mechanische Eigenschaften besitzt. Sie ist anders als die etablierte anorganische Technologie und ermöglicht die Fertigung elektronischer Bauteile unter 200 °C oder sogar bei Raumtemperatur¹. Dies erlaubt unter anderem eine generelle Kostenersparnis in industrieller Produktion einerseits, aber auch die Fertigung auf flexiblen Substraten, wie z.B. Polymerfolien oder Papier und eröffnet ganz neue Anwendungsfelder. Dadurch entstanden Zukunftsvisionen von intelligenter Haut, multifunktionalen biologischen Sensoren sowie nachhaltiger und ökologischer Technologie.

Trotz der großen Erfolge dieser noch relativ jungen Disziplin in den letzten zehn bis zwanzig Jahren konzentriert sich bis heute das Hauptaugenmerk von Forschung und Entwicklung auf vier Teilbereiche: Displays und Leuchtmittel, Transistoren sowie Photovoltaik, was vor allem den kommerziellen Marktaussichten geschuldet ist². Organische Elektronik könnte aber viel mehr sein als Das, wenn der Forschung ein innovativer Schritt gelingt, der nicht nur die auf Silizium basierende Technologie in die Organik implementiert, sondern neue Kernfunktionen nutzen lernt und zugänglich macht. Dies erfordert ein tiefergehendes, wissenschaftliches Verständnis für die rheologischen, optischen, thermischen, magnetischen und die elektrischen Eigenschaften. Die Multifunktionalität sollte dabei im Vordergrund stehen. Schaltvorgänge, die sowohl auf mikroskopischer als auch auf der molekularen Ebene ablaufen, können dabei den Grundstein solcher komplexer Funktionen bilden. Das Nutzen von Licht als Manipulationsmechanismus erlaubt dabei eine preiswerte, drahtlose und einfache Kontrolle. Zudem besteht eine hohe Flexibilität bezüglich Intensität, Lichtwellenlänge, Dauer und Ortsauflösung. Entsprechend herrscht ein großes wissenschaftliches Interesse an Schaltern, die durch Licht gesteuert werden.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des "Sonderforschungsbereiches 677 - Funktion durch Schalten" der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), der sich mittlerweile in der dritten Antragsperiode befindet. Der Sonderforschungsbereich verfolgt dabei einen multidisziplinären Ansatz von der Erforschung des Schaltvorganges auf der molekularen Skala bis hin zur Realisierung von schaltbaren funktionellen Werkstoffen.

Mit dem Teilaspekt der optischen Schaltbarkeit von Nanokompositen beschäftigt sich das Projekt C1 des Sonderforschungsbereiches, dessen Thematik die Grundlage für diese Dissertation bildete. Ziel dieser Arbeit war es photoschaltbare, elektrisch leitfähige Nanokomposite zu entwickeln und zu untersuchen.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 sollen zunächst die notwendigen Grundlagen über Polymerwerkstoffe, Kohlenstoffnanoröhren, schaltbare Moleküle, Kompositwerkstoffe sowie der aktuelle Stand der Forschung eingeführt werden. In Kapitel 3 werden die experimentellen Aufbauten, die Probenpräparation und die Probencharakterisierung beleuchtet. In Kapitel 4 folgen die Ergebnisse der Untersuchungen zu mehrwandigen und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren/Polymer/Azobenzol-Kompositen. Zuletzt werden die Ergebnisse in Kapitel 5 zusammengefasst.

2 Grundlagen

In diesem Teilabschnitt sollen zunächst die nötigen wissenschaftlichen Grundlagen eingeführt werden. Wobei für tiefergehende Informationen auf einschlägige Literatur verwiesen wird (Polymerwerkstoffe ³⁻⁵, Kohlenstoffnanoröhren ^{6,7}, molekulare Schalter ^{8,9}, Komposite ^{10,11}).

2.1 Polymerwerkstoffe

Bei Polymeren handelt es sich um makromolekulare Stoffe, die aus zahlreichen kleinen Grundbausteinen bestehen, den sogenannten Monomeren. Besteht das Makromolekül aus nur einer Art Monomer, ist im Allgemeinen von einem Homopolymer die Rede. Bei zwei oder drei Monomereinheiten wird die Bezeichnung Copolymer oder Terpolymer verwendet.

Polymere Werkstoffe lassen sich weiter nach ihrer inneren Struktur in drei Klassen nämlich in Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere einteilen.

Thermoplaste bestehen aus kovalent gebundenen atomaren Ketten, die je nach Monomertyp zusätzlich Seitenketten aufweisen können. Der Zusammenhalt dieser Makromoleküle wird dabei durch zwischenmolekulare Sekundärbindungen aufgebracht. Diese Sekundärbindungen werden bei unpolaren Spezies von Van-der-Waals-Kräften und bei polaren zusätzlich von Dipolbindungen erzeugt. Des Weiteren können sperrige Seitenketten oder lange Molekülketten zu Verzahnungen unter einander führen, was dem Werkstoff weiter Stabilität verleiten kann. Duroplaste sowie Elastomere bestehen hingegen aus kovalent und räumlich gebundenen atomaren Netzwerken. Der Zusammenhalt wird dabei bei starker, engmaschiger Vernetzung (Duroplaste) hauptsächlich durch kovalente Primärbindungen an Vernetzungspunkten bewirkt. Bei leichter, weitmaschiger Vernetzung (Elastomere) kommen zusätzlich wie bei Thermoplasten Sekundärbindungen zum Tragen.

Duroplaste, deren mechanische Eigenschaften durch kovalente Primärbindungen dominiert werden, sind naturgemäß harte und spröde Materialien. Nach der Vernetzungsreaktion, die mit UV-Licht, chemisch oder thermisch erfolgen kann, sind sie nicht mehr formbar. Der hohe Vernetzungsgrad sorgt dafür, dass sie eine Glasübergangstemperatur in der Nähe oder über der Zersetzungstemperatur besitzen ¹².

Eine übliche Eigenschaft der Elastomere ist, dass sie einen Glasübergang unterhalb der Raumtemperatur besitzen. Dadurch bleibt die Kettenmobilität erhalten und die Kettensegmente können bei Deformationen bis zur Beanspruchung der Vernetzungspunkte um ein mehrfaches gedehnt werden. Die weitmaschige Vernetzung sorgt dafür, dass das Elastomer seine Formstabilität beibehält und sich entropie-elastisch und nicht wie eine viskose Flüssigkeit verhält.

Da in dieser Arbeit insbesondere der photomechanische Effekt an Polymerkompositen untersucht werden soll, entfallen Duroplaste wegen ihrer mechanischen Eigenschaften. Elastomere, die eine chemische Vernetzungsreaktion nach der Filmherstellung benötigen, bergen in sich weitere Schwierigkeiten, da unerwünschte Nebenreaktionen mit anderen Kompositinhaltsstoffen sowie Phasenseparation ausgeschlossen werden sollten. Somit bilden für die ersten Untersuchungen die Thermoplaste die geeignetere Wahl.

2.1.1 Optische Eigenschaften von Polymeren

Die optischen Eigenschaften von Polymeren werden durch die Art der Wechselwirkungen mit dem Licht bestimmt. Darunter fällt die Anregung von molekularen Schwingungen der Polymersegmente im Infrarotbereich, deren typische Vertreter zum Beispiel die Valenzschwingungen von O-H (2700 - 3300 nm), C-H (3380 - 3500 nm), C=O (5400 - 6060 nm) sind. Da die meisten Polymere nicht-magnetisch sind, reduziert sich die Wechselwirkung im UV und sichtbaren Bereich auf die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit den Elektronen des Materials. Dies können Anregungen von Bandübergängen wie zum Beispiel im Fall von halbleitendem PEDOT:PSS (Bandlücke: 2,5 eV \sim 500 nm) oder ganz allgemein die Lichtbrechung sein. Dabei wird das Licht beim Eindringen in ein transparentes Medium und beim Verlassen eines transparenten Mediums in Abhängigkeit vom Brechungsindex abgelenkt. Für die meisten Polymere bewegt sich dieser im Bereich von $n = 1,5 \pm 0,2$. Der Wert von n sinkt leicht bei einer Erhöhung der Temperatur, was mit der Änderung der Materialdichte zusammenhängt⁴. Eine ebenfalls leichte Reduktion erfährt n mit steigender Wellenlänge des Lichts⁴. Polymere Proben können zudem opak erscheinen, wenn es lokale Schwankungen des Brechungsindexes gibt⁴. Dies trifft zum Beispiel auf teilkristalline Polymere wie Polyethylen und Polypropylen zu. Schwankungen im Brechungsindex zwischen kristallinen und amorphen Bereichen führen zu vermehrter Lichtbrechung und lassen die Probe nicht transparent aussehen. Stark amorphe Polymere wie Polymethylmethacrylat erscheinen dagegen durchsich-

tig. Ein wichtiges Kriterium ist hierbei, dass die Größenordnung der Unregelmäßigkeit die der Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes übersteigt.

Im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Polymere sollen vor allem als Matrix für leitfähige Partikel und licht-aktivierte molekulare Schalter dienen. Demzufolge sollten sie im Absorptionsspektrum der Photochrome transparent sein. Nichtleitfähige Thermoplaste wie Polymethylmethacrylat und Polystyrol erfüllen im nahen UV und ganzen sichtbaren Spektrum diese Bedingung. Die Auswahl einer stark amorphen Polymerspezies sollte zudem die visuelle Kontrolle der Dispersion und der Homogenität der Proben erlauben.

2.1.2 Freies Volumen in Polymerwerkstoffen

Das freie Volumen wird allgemein definiert als die Differenz zwischen dem makroskopischen Volumen und dem tatsächlich besetzten Volumen einer Polymerprobe ¹³. Es bezeichnet somit den unbesetzten Raum zwischen den Molekülketten. Für Polymereigenschaften wie die Viskosität ¹⁴, den Glasübergang, die Diffusion ¹⁵, die Permeabilität ¹⁶ und die daraus folgende Korrosion ¹⁷ von Polymerwerkstoffen spielt das freie Volumen eine wichtige Rolle.

Die Vorstellung, dass für den Molekültransport in flüssigen und festen Medien molekülgroße Hohlräume verantwortlich sind, wurde unter anderem von Henry Eyring in den dreißiger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelt ¹⁸. Später in den Fünfzigern postulierten Fox und Flory, dass der Glasübergang einen "iso-free-volume" Zustand kennzeichnet, der bei einem kritischen freien Volumen eintritt ¹⁹. Darauf aufbauend konnten Simha und Boyer den Anteil des freien Volumens am Glasübergang zu 11,3 % angeben ²⁰. Doolittle verknüpfte die Viskosität von flüssigen Paraffinen mit ihrem relativen freien Volumen ²¹. Williams, Landel und Ferry berechneten darauf einen relativen Anteil von 2,5 % für alle Polymere im Glaszustand ¹⁴. Weitere Wissenschaftler kommen zu anderen Ergebnissen. Die hier gezeigte Diskrepanz ist durchweg in der Fachliteratur zu finden und hat ihren Ursprung in unterschiedlichen Definitionen des freien Volumens ^{13,22,23} sowie dazugehörigen verschiedenen theoretischen Modellen.

Aufbauend auf Arbeiten von Hildebrand ²⁴, Bondi ²⁵, Turnbull ²⁶, Cohen ²⁷ und anderer, die hier nicht explizit erwähnt werden können, führten Vrentas und Duda ²⁸ ein sehr

anschauliches Model ein, welches häufig in der Fachliteratur zu finden ist und das spezifische Volumen unterteilt.

Das besetzte Volumen (V_b) kann zunächst mit dem Van der Waals Volumen (V_{vdW}) abgeschätzt werden. Eine Auflistung des Letzteren findet man zum Beispiel in ^{13,29,30} und wird allgemein durch Röntgenbeugungsexperimente oder gaskinetische Streuexperimente bestimmt ^{29,30}. Da atomare Einheiten nur begrenzt gepackt werden können, muss dieses Volumen zusätzlich mit einem geometrischen Faktor versehen werden. Nach Bondi hat sich ein Wert von 1,3 etabliert, der die Packungsdichte eines polymeren Kristalls bei 0° Kelvin berücksichtigt ^{13,25}.

$$V_b(0^\circ K) \approx 1,3 * V_{vdW} \quad (2-1)$$

Das Van der Waals Volumen kann in dem hier betrachteten Temperaturbereich als konstant angesehen werden, da die Bindungslängen weit unterhalb der Dissoziationsenergie nicht beeinflusst sind.

Wird nun die Temperatur von 0° Kelvin erhöht, werden die Polymereinheiten thermische Bewegungen durchführen. Das unbesetzte Volumen wird dann weiter unterteilt. Das interstitielle Volumen umgibt alle Moleküle gleichmäßig. Dessen Umverteilung ist mit großem Energiebedarf verbunden. Das freie Lochvolumen besteht aus zufällig verteilten, molekülgroßen Löchern und kann durch thermische Bewegungen der Polymerkette ohne Energiebedarf umverteilt werden. Dieses ist insbesondere für amorphe Polymerbereiche charakteristisch und kann durch sterische Behinderungen und Kettenenden der Makromoleküle entstehen. In der Fachliteratur ist häufig die Vorstellung zu finden, dass das interstitielle Volumen linear mit der Temperatur ansteigt. Das Loch freie Volumen bleibt bis zum Glasübergang konstant und steigt ab dann stark linear an. Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 2-1 dargestellt.

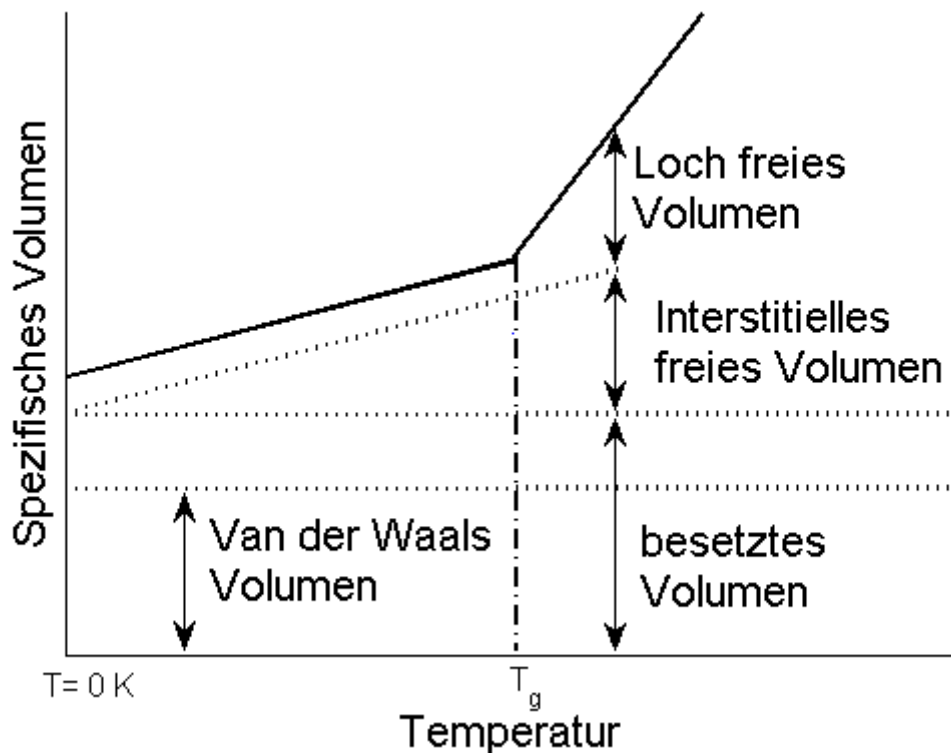


Abbildung 2-1: Unterteilung des spezifischen Volumens nach Vrentas und Duda.

2.2 Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren bieten vielfältige Anwendungsmöglichkeiten³¹. Man findet sie häufig im Zusammenhang mit polymeren Verbundwerkstoffen^{32,33}, da ihre mechanische Festigkeit der Glasfaser und Kohlefaser überlegen ist. Seit Ihrer Entdeckung hat man daher versucht auszuloten, ob sie für die Leichtbauweise gewonnen werden können. Wegen der noch relativ hohen Herstellungskosten bieten sie im industriellen Maßstab allerdings noch keine Alternative und finden außerhalb der Forschung nur begrenzt Einsatz. Ihre guten elektrischen Eigenschaften eignen sich zur Herstellung leitfähiger Komposite³⁴.

Die Entdeckung der CNT's (engl. carbon nanotubes) geht auf die Arbeiten von Sumio Iijima 1991 zurück³⁵, der bei der Synthese von Fullerenen mittels Bogenentladung diese neuartigen Strukturen entdeckte. Wenige Jahre danach konnten neben den mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNT) auch die ersten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren^{36,37} (SWCNT) und später gezielt zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren³⁸ (DWCNT) mit großer Ausbeute hergestellt werden.

Die SWCNT's bestehen dabei aus einer aufgewickelten Graphenlage, sodass sich ein Hohlzylinder ergibt, wie in Abbildung 2-2 gezeigt ist. Die MWCNT's ergeben sich entsprechend aus mehreren konzentrisch angeordneten SWCNT's, deren Lagenabstand im Allgemeinen von etwa 0,34 - 0,35 nm je nach Chiralität dem von Graphit sehr ähnlich ist ⁷, aus geometrischen Gründen jedoch nicht immer genau einzuhalten ist. Typische Durchmesser für die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren betragen 1 bis 2 nm, während deren Länge etwa drei Größenordnungen darüber bei etwa einigen Mikrometern liegt. Für die Beschreibung der CNT's hat sich die Notation nach Dresselhaus bewährt ³⁹. Diese erfolgt mittels eines Zweitupels (n,m), welches die Röhrenart eindeutig identifiziert. Die beiden Zahlen dienen zur Beschreibung des Chiralvektors (C_h), deren Richtung parallel zu der Aufwickelrichtung des CNT's verläuft. Der Start und das Ende dieses Vektors verbinden zwei kristallographisch äquivalente Punkte auf dem Graphengitter, die beim Aufrollen des Röhrchens zur Deckung gebracht werden. Die Länge von C_h ergibt somit den Umfang des Röhrchens. Mathematisch lässt sich der Chiralvektor folgendermaßen definieren:

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (2-2)$$

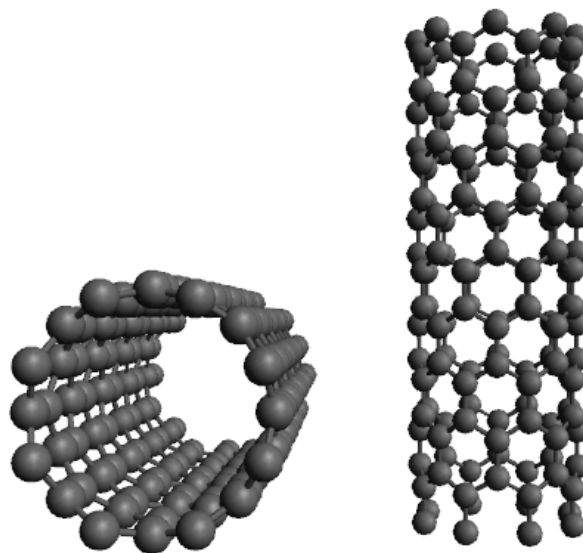


Abbildung 2-2: Darstellung eines (8,0) SWCNT's.

Hier sind a_1 und a_2 die Basisvektoren des Graphengitters und n sowie m ganze Zahlen. Dies ist in der Abbildung 2-3 veranschaulicht. Durch die Symmetrie der Honigwabenstruktur

ergibt nur ein zwölftel aller gegebenen Möglichkeiten ein nicht redundantes System von unterschiedlichen CNT's. Dies wird mathematisch durch die Einschränkung $n \geq m$ eingeführt. Für mehrwandige CNT's hat sich entsprechend die Schreibweise $(n_1, m_1)@(n_2, m_2)@...$ etabliert, die mit der inneren Röhre anfängt und mit der äußeren Röhre endet.

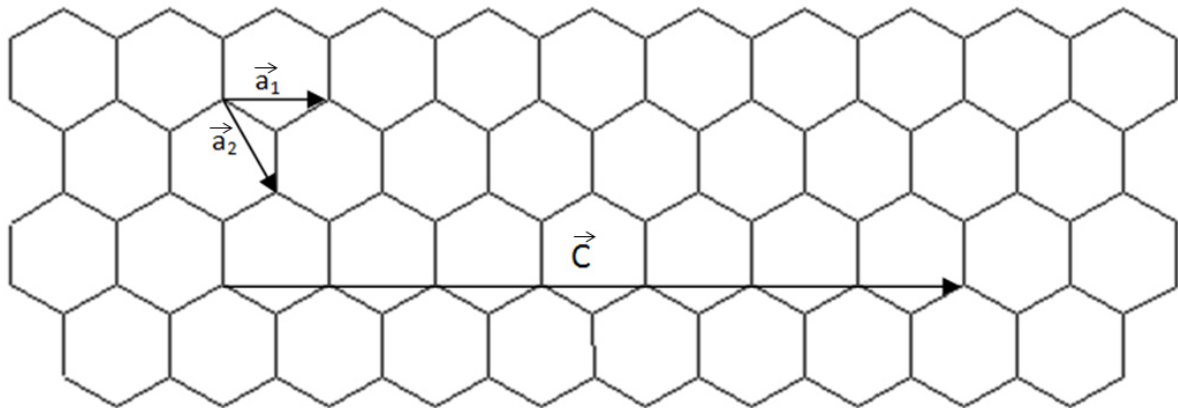


Abbildung 2-3: Ausgerollte Graphenlage mit Chiralvektor eines $(8,0)$ SWCNT und Basisvektoren a_1 und a_2 .

Die elektrischen Eigenschaften der CNT's sind mit denen des Graphens verbunden, zeigen allerdings wegen deren geometrischer Struktur einige Besonderheiten. Durch die sp^2 -Hybridisierung bilden ein $2s$ und zwei $2p$ Orbitale die drei benötigten σ -Bindungen eines Kohlenstoffatoms im Graphengitter, wobei ein letztes $2p$ Orbital senkrecht aus der Graphenoberfläche nach oben zeigt und für ein delokalisiertes π -System und die Leitfähigkeit des Graphens verantwortlich ist. Durch die Orientierung der Aufrollrichtung und die Krümmung der CNT-Oberfläche wird allerdings zum einen die Isotropie des delokalisierten π -Systems aufgebrochen und zum anderen eine Quantisierung entlang des CNT Umfangs eingeführt. Daher können CNT's sowohl als Metall oder als Halbleiter auftreten. Bereits Anfang der Neunziger wurde die Beziehung zwischen den Indizes (n,m) des Chiralvektors und den elektrischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren erkannt⁴⁰⁻⁴². Dabei verhalten sich (n,n) Röhren metallisch. (n,m) Röhren mit $n - m = 3k$, wo k eine natürliche Zahl ist, sind Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke. Diese Bandlücke ist allerdings für Röhrendurchmesser $> 0,6$ nm kleiner als die thermische Energie bei Raumtemperatur⁴³. Alle anderen Kombinationen sind Halbleiter mit einer großen Bandlücke, die sich ungefähr zwischen $0,4 - 0,8$ eV für CNT's mit $1 - 2$ nm Durchmesser befindet⁴³. Außerdem zeigt sich, wie schon oben angedeutet, eine

Abhängigkeit der Bandlücke vom Röhrenradius. Wobei von einer $1/R$ Beziehung für CNT's mit großer Bandlücke und einem $1/R^2$ Zusammenhang für Röhren mit kleiner Bandlücke berichtet wird ^{39,43}. Weiter wurde von einer Abhängigkeit der Größe der Bandlücke von der Röhrenlänge berichtet ⁴⁴.

Mechanisch zeigen Kohlenstoffnanoröhren neben Graphen die höchsten gemessenen Werte für die Zugfestigkeit sowie das Elastizitätsmodul, da die Kohlenstoffverbindung die wohl stärkste in der Natur ist. Zudem kann im Gegensatz zu kristallinen Materialien keine Spaltung entlang bestimmter Korngrenzen oder Kristallebenen stattfinden, was zu einer gleichmäßigen Belastung aller chemischer Bindungen führt ⁷. In der Literatur ist meist ein ganzes Spektrum von Werten für die mechanischen Eigenschaften zu finden, was zum einen auf die Komplexität dieser Messungen und zum anderen auf die Fehlerhaftigkeit der CNT's zurückzuführen ist. Eine gute Übersicht genutzter Messmethoden bietet ³⁹. Typische Werte für das E-Modul liegen in Übereinstimmung mit theoretischen Untersuchungen bei etwa 1 TPa ^{7,39}.

Für die Charakterisierung der CNT's haben sich nichtinvasive optische Methoden etabliert. Die Absorptionsspektroskopie liefert zum Beispiel Informationen zur Bandstruktur. In der Abbildung 2-4 sind die ersten drei dipol-erlaubten Übergänge eines halbleitenden (11,10)-SWCNT's dargestellt. Bei den zugehörigen Niveaus handelt es sich um die spiegelsymmetrisch angeordneten van Hove-Singularitäten um die Fermi-Energie. Die Spitzen in der Zustandsdichte entstehen aufgrund des eindimensionalen Charakters der CNT's und weil die Zustandsdichte in solchen Systemen divergiert. Die Absorptionsenergie entspricht dabei der Energiedifferenz der betroffenen Zustände. Typische Wellenlängen für den ersten und zweiten Übergang halbleitender SWCNT's bei etwa 1,5 nm Durchmesser liegen ungefähr bei 2000 nm und 1100 nm. Der erste Übergang metalischer Röhren ist bei etwa 750 nm Wellenlänge zu finden. Da für die Übergänge bei niedrigen Energien insbesondere π -Bänder verantwortlich sind, zeigt die Methode eine Empfindlichkeit gegenüber dem Durchmesser und der Chiralität der zu untersuchenden Objekte. Dies ist allerdings wegen der meist uneinheitlichen Komposition der Proben mit Schwierigkeiten wegen der Überlagerung der Signale einzelner Kohlenstoffnanoröhren verbunden. Eine gute Übersicht schafft der so genannte Kataura-Plot, der die Übergangsenergien mit der Chiralität und dem Durchmesser der

SWCNT verknüpft. Eine gute Quelle der Bandstruktur in Abhängigkeit des Chiralvektors ist die Seite von Shigeo Maruyama ⁴⁵.

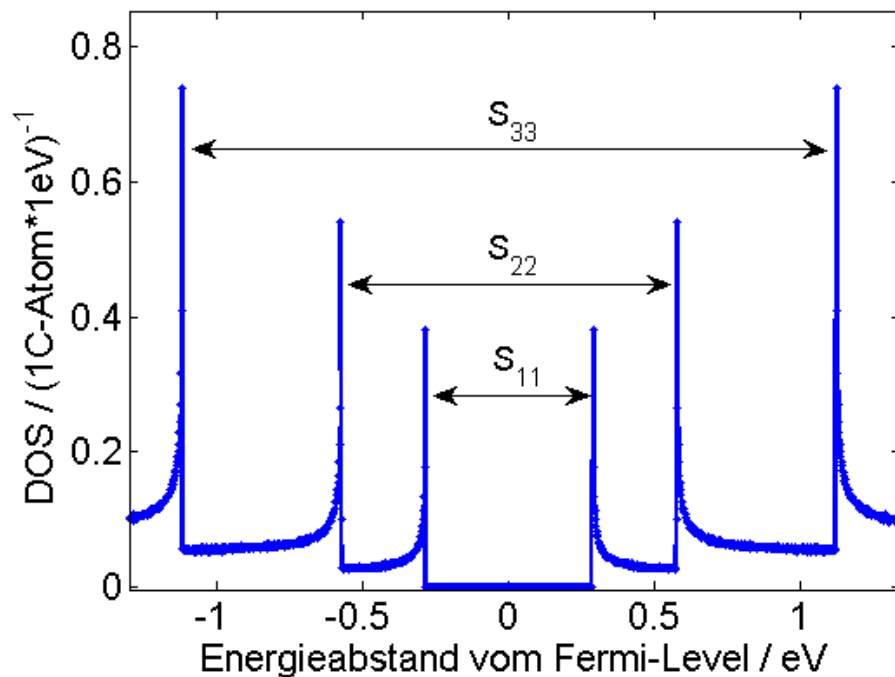


Abbildung 2-4: Bandstruktur eines halbleitenden (11,10)-SWCNT'S mit den ersten drei dipol-erlaubten Bandübergängen S11, S22, S33. Das (11,10)-SWCNT besitzt 1.44 nm Durchmesser und 28.4° Chiralwinkel.

Die Ramanspektroskopie hat sich als wahrscheinlich wichtigstes Werkzeug zur Untersuchung der CNT's entwickelt ⁴⁶. Dabei nutzt man die inelastische Streuung von Licht an Phononen, um Aussagen über die untersuchte Substanz machen zu können. Die Präsenz ausgeprägter Van Hove Singularitäten in den Kohlenstoffnanoröhren macht sogar die Detektion einzelner SWCNT's möglich. Zudem zeigen diverse Banden Sensitivität auf äußere Einflüsse der CNT's. Zu den wichtigen Merkmalen eines Ramanspektrums gehören der Radial-Breathing-Mode (RBM), die G-Bande und die D-Bande. Die RBM-Schwingung bei etwa 100 - 500 cm^{-1} entspricht einer kohärenten Bewegung aller Kohlenstoffatome in radialer Richtung ⁴⁶. In diesem Zusammenhang wird auch oft von "Atmung" des CNT's gesprochen. Da die Masse aller Atome in Umfangsrichtung vom Durchmesser abhängt, zeigt diese Mode eine ausgesprochene Abhängigkeit der Wellenzahl vom Röhrendurchmesser ⁴⁶. Die G-Bande befindet sich bei etwa 1580 cm^{-1} und besteht aus mehreren Moden, deren Hauptkomponenten die G^+ - und die G^- Linie bilden ⁴⁶. Die G^+ -Mode bei ca. 1593 cm^{-1} gehört einer Schwingung entlang zur Röhrenachse ⁴⁶. Ihre Wellenzahl zeigt eine Sensitivität für die Anwesenheit von

Donor- und Akzeptor-Molekülen (positive Verschiebung für Akzeptoren und eine negative für Donatoren) ⁴⁶. Dagegen weist die G-Bande bei 1567 cm^{-1} wieder eine Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser auf, da die Schwingung entlang des Umfangs verläuft ⁴⁶. Die D-Bande befindet sich bei 1347 cm^{-1} und resultiert aus der elastischen Streuung an Defekten in Kombination mit der inelastischen Streuung mit einem Phonon ⁴⁶. Ihre zweite harmonische Schwingung, die zwei inelastische Phononenstreuungsprozesse involviert, befindet sich entsprechend bei $2\omega_D$ also entsprechend bei etwa 2700 cm^{-1} . Ein charakteristisches Raman-Spektrum ist in der Abbildung 2-5 zu sehen.

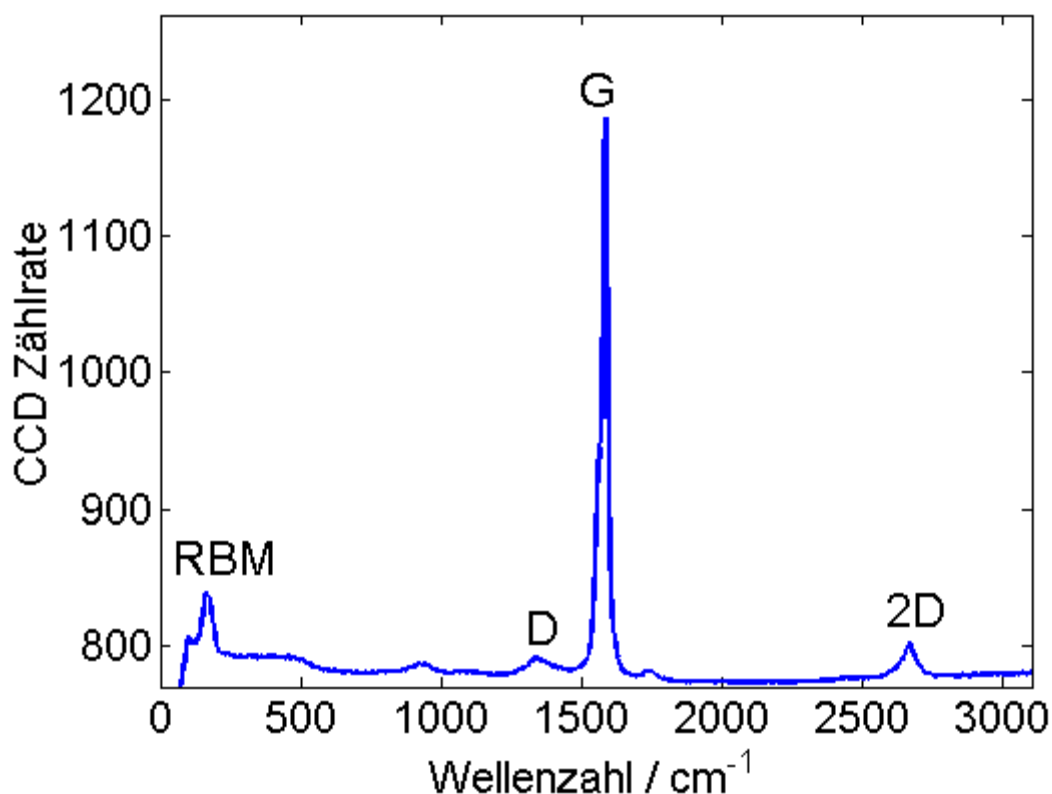


Abbildung 2-5: Typisches Stokes-Raman Spektrum mit charakteristischen CNT Banden.

2.3 Licht-aktivierte molekulare Schalter

Unter Photochromie versteht man per Definition eine lichtinduzierte reversible Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Zuständen unter einer Veränderung des Absorptionsverhaltens ⁴⁷. Die Rückreaktion muss dabei nicht immer zwingend lichtinduziert ablaufen, sondern kann unter der Voraussetzung, dass der erste Zustand energetisch stabiler ist, zum Beispiel thermisch erfolgen. Diese Zustandsänderung ist, da photochemische Reaktionen involviert sind, meist mit der Änderung der physikalischen Eigenschaften einherge-

hend, wie der Änderung des Dipolmomentes, der geometrischen Struktur, der elektrischen Leitfähigkeit und der Polarisierbarkeit. Daher lassen sich diese molekularen Phänomene als funktionale Schalter für vielfältige Anwendungen benutzen.

Erste Berichte über photochrome Verbindungen reichen zurück in die zweite Hälfte des 19ten Jahrhunderts⁴⁷. Wobei die eigentliche Namensgebung "Photochromie" auf Hirschberg in 1950 zurückzuführen ist^{47,48}. Zusammen mit der Weiterentwicklung organischer Synthesen in den sechziger Jahren wurden viele Forschungsanreize durch die Industrialisierung photochromer Brillengläser sowie die technologische Entwicklung diverser Spektroskopischer Methoden wie der Infrarot-, Kernspinnresonanz- und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie geschaffen^{8,47}. Aktuelle Forschungsthemen beschäftigen sich zum Beispiel mit molekularer Elektronik, plasmonischen Metamaterialien, Photomechanik, funktionalen Oberflächen und supramolekularer Organisation⁴⁹⁻⁵⁴.

Will man photochrome Moleküle als Schalter nutzen, müssen deren isomere Zustände über unterschiedliche Eigenschaften verfügen, getrennt adressierbar (z.B. durch deutliche Unterschiede im Absorptionsspektrum) und thermisch stabil sein. Obwohl diese drei Eigenschaften einen idealen Schalter ausmachen würden, sind sie in der Praxis nur schwer zu realisieren. Eine gute Übersicht diverser photochromer Moleküle liefert⁴⁷. Im Folgenden werden die drei Molekülarten vorgestellt, die insbesondere für licht-induzierte Leitfähigkeitsänderungen in der Literatur genannt werden.

2.3.1 Azobenzol

Der chemische Aufbau der Azobenzole zeichnet sich durch eine Stickstoffdoppelbindung sowie an jedes Stickstoffatom gebundene Phenylringe aus. Der Vorteil dieser Verbindung ist, dass sie relativ einfach zu synthetisieren ist⁴⁹. Azobenzole zeichnen sich aber durch eine thermische *cis-trans* Rückisomerisation aus, da der *Trans*-Zustand sich energetisch niedriger mit 50 kJ/mol befindet⁹. Weitere Funktionalisierung der Phenylringe mit Donor- oder Akzeptorgruppen führt zu einer Änderung des Absorptionsverhaltens und beeinflusst auch das thermische Schaltverhalten, während die Funktionalisierung mit neutralen Gruppen kaum signifikante Modifikationen zeigt⁵⁵. Halbwertszeiten von bis zu 6 Jahren für thermisch unstabilen *cis*-Zustand wurden berichtet⁵⁶.

Die Isomerisierung (siehe Abbildung 2-6) ist begleitet von physikalischen Änderungen. So ändert sich zum Beispiel das Dipolmoment des *trans*-Azobenzols von 0 Debye auf 3,1 Debye beim *cis*-Azobenzol⁹, was mit dem polaren Charakter der CN-Bindung und der sterischen Anordnung des Moleküls verbunden ist. Komplizierter wird dieser Sachverhalt, wenn polare Gruppen an den Phenylringen anwesend sind. Die Abmessungen des Azobenzols erfahren eine Verkürzung der *para*-Positionen (4,4') der Phenylringe von 9,9 Å im *trans*-Zustand auf etwa 5,5 Å im *cis*-Zustand⁹. Gleichzeitig erhöht sich das beanspruchte Volumen im *cis*-Azobenzol⁹. Das sind auch die Gründe warum Azobenzolderivate für photomechanische Anwendungen erforscht werden^{51,52,57}.

Der Mechanismus der Isomerisierung bei Raumtemperatur verläuft durch zwei mögliche Pfade⁵⁸. Einerseits kann eine Inversion eines Phenylringes um die N-N-Achse stattfinden, andererseits führt eine Rotation des Phenyls um dieselbe Achse zum gleichen Ergebnis. Die Inversion beansprucht dabei ein geringeres Volumen⁵⁹. Einigkeit herrscht über den Verlauf der thermischen Rückisomerisierung, die sich per Rotation mit dem Aufbrechen der π -Bindung ereignet⁹. Für die photochemische Zustandsänderung werden beide Pfade diskutiert. Die Inversion findet dabei bevorzugt statt, wie Computersimulationen belegen⁵⁵, wobei das genaue Verhalten stark von der Funktionalisierung und der Umgebung des Moleküls (z.B. Polarität des Lösungsmittels, freies Volumen) abhängt^{9,55}.

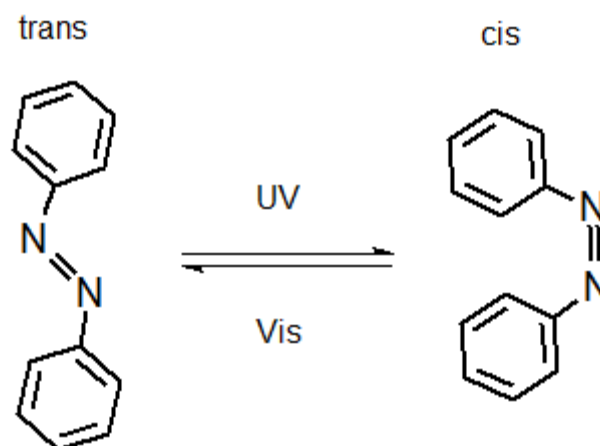


Abbildung 2-6: Photoisomerisierung von Azobenzol unter UV/Vis Bestrahlung.

Die Isomerisierung in Polymermatrizen zeigt deutliche Unterschiede zu der Dynamik in Lösungsmitteln. Dabei kann zwischen dem Einfluss der Matrix auf den Prozess der Isomerisierung des Azobenzols (Reaktionskinetik, Aggregation) und dem reversiblen Einfluss der Isomerisierung auf die Polymermatrix (Photomechanik, optische Eigenschaften) unterschieden werden. So zeigen amorphe Polymere mit Azobenzolseitenketten reduzierte photochemische Reaktionsraten der *trans-cis* Isomerisierung im Vergleich zur Reaktionskinetik in Lösungen⁶⁰. Vor kurzem zeigten Untersuchungen von Brandenburg et al., dass die mittlere Lebenszeit des angeregten Zustandes von Azobenzolen im Vergleich zu Monomeren in Lösungen um einen Faktor von 20 bis 100 verlängert werden kann, wenn das Chromophor als Seitenkette oder zur Vernetzung der Polymermatrix durch beide Azobenzolenden benutzt wird⁶¹. Die thermische Rückisomerisierung in den energetisch stabileren *trans*-Zustand gewinnt eine zusätzliche schnelle Komponente in amorphen Polymeren, wenn die Azobenzole direkt an die Polymerkette angebunden sind^{60,62,63}. Die oben beschriebenen Effekte sind auf die sterische Einschränkung des *cis*-Isomers im Polymer zurückzuführen, welches ein größeres Molekülvolumen benötigt⁶⁴.

Harms et al. zeigten, dass eine PMMA-Matrix geblendet mit 40 Gew.-% Azobenzol nach der *trans-cis* Isomerisierung eine Reduktion des freien Lochvolumens in einer Größenordnung von 10 % erfährt⁶⁵. An anderer Stelle wird berichtet, dass die kollektive Umsetzung dieser molekularen Bewegung in eine makroskopische Expansion/Kontraktion der Matrix generell problematisch ist⁹.

Einen interessanten Aspekt bringt die Literaturstudie zur Photomechanik von Polymeren. Literaturrecherchen zeigen, dass die Forschungsgemeinde sich seit längerem mit der photomechanischen Umsetzung mittels schaltbarer Moleküle beschäftigt^{9,51,57,66,67}. Dabei ist das einfache Mischen schaltbarer Moleküle mit einem Polymer oder die Anbindung der Moleküle an Polymerketten ein probates Mittel. Relative Ausdehnung oder Kontraktion solcher Systeme von 0,1 bis 20 % wurden berichtet⁵⁷. In amorphen Polymeren wurden Effekte von bis zu einigen Prozent erzielt, während besonders hohe Werte für Flüssigkristalle möglich sind. Hier führt die Isomerisierung zu einer Modulation der Ausrichtung des Ordnungsparameters und löst bestenfalls eine Phasenumwandlung aus, die für die hohen Effekte verantwortlich ist. Mehrmals wurde berichtet, dass die hergestellten photomechanischen Polymere für die Versuche explizit in Lösungsmitteln gequillt oder über die Glasstemperatur geheizt

wurden, um die mit Licht induzierten Effekte auszulösen⁶⁸⁻⁷¹. Diese Faktoren haben starken Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften, während auf das Elastizitätsmodul dieser Systeme nicht eingegangen wird. Untersuchungen mit Azobenzol-Polymer-Kompositen oder Azo-Polymeren zeigen, dass die Isomerisierung selbst in Polymermatrizen mit Glastemperaturen über 100 °C nicht verhindert wird und zu reversiblen optisch schaltbaren Eigenschaftsänderungen führt^{62,65,72-75}. In diesen Systemen treten im Allgemeinen nur reduzierte Reaktionsdynamik und Reaktionseffizienz im Vergleich zu Lösungen auf^{60,72}. Der Grund hierfür ist der Tatsache geschuldet, dass Polymere zu einem Teil unbesetztes Volumen besitzen (siehe Abschnitt 2.1.2)¹³. Dieses resultiert aus der begrenzten Packungsdichte und sterischen Einschränkungen von Polymerkettensegmenten^{65,78}. Dadurch kann sich ein Molekül durch nanoskalige Umverteilung den benötigten Raum verschaffen, ohne die allgemeine Ausdehnung der Polymermatrix zu ändern. Ergebnisse von Pakula et al. und Müller et al. an Azobenzol-PMMA-Mischungen haben gezeigt, dass sehr kleine bzw. lokale photomechanische Effekte in Thermoplasten wie PMMA möglich sind^{74,75}. Eine makroskopische Übertragung der molekularen Bewegung auf die Polymermatrix benötigt aber eine Anpassung der elastischen Eigenschaften der Polymermatrix, wie Studien der photomechanischen Polymere andeuten.

2.3.2 Spiropyran

Der Aufbau der Spiropyrane ist in Abbildung 2-7 dargestellt. Dabei findet bei der Isomerisierung eine reversible Ringöffnung der CO-Bindung statt, was zu einem stark polaren Merocyanin führt⁴⁹. Die beiden entstandenen Hälften können frei rotieren und bilden je nach Anordnung zu einander mehrere Merocyaninisomere⁷⁹. π -Elektronen konjugieren über die gesamte Molekülstruktur und eine starke Absorption zwischen 500 und 600 nm tritt in Erscheinung⁷⁹. Das molekulare Dipolmoment erhöht sich für das Merocyaninisomer dabei mehrfach⁸⁰. Ein Anstieg von 3 - 4,5 Debye auf 15 - 18 Debye oder 0,6 Debye auf 3,6 Debye wurde berichtet⁸¹. Diese starke Polarität der Merocyaninform und die rotatorische Freiheit beider Molekülhälften führen in Lösung und in Polymerfilmen zu einer Tendenz zur Aggregation in sogenannten J- und H-Aggregaten, die reversibles Schalten verhindern^{81,82}. Weiter werden in der Literatur die Photodegradation und die begrenzte Anzahl an Schaltzyklen betont^{80,83}. Die Rückisomerisierung kann typischerweise wegen der geringen energetischen

Barriere relativ schnell thermisch innerhalb mehrerer 10 Minuten in unpolaren Medien erfolgen oder photochemisch beschleunigt werden ⁴⁹.

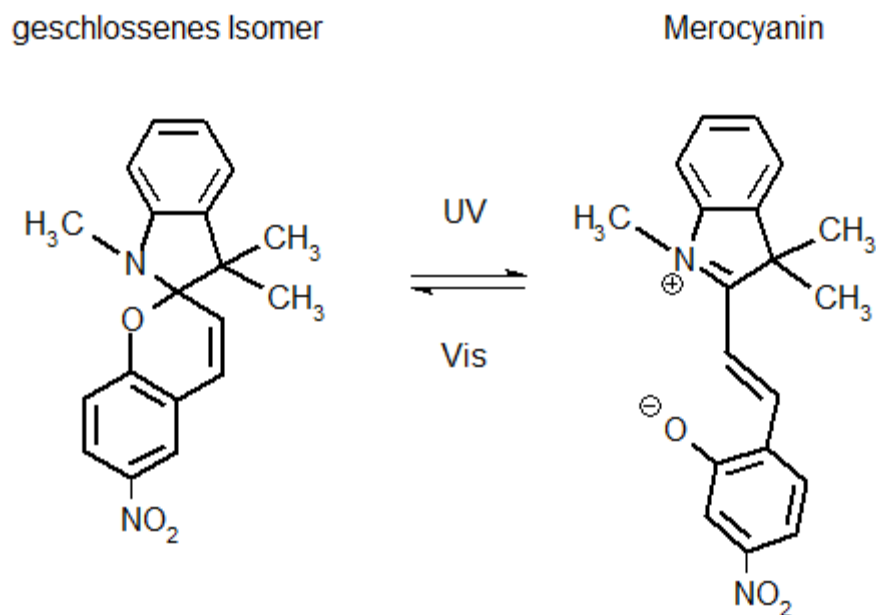


Abbildung 2-7: Photoisomerisierung von Spiropyran unter UV/Vis Bestrahlung.

2.3.3 Diarylethen

Die wichtigste Eigenschaft der Diarylethene ist ihre reversibel schaltbare Leitfähigkeit, die sich zwischen geöffneter und geschlossener Form ergibt. Der Übergang vom geöffneten Isomer zum geschlossenen Isomer findet typischerweise bei Wellenlängen zwischen 300 - 400 nm, während die Rückreaktion bei 500 bis 700 nm eingeleitet wird ⁴⁹. Zusätzlich können beide Reaktionen durch Anlegen eines positiven Potentials von 450 - 1000 mV ausgelöst werden. Entscheidend, ob eine Ringöffnung oder eine Ringschließung stattfindet, ist durch welche Substituenten die inneren und äußeren Alkylgruppen am Thiophen ersetzt werden ⁸. Die Spannung zur Unterdrückung dieser spontanen Reaktion, falls unerwünscht, muss immer unter einem bestimmten Schwellenwert gehalten werden.

Diarylethene zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Zudem beansprucht die Isomerisierung kaum Volumen, weshalb die Reaktion selbst in rigiden Polymermatrizen sehr schnell ablaufen kann. Allerdings wird in der Fachliteratur die irreversible photochemische Generierung von Nebenprodukten durch Oxidation betont ⁸⁴.

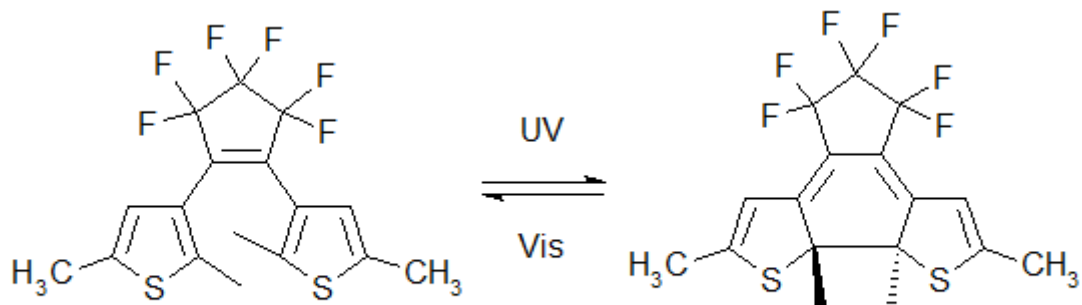


Abbildung 2-8: Photoisomerisierung von Diarylethen unter UV/Vis Bestrahlung.

2.4 Komposite

Kompositmaterialien oder Verbundwerkstoffe sind keine Neuerscheinung, sondern so alt wie die Menschheit selbst. Die Natur liefert viele Beispiele, wo Komposite Verwendung finden. Faserverstärkte Strukturen findet man zum Beispiel in der Schale der Kokosnuss oder den Blättern der Kokospalme. Weiche Collagenfasern in den Knochen werden durch Kristallplättchen aus Apatit verstärkt, wobei deren Festigkeit vom Mineralgehalt abhängt⁸⁵. Aber auch die ersten vom Menschen geschaffenen Komposite reichen in die Zeit vor Christus. Der Mangel an Steinen führte im alten Ägypten und Mesopotamien zur Herstellung von Ziegeln aus Schlamm oder Lehm, die häufig durch Stroh verstärkt wurden^{86,87}. Die Maya nutzten ein blaues Pigment für rituelle Zwecke aber auch für Verzierungen von Gefäßen sowie Malereien, das aus organischen und anorganischen Inhaltsstoffen bestand⁸⁸. Die Verwendung damals basierte auf empirischen Erfahrungen und wurde von einer Generation zur anderen weitergereicht ohne wirklich die Ursachen der Eigenschaften zu verstehen. Erst die systematische Erforschung solcher Materialien gegen Ende des zwanzigsten Jahrhunderts eröffnete viele neue Anwendungsgebiete⁸⁹.

Die Entwicklung von Kompositmaterialien wurde bestärkt durch den Wunsch neuartige Werkstoffe mit speziellen Eigenschaftskombinationen herzustellen, die nicht durch elementare Materialien zu erhalten waren. In diesem Zusammenhang verbinden viele funktionelle Komposite, die Vorteile von keramischen, polymeren und metallischen Werkstoffen. Die meisten industriell genutzten Verbundwerkstoffe basieren auf synthetischen Polymeren^{10,11}. Diese können durch geeignete Füller strukturell modifiziert werden und bieten einen guten Kompromiss zwischen der Materialdichte, der Festigkeit und der Korrosionsbeständig-

keit zum Beispiel in der Automobil-, Schiffs- und Luftfahrtbranche, aber auch beim Bau von Windenergieanlagen.

Viele neuartige Funktionen können durch den Übergang auf Nanokomposite gewonnen werden ⁹⁰. Der Begriff Nano wird dabei verwendet, wenn mindestens eine Dimension der Füllpartikel das Ausmaß in der Größenordnung von Nanometern besitzt. Die Vorteile von Nanopartikeln liegen zum Beispiel im hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis, welches die Wirkung von antibakteriellen Beschichtungen begünstigt ⁹¹. Optische Eigenschaften von Nanokompositen können durch ausgeprägte Partikeloberflächen-Plasmonenresonanz im sichtbaren Lichtspektrum beeinflusst werden ⁹⁰. Das Einbetten von magnetischen Nanopartikeln in dielektrische Matrizen wirkt effektiv gegen Wirbelstromverluste und bietet Möglichkeiten für die Entwicklung neuer weichmagnetischer Hochfrequenzmaterialien ⁹⁰. Leitfähige Nanokomposite werden für antistatische Beschichtungen oder Sensoranwendungen eingesetzt ^{92,93}. In diesem Zusammenhang herrscht besonderes wissenschaftliches Interesse für Nanokomposite mit neuen Eigenschaften, die in der Zukunft multifunktional oder mit schaltbaren Funktionen ausgestattet sind.

Der wichtigste Einflussfaktor der Compositeigenschaften ist das relative Verhältnis unter den Konstituenten, welches in Volumen- oder Gewichtsanteilen ausgedrückt werden kann. Der Zusammenhang zwischen Verhältnis und Eigenschaft sind meist nicht linearer Natur, da Wechselwirkungen zwischen Matrix und Füller sowie Füllerpartikeln unter einander zu berücksichtigen sind. Faktoren wie die geometrische Form, Größe, Orientierung und Dispersion der Füllerpartikel spielen eine wichtige Rolle.

2.4.1 Elektrische Leitfähigkeitsmechanismen in Polymerkompositen

Die große Mehrzahl von Polymeren sind Isolatoren. Kunststoffe wie Polymethylmethacrylat oder Polystyrol weisen im Bulk eine Bandlücke von etwa 5,3 eV bzw. 4,5 eV auf ^{94,95}. Einerseits können Polymere durch gezielte Synthese von konjugierten Bindungen entlang der Polymerkette und eine entsprechende Dotierung intrinsisch leitfähig gemacht werden ⁹⁶. PEDOT:PSS oder Polyanilin-HCl sind zwei typische Beispiele ^{97,98}. Die zweite Möglichkeit ist das Einbringen leitfähiger Füllstoffe wie Kohlenstoffnanoröhren, Graphenflocken oder metallischer Nanopartikel in die Matrix. Im Rahmen dieser Arbeit findet die zweite Methode Verwendung. Diese zeichnet sich insbesondere durch eine Dispersion der Füllstoffe in

der Polymermatrix aus. Eine Erhöhung der Partikelkonzentration führt dabei zu einem starken Ansteigen der Leitfähigkeit der isolierenden Polymermatrix. Man spricht allgemein von Perkolation, die den folgenden funktionalen Zusammenhang aufweist ⁹⁹:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \quad \forall p > p_c \quad (2-3)$$

$$\sigma \propto (p - p_c)^{-t} \quad \forall p < p_c \quad (2-4)$$

Hier ist σ die Leitfähigkeit des Komposits, t der charakteristische Exponent, p die Füllpartikelkonzentration und p_c die Perkolationsschwelle. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 2-9 exemplarisch dargestellt. Der Perkolationsexponent t hängt im Allgemeinen nur von der Dimension des Komposits ab und weist über der Perkolationsschwelle für 2D-Komposite einen Wert zwischen 1,1 - 1,3 und für 3D-Komposite einen Wert zwischen 1,6 - 2 auf ⁹⁹. Die Perkolationsschwelle hängt entscheidend vom Aspektverhältnis der Partikel ab, sodass monodisperse sphärische Partikel einen Übergang bei 16 % Füllgrad aufweisen, während stabartige Füller wie Kohlenstoffnanoröhren deutlich niedrigere Perkulationsgrenzeigen ⁹⁹.

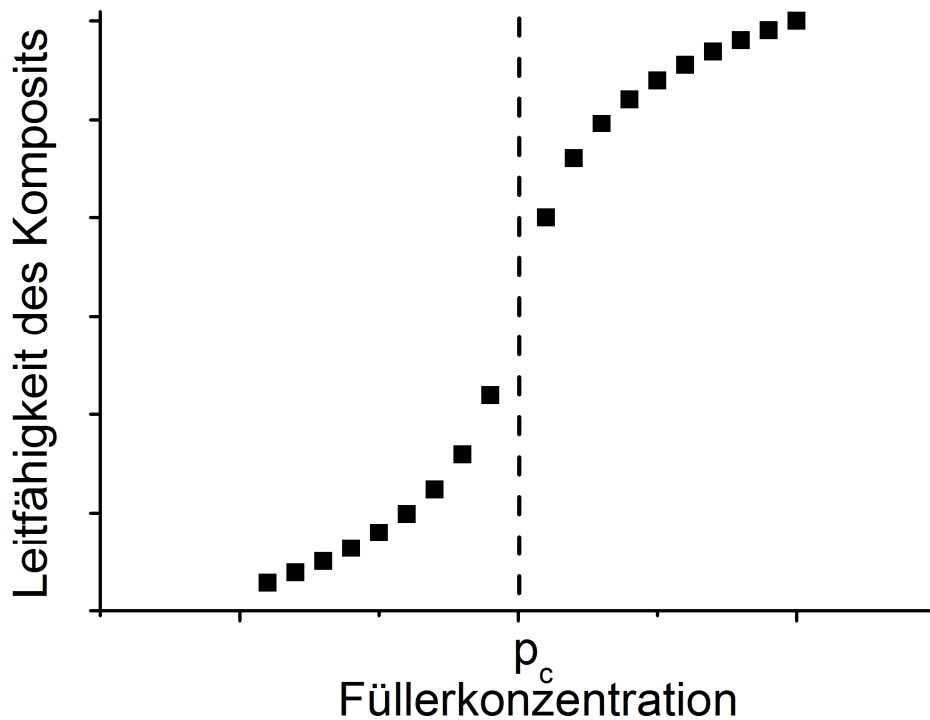


Abbildung 2-9: Perkolationsverhalten von leitfähigen Polymerkompositen. Die Perkolationschwelle ist durch p_c gekennzeichnet.

Der Stromtransport erfolgt dabei entweder entlang eines Pfades sich gegenseitig berührender Partikel oder durch den Raum zwischen den Partikeln, der mit dem Polymer gefüllt ist. Je nach Füllstoff und Matrix spielen dabei eine Vielzahl an Metall-Halbleiter-, Halbleiter-Isolator- oder Metall-Isolator-Kontakten sowie Tunnel-Effekte eine entscheidende Rolle und bestimmen in diesem Zusammenhang den zugrundeliegenden und dominierenden Leitfähigkeitsmechanismus.

Generell ist die Stromdichte durch einen Festkörper gegeben durch:

$$\vec{j} = \sigma_{nm}(T, E) \cdot \vec{E} = e \cdot n(T, E) \cdot \mu_{nm}(T, E) \cdot \vec{E} \quad (2-5)$$

wobei σ die Leitfähigkeit, e die Elementarladung, n die Ladungsdichte, μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und E die elektrische Feldstärke sind. Bei anisotropen Materialien wird die Tensorschreibweise benutzt, um der Richtungsabhängigkeit Rechnung zu tragen. Allgemein sind die Leitfähigkeit, die Ladungsdichte und die Ladungsträgerbeweglichkeit Funktionen der Temperatur und der elektrischen Feldstärke. Eine Aussage über den dominierenden Leitfähigkeitsmechanismus kann daher erst mit der Untersuchung der relevanten Größen und ih-

rer Abhängigkeiten getroffen werden, da die Unterschiede in I(V)-Verhalten meist nicht zu erkennen sind.

Im Folgenden sollen die für diese Arbeit relevanten Leitfähigkeitsmodelle vorgestellt werden.

2.4.1.1 Hopping

Die Hoppingleitfähigkeit beruht auf der Vorstellung, dass Elektronen thermisch aktiviert durch das Tunneln zwischen lokalisierten Zuständen springen. Diese Auffassung entstand in den sechziger und siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts, um die Leitfähigkeit in amorphen Halbleitern zu beschreiben, motiviert durch die Vorstellung, dass diese eine kostengünstigere Alternative zu ihren kristallinen Gegenstücken in einigen Anwendungen sein können¹⁰⁰.

In amorphen Festkörpern und Polymerkompositen, wo die Konzentration an freien Ladungsträgern von Natur aus gering ist, während die Anzahl an Defekten sehr hoch ist, führt die Anwesenheit der mikroskopischen Unordnung dazu, dass in der Bandlücke viele Zustände entstehen, deren Wellenfunktionen räumlich stark lokalisiert sind. In diesen stark lokalisierten Systemen ist Hopping häufig der Hauptleitfähigkeitsmechanismus. Eine gute Einführung in die Thematik bieten zum Beispiel^{100,101}.

Man unterscheidet zwei Arten von Hoppingmodellen, die in Abbildung 2-10 anschaulich dargestellt sind. Bei hohen Temperaturen ist die Wahrscheinlichkeit einen passenden Zustand in der Nähe zu finden am größten, da die Tunnelwahrscheinlichkeit bei kleinen Abständen sehr hoch ist. Zusätzlich kann durch Absorption oder Emission eines Phonons Energie ausgetauscht werden, sodass mehr Möglichkeiten zur Verfügung stehen. Das so genannte Nearest-Neighbour-Hopping (NNH) geht zurück auf Miller und Abrahams in 1960 und zeigt folgende Temperaturabhängigkeit^{102,103}:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left\{-\frac{E_B}{k_B T}\right\} \quad (2-6)$$

Hier sind σ die elektrische Leitfähigkeit, σ_0 die elektrische Leitfähigkeit bei Temperatur T_0 , E_B die mittlere Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Wird die Temperatur erniedrigt, werden Sprünge zu weiter entfernten Zuständen lukrativer, da die thermische Aktivierung durch Austausch mit Phononen eingeschränkt wird. Dadurch

sinkt die mittlere Aktivierungsenergie, während der mittlere Hoppingabstand eines Sprungs ansteigt. Dies führt letztendlich zum Variable-Range-Hopping (VRH), welches auf Arbeiten von Mott beruht und durch folgenden Zusammenhang gekennzeichnet ist ^{101,103}:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(d+1)} \right\}$$

Hier ist T_0 die charakteristische Temperatur und d die Dimension des Festkörpers. Für Polymer-Kohlenstoffnanoröhren-Komposite wird insbesondere das VRH berichtet ^{104,105}.

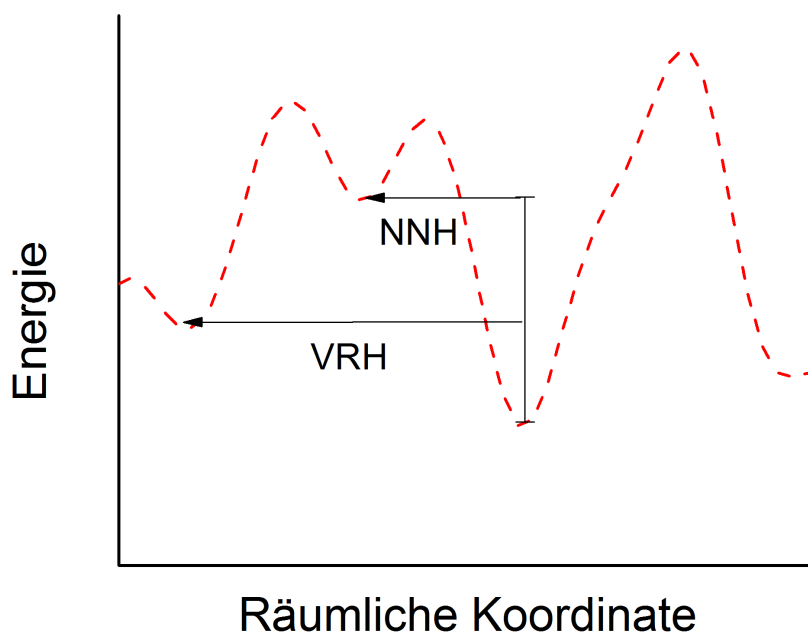


Abbildung 2-10: Vergleich zwischen Nearest-Neighbour-Hopping (NNH) und Variable-Range-Hopping (VRH).

2.4.1.2 Pool-Frenkel Emission

Der Name geht zurück auf Yakov Frenkel, der 1938 ein anschauliches Modell für die von Horace Hewitt Poole gefundenen experimentellen Beziehungen einführte ¹⁰⁶. Der Pool-Frenkel-Effekt spielt in Isolatoren und Kompositmaterialien an der Perkolationschwelle eine Rolle.

Elektronen können thermisch aus lokalisierten Zuständen in das Leitungsband des Isolators gehoben werden und in Richtung des elektrischen Feldes wandern, bis sie wieder in einen lokalisierten Zustand fallen. Entscheidend ist, dass das von außen angelegte Feld die

Coulombbarriere verringert und das Elektron effektiv weniger Energie benötigt, um in das Leitungsband aufzusteigen. Für den Pool-Frenkel-Effekt muss der leere Zustand zwingend positiv geladen sein und im gefüllten Zustand beim Einfang eines Elektrons neutral werden¹⁰⁷. Die Coulombbarriere entspringt somit der Anziehung zwischen Atomrumpf und Elektron. Der funktionale Zusammenhang ist gegeben durch^{108,109}:

$$J = \alpha \cdot V \cdot \exp\left(-\frac{qE_{PF} - \beta_{PF}V^{\frac{1}{2}}}{k_B T}\right) \quad (2-7)$$

Dabei ist J die Stromdichte, V die Spannung, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, α eine Konstante, die der Ladungsträgerdichte, der Elektronenmobilität und dem Elektrodenabstand Rechnung trägt, E_{PF} die Ionisierungsenergie der Atomrümpfe und β_{PF} ist der Pool-Frenkel-Koeffizient.

$$\ln\left(\frac{J}{V}\right) \text{ vs. } V^{\frac{1}{2}}$$

2.4.1.3 Space-Charge-Limited Leitfähigkeit

Die raumladungsbegrenzte Leitfähigkeit oder englisch "space-charge limited conduction (SCLC)" tritt in Materialien mit begrenzter intrinsischer Leitfähigkeit in Erscheinung. Der Strom wird von Ladungsträgern, die von den Kontakten injiziert werden, dominiert und ist von der Ladungsträgerdichte des Materials unabhängig. Die geringe intrinsische Mobilität der Ladungsträger führt zum Aufbau einer Raumladungszone an den Kontaktstellen und begrenzt weitere Injektion. Die theoretischen Betrachtungen, bekannt als "Mott and Gurney law", wurden von Mott und Gurney 1940 eingeführt¹¹⁰. Geurst entwickelte dann diesen Ansatz für dünne Filme und unterschiedliche Kontaktgeometrien weiter. So ergibt sich für einen dünnen, leitfähigen Film mit zwei Kontakten auf der gleichen Oberflächenseite der Zusammenhang¹¹¹:

$$J = \frac{2\mu\epsilon_0\epsilon_r V^2}{\pi L^2} \quad (2-8)$$

Hier ist J die Stromdichte, μ die Mobilität der freien Ladungsträger, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, ϵ_r die Dielektrizitätszahl, V die Spannung zwischen den Elektroden und L der Kontaktabstand. Dieser Ansatz geht allerdings von einer konstanten Ladungsträgerbeweglichkeit und Permittivität im Material aus. Murgatroyd erweiterte dieses Modell analog zum Pool-Frenkel-Gesetz um die feldabhängige Ladungsträgermobilität und Bisquert et al. konnten die-

sen Ansatz weiter verallgemeinern ^{110,112}. Allerdings wird die generelle Behandlung der SCLC durch die Anwesenheit von Haftstellen (engl. "traps") komplizierter, sodass das allgemeine Verhalten von einem Potenzgesetz beschrieben werden kann ¹¹³⁻¹¹⁵.

$$J \propto V^m \quad (2-9)$$

Hier entspricht m ($m \geq 2$) einem charakteristischen Exponenten, während die anderen Bezeichnungen bereits oben eingeführt wurden.

2.5 Stand der Forschung

An dieser Stelle soll der für diese Arbeit wesentliche Stand der Forschung wiedergegeben werden. Eine allumfassende Behandlung ist allein wegen der Größe des Forschungsfeldes schwierig bis unmöglich. Daher soll im Rahmen der Möglichkeiten an geeigneter Stelle auf umfassende Reviews oder nach bestem Wissen auf einschlägige Forschungsarbeiten verwiesen werden. Am Schluss wird dieses Unterkapitel kurz zusammengefasst.

Das Interesse für molekulare Schalter als smarte Steuerung für eine neue Materialklasse hat in der letzten Dekade stark zugenommen. Eine einfache Nachforschung bei "Web of Science" nach dem Suchwort "molecular switch" im Titel zeigt, dass die Anzahl der Publikationen sich im Zeitraum von 2006-2016 im Vergleich zu der Dekade davor fast verdoppelt hat ¹¹⁶. Eine Vielzahl an synthetisierten molekularen Schaltern erlaubt die thermische, elektrische, chemische, elektrochemische oder photochemische Kontrolle über die funktionalen Einheiten ^{8,117}. Lichtgesteuerte Moleküle erfreuen sich dabei einer besonders großen Beliebtheit. Zum einen zeigt der photochemische Reaktionsweg deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zur chemischen oder thermischen Prozessführung ⁸, andererseits erlaubt er eine unkomplizierte drahtlose Ansteuerung sowie einfache Kontrolle der Lichtwellenlänge, Dauer und örtlicher Auflösung der Beleuchtung. Daher ist es nicht verwunderlich, dass photochrome, molekulare Schalter in einem breiten Forschungsfeld zu finden sind ^{8,9}. Dieses deckt zum Beispiel die Thematik der Photomechanik, plasmonischer Metamaterialien, der Zelladhäsion und der Nanoelektronik ab ^{50,51,53,118}.

Das Photoschalten der elektrischen Leitfähigkeit wird vor allem an drei Molekülfamilien intensiv erforscht. Azobenzole zeichnen sich zum Beispiel durch die reversible Kontrolle der molekularen Geometrie und des Dipolmomentes aus ¹¹⁹. Diarylethene sind insbesondere

wegen ihrer intrinsischen Leitfähigkeitsänderung zwischen geschlossenem und offenem Isomer von Interesse. Spiropyrane werden vor allem wegen der großen Änderungen des Dipolmomentes eingesetzt. Dabei wurden diverse Ansätze zur Leitfähigkeitsänderung mit photoschaltbaren Molekülen berichtet.

Diverse theoretische Arbeiten behandeln den Stromtransport oder Dopingeffekte durch die oben erwähnten Molekülfamilien ^{120–127}.

In mehreren Veröffentlichungen wurden molekulare Verbindungen auf Basis von Diarylethenen- und Azobenzolen beschrieben. Zum Beispiel konnten Dulić et al. an Gold-Bruchkontakten die Änderung vom leitfähigen in den isolierenden Zustand nach Beleuchtung mit 546 nm an Diarylethenen beobachten. Die lichtaktivierte Rückreaktion fand allerdings wegen der elektromechanischen Kopplung an Goldelektroden nicht statt ¹²⁸. Whalley et al. beobachteten den selben Effekt nur in die entgegengesetzte Richtung an zwei SWCNT-Elektroden ¹²⁹. Die fehlende Reversibilität der Photoschaltung scheint immer noch ein Problem bei dieser Methode zu sein, wie vor kurzem erschienene Arbeiten zu Azobenzol- und Diarylethenderivaten zeigen ^{130–132}.

Untersuchungen molekularer Monolayerstrukturen mit einem Rasterkraft- (AFM) oder Rastertunnelmikroskop (STM) wurden häufig berichtet ^{133–137}. Mativetsky et al. berichteten von einem an/aus-Verhältnis von 30 im Widerstand für eine monomolekulare Azobenzolschicht auf einer Goldoberfläche unter einer leitfähigen Rasterkraftmikroskopspitze (C-AFM). Der Schalteffekt wurde auf die Änderung der molekularen Gestalt der beiden Azobenzolisomere und eine Variation der Länge der Tunnelbarriere zurückgeführt, was in höherer Leitfähigkeit für das kürzere *Cis*-Isomer endete ¹³³. Smaali et al. konnten diesen Effekt an einem ähnlichen System nochmal auf einen Wert von 7000 steigern ¹³⁴. Das relativ hohe an/aus-Verhältnis des Azobenzol-Thiophen-Derivats wurde auf einen kombinierten Effekt aus geometrischer Änderung der Tunnelbarriere sowie einer Modifikation der Molekül-Elektroden-Kontaktenergetik zurückgeführt. Zhang et al. berichteten wieder von einem ähnlichen System auf einer Si(111)-Oberfläche mit einem Schaltverhältnis von sechs ¹³⁵. Allerdings wurde hier mit einer leitfähigen Rasterkraftmikroskopspitze eine höhere Leitfähigkeit im *Trans*-Isomer festgestellt und auf eine Wechselwirkung der Siliziumoberfläche mit dem Moleküldipol zurückgeführt. Vor kurzem berichteten Margapoti et al. von einem Azobenzolmonolayer-Graphen-Hybrid auf einer Goldoberfläche ¹³⁶, wobei durch Messungen mit

einer C-AFM-Spitze ein geometrischer Effekt mit einem An/Aus-Verhältnis von 100 berichtet wurde. In einem Top-down-Ansatz präsentierten Kronemeijer et al. monomolekulare Diarylethenschichten zwischen zwei Goldelektroden und nutzten die intrinsischen Leitfähigkeitsänderungen der Moleküle¹³⁸. Mit einem Schaltverhältnis von 16 konnten die Devices komplett mit Mitteln der Halbleiterfertigung hergestellt werden und kamen ohne ein AFM aus. Vor kurzem erweiterten Kim et al. diesen Ansatz auf flexible Polyimid-Substrate und konnten die große Stabilität ihrer Proben unter elektrischer und mechanischer Belastung aufzeigen¹³⁹. Allerdings ist eine lichtinduzierte reversible Schaltung den Autoren nicht gelungen.

Einige Veröffentlichungen befassen sich mit Feldeffekttransistoren (FET) auf der Grundlage von Kohlenstoffnanoröhren^{140–142}. Hier wurde die reversible Änderung des elektrischen Dipolmomentes zwischen zwei Isomerezuständen von Azobenzolen und Spiropyranen auf der Röhrenoberfläche ausgenutzt, um die elektrostatische Umgebung der Röhren zu modifizieren. Crivillers et al. nutzten eine monomolekulare Azobenzolschicht auf Source- und Drain-Elektroden, um die Ladungsträgerinjektion in einen organischen Feldeffekttransistor (OFET) zu modulieren¹⁴³. Vor kurzem führten Li et al. einen OFET auf Basis von poly-(3-hexylthiophene) (P3HT) ein, wobei ein Spiropyran als lichtaktiver Schalter benutzt wurde¹⁴⁴. Neulich konnten Kim et al. reversibles Schalten der Leitfähigkeit in einem auf Graphen basierenden FET zeigen¹⁴⁵. Diese Ansätze zeigten allerdings zum Teil deutlich niedrigere und über die Zeit variierende Schaltamplituden.

Andere Wissenschaftler entwickelten Hybridmaterialien durch kovalente Anbindung von Azo- und Spiro-Chromophoren an Kohlenstoffnanoröhren, Graphenoxid und Polyanilinfasern^{146–149}. Der resultierende Schaltmechanismus in daraus hergestellten Filmen wurde beim Azobenzol-Derivat auf einen geometrischen Effekt mit Variation der Tunnelbarriere zwischen den Röhren zurückgeführt, während die Modifikationen beim Spiro-System mit Manipulationen der HOMO-LUMO Niveaus, Chargetransfer und der Löchermobilität durch Dipoländerungen erklärt wurden. In diesen Hybriden wurden Schaltzeiten von bis zu 20 min und Schaltamplituden von 0,05, 2, einer und zwei Größenordnungen berichtet.

Einen für diese Arbeit anregenden Ansatz präsentierten Van der Molen et al.¹⁵⁰. Die Autoren zeigten ein lichtaktiviertes reversibles Schalten der Leitfähigkeit mit einer abklingenden Schaltamplitude in einem zweidimensionalen Netzwerk aus Goldnanopartikeln, die von intrinsisch leitfähigen Diarylethenmolekülen überbrückt wurden. Vor kurzem veröffent-

lichten Sciascia et al. eine Arbeit mit einem Diarylethenpolymer-Komposit, wo eine maximale, reversible Schaltamplitude von drei berichtet wurde. Für diese Änderungen waren allerdings Schaltzeiten im Bereich von 75 Minuten notwendig¹⁵¹.

Dieser Überblick lässt sich folgendermaßen zusammenfassen. Die Hauptproblempunkte der lichtgesteuerten Leitfähigkeit sind die Reversibilität, die Schnelligkeit, die Konstanz des Schaltvorgangs und die Größe der Schaltamplitude. Untersuchungen des molekularen Stromtransports leiden vor allem an der fehlenden Reversibilität des Schaltens. Die gute elektrische Kontaktierung steht dabei im Konflikt zu der Entkopplung der elektronischen Zustände des Moleküls und der Elektroden, um die molekulare Funktionalität zu erhalten. Andererseits zeigten Van der Molen et al. eine Lösung dieses Problems¹⁵⁰. Physisorption der Moleküle, wie zum Beispiel in monomolekularen Schichten, umgeht diese Problematik und zeigt bei Weitem die größten An/Aus-Verhältnisse und die größte Perspektive. Allerdings wird es bis auf den Ansatz von Kronemeijer et al. mit intrinsisch leitfähigen Diarylethenen wegen der Komplexität des Herstellungsprozesses schwierig sein, die gezeigten Strukturen in die industrielle Produktion zu implementieren. An der Anfälligkeit der monomolekularen Schichtstrukturen für elektrische Kurzschlüsse sowie Fluktuationen der Schichteigenschaften wegen fehlender atomarer Präzision beim Aufbau der Monolayer muss zudem noch gearbeitet werden, obwohl bereits hohe Produktionsausbeuten berichtet wurden^{139,152}.

Ansätze auf Basis von Feldeffekttransistoren konnten bis jetzt wegen geringer und zeitlich variierender Schaltamplituden keine Perspektive aufweisen.

Hybridmaterialien, bei denen die Lichtschalter kovalent an Kohlenstoffmaterialien oder leitfähige Polymere angebunden sind, zeigen bis jetzt sehr lange Schaltzeiten (bis zu 20 min). Reproduzierbarkeit dieser Exoten muss zudem noch gezeigt werden.

Andererseits finden Komposit- oder Polymerkompositmaterialien bis auf wenige Publikationen kaum Anwendung. Unter allen Ansätzen genießen die Diarylethene auf Grund ihrer intrinsischen Leitfähigkeit die größte Aufmerksamkeit der Forschungsgemeinde. Allerdings wurde von einigen Arbeitsgruppen über photochemische Nebenreaktionen und Photozersetzung einiger Diarylethen-Derivate unter UV-Beleuchtung berichtet, womit die Schaltfunktionalität über die Zeit verloren geht^{84,150}. Auf der anderen Seite zeigte der Ansatz von Mativetsky et al., dass hohe Schaltamplituden mit Azobenzolen unter Ausnutzung der mole-

kularen Bewegung möglich sind. Eine Perspektive würde sich ergeben, wenn man es schafft den geometrischen Effekt zum Beispiel in ein leitfähiges Polymerkomposit zu implementieren, um den Abstand zwischen den Konstituenten eines Leitungspfades im perkolierten System zu manipulieren. Ergebnisse von Pakula et al. an Metall/Polymer/Chromophor-Kompositen haben gezeigt, dass reversible optische Schaltvorgänge in Kompositmaterialien möglich sind, während die Effekte von etwa 1 % Leitfähigkeitsänderung auf ein mögliches Entwicklungspotential dieser Materialien hindeuten⁷⁴. Wie bereits im Abschnitt 2.3.1 angedeutet, wird eine Anpassung der mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix nötig sein, um die molekulare Bewegung verstärkt auf die Polymermatrix übertragen zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit soll daher dieser Kompositansatz weiterverfolgt werden. Von besonderem Interesse sind Kompositmaterialien an der Perkolationsschwelle, die beim Isolator/Leiter-Übergang drastische Eigenschaftsänderungen der elektrischen Leitfähigkeit erfahren. Daher sollen die Polymerkomposit-Systeme aufbauend auf den Ergebnissen von Paula et al.⁷⁴ an der Perkolationsschwelle untersucht werden. Zudem soll der Einfluss der Reduktion der Zahl der konkurrierenden Leitfähigkeitspfade auf die Schalteffekte geklärt werden. Im nächsten Schritt sollen die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix angepasst werden, um den Einfluss der photomechanischen Effekte auf die Leitfähigkeitsänderung zu erforschen.

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Hier sollen die für die Probenvorbereitung benutzten Geräte, Chemikalien, Materialien und Prozesse beschrieben werden.

3.1.1 Chemikalien und Materialien

Aceton (ROTIPURAN[®] ≥99,8 %, Bestell-Nr: 9372), Isopropanol (ROTIPURAN[®] ≥99,8 %, Bestell-Nr: 6752), Toluol (ROTISOLV[®] ≥99,8 %, Bestell-Nr: 4445), N,N-Dimethylformamid (ROTISOLV[®] ≥99,8 %, Bestell-Nr: 1921), Wasserstoffperoxid (30 % Ph.Eur., stabilisiert, Bestell-Nr: 9681) und Ammoniumhydroxid (ROTIPURAN[®] 30 %, Bestell-Nr: CP17.1) wurden von Carl-Roth-GmbH+Co. KG gekauft. Das benutzte Reinstwasser aus dem Kieler Nanolabor hatte eine Leitfähigkeit von < 0,06 µS/cm.

Die Synthese des Azobenzolderivats (4-hexyl-phenyl-[4-(propyl-butoxy)-phenyl]-diazene) erfolgte beim Kooperationspartner im Rahmen des SFB 677 und ist in folgender Publikation beschrieben⁷³. Das eingesetzte 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethylspiro-[2H-indole-2,3'-[3-H]phenanthr-[9,10-b][1,4]oxazine] (Bestell-Nr: 322563) sowie 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro-[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] (Bestell-Nr: 273619) wurden über Sigma Aldrich bezogen.

Als Polymere kamen Polystyrol (P455-S, Mn=237000 g/mol; Mw/Mn:1,09), Polymethylmethacrylat (P2713-MMA, Mn=20000 g/mol; Mw/Mn:1,07) von Polymer Source Inc., Polymethylmethacrylat (Mw=35 kg/mol) von Scientific Polymer Products Inc., sowie Polystyrol (Bestell-Nr: 81412-1G, Mn= 200000 g/mol), Polycaprolacton (Bestell-Nr: 440744-5G, Mn= 70000-90000 g/mol) von Sigma Aldrich zum Einsatz.

Mit Carboxylgruppen funktionalisierte MWCNT wurden von Arry International (Durchmesser: 20 - 30 nm, Länge: 15 µm, Reinheit > 95 Gew.-%, Carboxylgruppen-Funktionalisierung: 0.5 - 3 Gew.-%, amorpher Kohlenstoff < 1.5 Gew.-%) bezogen. Mit Carboxylgruppen funktionalisierte SWCNT (Bestell-Nr: 652490-250G, Durchmesser der Bündel: 4 - 5 nm, Länge: 0,5 - 1,5 µm, > 90 % Kohlenstoffbasis, Carboxylgruppen-Funktionalisierung: 1.0-3.0 Atom-%) wurden bei Sigma Aldrich gekauft.

Als Substrate wurden Deckgläser von Schott (Sonderanfertigung, 20x20mm und 10x10 mm, Dicke: 0,6 mm), Si-Wafer (Durchmesser: 100 mm, Dicke: 525 µm) von Si-Materials, BSi-Glas (Borofloat[®] 33, Durchmesser: 100 mm, Dicke: 500 µm) von Plan-Optik benutzt.

Als Sputtertargets kamen Chrom und Gold mit einer Reinheit von 99,95 % von Goodfellow zum Einsatz.

Die fotolithographischen 5"-Chrommasken wurden von Delta Mask B.V. aus Enschede angefertigt.

Die FR-4 Epoxidleiterplatten für die lithographisch angefertigten Substrate wurden mit der Freeware-Software DipTrace entworfen und von der Firma BETA-LAYOUT gefertigt.

3.1.2 Gerätschaft

Zum Wiegen der Polymere und der CNT-Pulver für die Lösungsansätze wurde die Präzisionswaage von Sartorius Modell MC-210-P benutzt. Flüssigkeiten wurden mit den Pipetten von Eppendorf Research[®] plus und Acura[®] 825pipettiert.

Für die Ultraschallreinigung der Substrate und die Herstellung von Dispersionen kamen ein Ultraschallbad der Firma Bandelin Modell Sonorex RK 52 sowie ein Ultraschallstab der Firma Sonics Modell VibraCell-VC-505 (500 W) mit einer 6 mm Spitze aus Ti90Al6V4-Legierung zum Einsatz.

Für die Filmherstellung (Schleuderbeschichtung) wurden Spin-Coater der Firma Specialty Coating Systems, Inc. Modell P6700 sowie der Firma Laurell-Technologies-Corporation Modell WS-650-23B benutzt. Metallelektroden wurden mit dem SCD 050 Sputter-Coater von Balzers oder mit der Magnetronclusteranlage CS 730 S von Ardenne abgeschieden.

Für die elektrische Kontaktierung zwischen Filmsubstrat und Substrathalter kam ein Bonder Modell 5430 der Firma F&K Delvotec Bondtechnik GmbH, bestückt mit einem 20 µm Aluminiumdraht (Al99Si1), zum Einsatz.

3.1.3 Wiegen von Pulvern im Submilligramm-Bereich

Für die Herstellung von Polymerkompositen an der Perkolationschwelle wurde für die Kohlenstoffnanoröhren das Wiegen im Submilligramm-Bereich benötigt. Die Messungen in diesem Bereich sind insbesondere für Störungen und Fehler anfällig¹⁵³, wobei die Waage

meist richtig misst und die Fehlmessung auf den Operateur zurückzuführen ist. Daher ist eine regelmäßige Kalibrierung der Waage angebracht.

Moderne Präzisionswaagen enthalten einem verschließbaren Wägeraum, um ihn vor jeglicher Luftströmung zu schützen. Dennoch können Temperaturunterschiede innerhalb und außerhalb des Wägeraumes und Luftaustausch, z.B. beim Öffnen der Tür, zu Konvektion im Inneren der Waage führen und für minutenlange Driften im Wiegeergebnis verantwortlich sein. Deswegen wurde vor jeder Messung für 15 Minuten bei offener Tür für Temperaturanpassung gesorgt. Die Waage muss außerdem in einem schwingungsfreien, temperaturstabilen und vor Wärmestrahlung geschütztem Raum aufgestellt werden. Direkte Sonneneinstrahlung ist zu vermeiden, da dadurch entstehende Temperaturunterschiede wiederum zu Luftkonvektion führen können.

Als Wägegut wurden ca. 20 mg schwere Wägeschalen aus Aluminium genutzt. Diese wurden nur mit Metallpinzetten angerührt, da jedweder Fingerkontakt zu Übertragung von Handwärme oder Handfeuchtigkeit führen kann. Diese äußern sich wieder in Konvektion oder Verdampfen der Flüssigkeit und führen wieder zu minutenlangen Driften im Wiegeergebnis. Plastikpinzetten haben sich wegen elektrostatischer Aufladung durch den Kontakt mit Nitrilhandschuhen als unbrauchbar erwiesen, da die Pulver bei Annäherung explosionsartig auseinanderfliegen. Dasselbe gilt für Behälter, in die die Pulver nach dem wiegen umgefüllt werden sollen. Elektrostatische Aufladung der Glasfläschchen kann zum Beispiel durch einwickeln in Alufolie vermieden werden.

Bei Befolgung dieser Richtlinien ist generell eine Messung bis in den 10 µg-Bereich möglich. Gutes Resultat äußert sich dann in einem sich schnell einstellenden und konstanten Messergebnis.

3.1.4 Schleuderbeschichtung

Bei dieser Methode wird das Beschichtungsmaterial in Form einer Lösung auf ein rotierendes Substrat aufgebracht. Durch Ausdampfen des Lösungsmittels und Wegschleudern der überschüssigen Flüssigkeit wird ein Film auf der Substratoberfläche geformt. Wichtige Kriterien für die Filmherstellung mittels Schleuderbeschichtung sind die Reproduzierbarkeit und die Homogenität der Filme. Luftfeuchtigkeit ist in dieser Hinsicht ein starker Faktor, weil sie die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels beeinflusst. Um immer die glei-

chen atmosphärischen Bedingungen zu erhalten, wurden die Schichten daher unter Stickstoffatmosphäre in einem Abzug aufgedreht.

Bei der Schleuderbeschichtung wird zudem häufig ein Vakuum benutzt, um die Substrate auf dem Substrathalter während des Aufdrehens zu halten. Da dabei starke Kräfte wirken, kann es zu einer Krümmung der Substratoberfläche kommen, die zu starken Filminhomogenitäten führen kann. Dies ist insbesondere bei kleinen Substraten (20x20mm oder 10x10mm) und deren Haltevorrichtungen der Fall. Daher wurden die Substratdicken mit ca. 0,5 mm entsprechend gewählt, um dieses zu minimieren bzw. zu vermeiden.

Besonders im Randbereich der Substrate ist wegen des Strömungsabrisses mit starken Inhomogenitäten zu rechnen. Diese Ausschlusszone kann bei kleinen Substraten einen wesentlichen Teil der Oberfläche ausmachen. Durch eine Drei-Stufen-Rezeptur konnte diese Zone bei 10x10mm Substraten unter ca. 1,5 mm gehalten werden. Diese beinhaltete die erste Stufe zum Verteilen der Lösung über das Substrat bei 500 U/min (3 s), die zweite Stufe bei 2500 U/min (30 s) für die Filmformung und die dritte Stufe bei 4000 U/min für die Minimierung der Ausschlusszone (10 s).

Viele nützliche Hinweise und eine Einführung für Einsteiger in die Schleuderbeschichtung kann man direkt von Internetseiten typischer Gerätehersteller holen ^{154,155}.

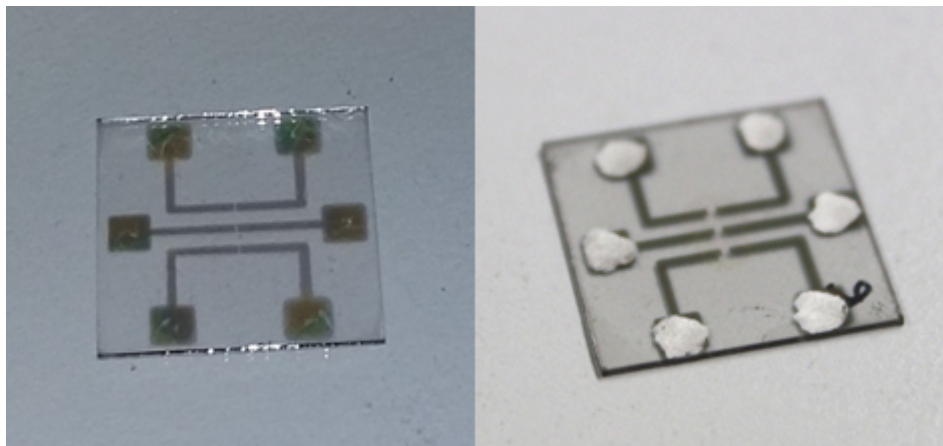


Abbildung 3-1: Typischer Probenaufbau eines MWCNT-Komposits. Links auf dem Glassubstrat abgeschiedene Goldelektroden. Rechts auf dem Polymerfilm abgeschiedene Goldelektroden mit Silberleitpaste auf den Kontaktierungsstellen.

3.1.5 Herstellung der MWCNT-Komposite

Als Substrate für MWCNT-Komposite wurden 20x20 mm große Glassubstrate benutzt. Vor der Filmherstellung sind die Substrate nacheinander jeweils 5 Minuten im Ultraschallbad in Aceton, Isopropanol und deionisiertem Wasser gereinigt worden. Die abgewogenen Ansätze aus Polymer, schaltbaren Molekülen und MWCNT wurden mit Toluol gemischt und für 15 Minuten im Ultraschallbad dispergiert bis eine dunkle Lösung erhalten wurde. Sofort danach wurden 150 µl der Dispersion auf die vorbereiteten Glassubstrate mit dem P6700 Spin-Coater aufgetragen. Anschließend erfolgte eine Abscheidung von 100 nm dicken Goldelektroden (1 mm breit mit 100 µm Abstand) auf die Filmoberfläche durch eine Maske im Sputter-Coater. Da Gold im Allgemeinen über schlechte Adhäsion auf Polymeren verfügt, wurde an den Kontaktierungsstellen zusätzlich Silberleitpaste aufgetragen. Typischer Probenaufbau der MWCNT-Komposite ist in der Abbildung 3-1 dargestellt. Die Kontaktierung für die Vermessung der Proben erfolgte mit gefederten Goldstiften.

3.1.6 Herstellung der SWCNT-Komposite

Die Kontaktierung der SWCNT-Komposite erfolgte mittels lithographischer Elektroden, die direkt auf die Borsilikat-Substrate aufgebracht wurden. Die Reinraumprozesse dafür wurden im Kieler Nanolabor durchgeführt. Kurz zusammengefasst erfolgte zunächst eine Beschichtung der Wafer mit 15 nm Chrom als Haftvermittler und 100 nm Gold als Elektrodenmaterial. Anschließend wurde flüssiger Fotolack mittels Schleuderbeschichtung aufgedreht, ausgeheizt (Soft-Bake), durch eine Maske mit UV-Licht belichtet, entwickelt, wieder ausgeheizt (Hard-Bake). Das Ätzen entsprechender Metallschichten fand danach nasschemisch durch Lösungen von I_2 mit KI in Wasser für Gold und Perchlorsäure mit Ammoniumcer(IV)-nitrat in Wasser für Chrom statt. Das Entfernen der Fotolackreste erfolgte hinterher in einer Piranha-Lösung. Zum Schluss wurden die Substrate zu einer Größe von 10 x 10 mm mit einer Wafersäge geschnitten.

Da für SWCNT-Komposite ein polares Lösungsmittel zum Einsatz kam, wurden die Oberflächen unmittelbar vor der Rotationsbeschichtung hydrophilisiert. Dies steigerte die Haftung und die Reproduzierbarkeit der Filme. Diese Reinigung fand in einer Wasser/Wasserstoffperoxid/Ammoniumhydroxid-Lösung mit einem 5:1:1 Volumenverhältnis bei 50°C für 30 Minuten statt.

Die Herstellung der Dispersionen startete mit dem Wiegen der entsprechenden Konstituenten. Dabei wurde zunächst das Polymer mit schaltbaren Molekülen in N,N-Dimethylformamid durch Ultraschallbehandlung und mischen mit einem Rührmagneten über Nacht gelöst. Anschließend konnten nichtgelöste Polymerpartikel durch einen Whatman-Filter mit $0,45\ \mu\text{m}$ Porengröße entfernt werden. Die gefilterte Polymer/Chromophorlösung wurde hinterher zu den separat abgewogenen SWCNT-Ansätzen hinzugefügt. Für die Dispersion der SWCNT's in der Polymer/Chromophorlösung kam ein Ultraschallstab für 1,5 Minuten bei 20 % Amplitude sowie ein Ultraschallbad für 50 min zu Einsatz. Danach erfolgte ohne Zeitverzögerung die Schleuderbeschichtung mit etwa $90\ \mu\text{l}$ Lösung. Anschließend wurde der Rand des Kompositfilms mit Wattestäbchen und einem je nach benutztem Polymer geeigneten Lösungsmittel entfernt, um die Kontaktierung zwischen Messplatine und Substrat mittels Bonder zu ermöglichen. Zum Schluss wurden die Proben auf Messplatinen geklebt und mit dem Bonder zur Leiterplatte kontaktiert. Typischer Probenaufbau der SWCNT-Komposite ist in der Abbildung 3-2 dargestellt.

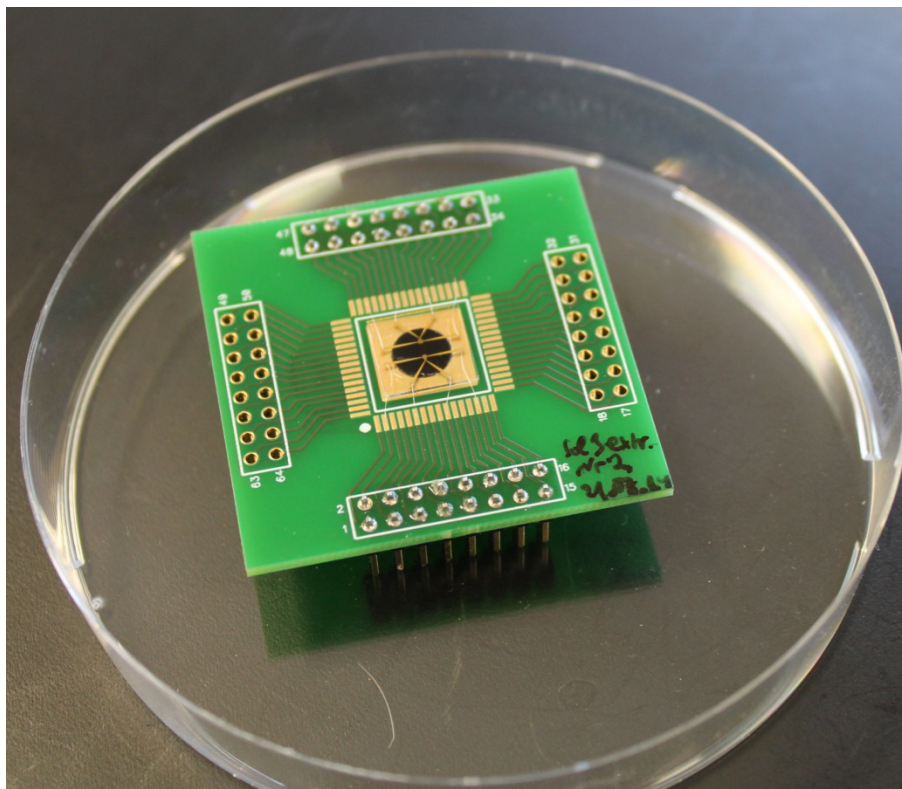


Abbildung 3-2: Typischer Probenaufbau eines SWCNT-Komposits.

3.2 Probencharakterisierung und Auswertung

Hier werden die für die Probencharakterisierung benutzten Geräte und Messstände beschrieben.

3.2.1 Elektro-optischer Messstand

Die photoelektrische Charakterisierung der Kompositproben fand am elektro-optischen Messstand statt, der von Stefan Rehders und Rainer Kloth konstruiert wurden. Dieser bestand aus einer Xe-Lampe mit Gehäuse Modell 66921, einem Monochromator Modell 74100 mit zwei 6,32 mm Blenden und einem Netzteil Modell 69920-0500 von Newport. Für die optische Isolierung sorgte eine Kunststoffbox aus schwarz gefärbtem PVC. Die optischen Eigenschaften des Aufbaus waren Intensitäten von 2.66 mW/cm^2 für 475 nm (Vis) und 2.63 mW/cm^2 für 370 nm (UV), wie in der Abbildung 3-3 gezeigt ist. Die Halbwertsbreite des durch den Monochromator gefilterten Intensitätsprofils einer Wellenlänge betrug 13 nm. Für die zeitgleichen, elektrischen Messungen kamen zwei Probenhalter zum Einsatz, die in Abbildung 3-4 dargestellt sind. Der Hauptunterschied zwischen den Haltern ist, dass sie einmal für 20x20 mm große, von der Oberseite kontaktierte Kompositfilme und einmal für lithographisch hergestellte Substrate mit Leiterplattenaufnahme gebaut wurden. Die Leckströme betragen im ersten $9 \cdot 10^{-10} \text{ A}$ und $5 \cdot 10^{-11} \text{ A}$ im zweiten Fall. Auf beiden Haltern konnten die Proben über eine metallische Kühlfläche mit einem Temperiergerät von Huber thermisch stabilisiert werden. Die Kontrolle über den gesamten Aufbau erfolgte computer-gesteuert über eine LabVIEW-Programmierung.

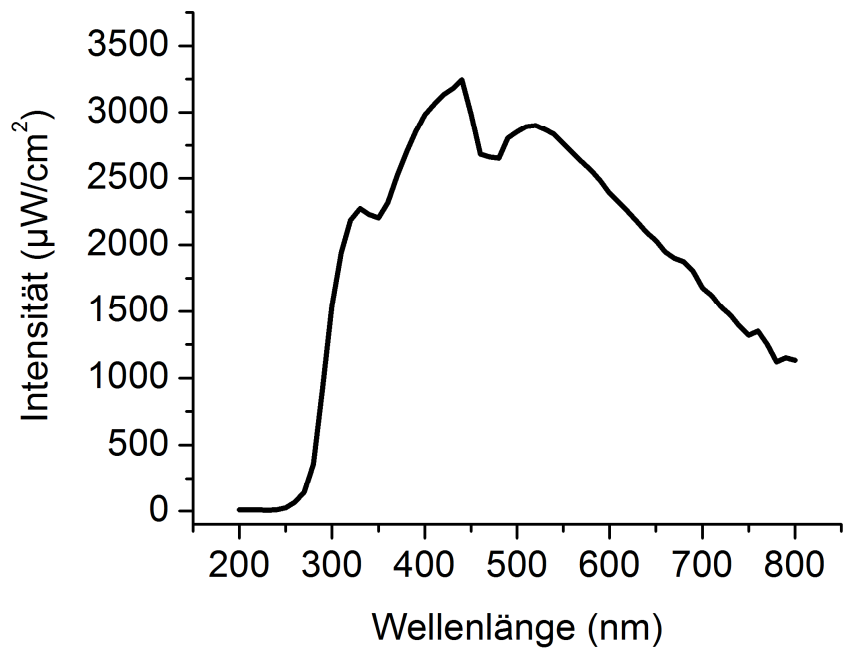


Abbildung 3-3 : Die Abbildung zeigt das Lichtintensitätsprofil im elektro-optischen Messstand in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts.

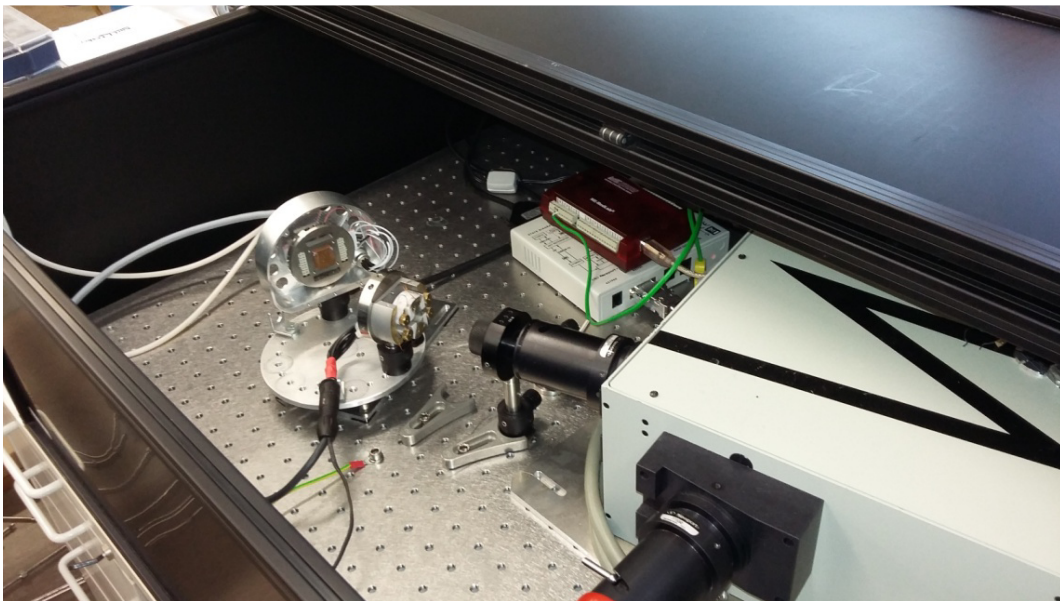


Abbildung 3-4: Optischer Aufbau mit Monochromator (rechts im Bild) sowie zwei Probenhaltern (links im Bild) auf einem drehbaren Schrittmotor für elektrische Vermessung der Composite.

3.2.2 Kryostat

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der hergestellten Composite wurde ein Kryostat aufgebaut, der von Stefan Rehders konstruiert wurde. Dieser bestand aus einer zweistufigen Basiseinheit RDK 10-320 sowie einer RW 2 Kompressorein-

heit von Leybold Vakuum und einem CF-DN 100 Doppelkreuzflansch. Für Vakuum sorgte ein zweistufiges Pumpsystem aus einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe von Pfeifer. Der Aufbau ist in der Abbildung 3-5 gezeigt. Als Temperatursonden kamen Si-Dioden Modell DT670 mit einem Temperaturkontroller Modell 211 von Lakeshore zum Einsatz. Die elektrischen Messungen wurden von einem Keithley 2400 bewerkstelligt. Der ganze Aufbau wurde über LabVIEW automatisiert mit einem PC gesteuert. Die Messungen erfolgten typischerweise bei einem Vakuum unter $7 \cdot 10^{-5}$ Pa im Temperaturbereich zwischen 14- 300 K. Die thermische Kontaktierung wurde über eine Befestigung der Probe mit einem leitfähigen Epoxidkleber auf einem Aluminiumträger in der Platine und deren Festschrauben auf der 2-ten Kühlstufe mit weicher Indiumfolie als Kontaktmittel erreicht. Dadurch konnte eine Messungengenauigkeit der Temperatur von maximal 5 Kelvin eingehalten werden.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Messungen der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden am Zeiss Supra 55VP durchgeführt. Die eingesetzten Arbeitsparameter waren Drücke von unter 10^{-5} Pa in der Analysechamber sowie 10^{-8} Pa in der Elektronensäule und typische Beschleunigungsspannungen von 5 -10 keV. Wegen der besseren Leitfähigkeit wurden Siliziumsubstrate den Glassubstraten für die Rasterelektronenmikroskopie vorgezogen. Die Substratvorbereitung und die Filmherstellung verliefen dabei analog zu anderen Proben einer Lösung. Die Kontaktierung der Substrate zum Halter erfolgte mit Leit-Tabs aus Kohlenstoff oder einem Kupferklebeband von der Plano GmbH.

3.2.4 UV/Vis

Die UV/VIS/NIR-Messungen wurden am Lambda 900 Spektrometer von PERKIN ELMER durchgeführt. Computergesteuerte Messungen erfolgten über die Herstellersoftware UV-Winlab. In allen Messungen wurde mit einer Schrittweite von 2 nm sowie zweimal durchgeführten Basislinienkorrektur an unbeschichteten Substraten gearbeitet. Zum Photoschalten der Moleküle wurden Handlampen von LABINO MPXL-UV-H135 und MPXL-White-H135 eingesetzt.

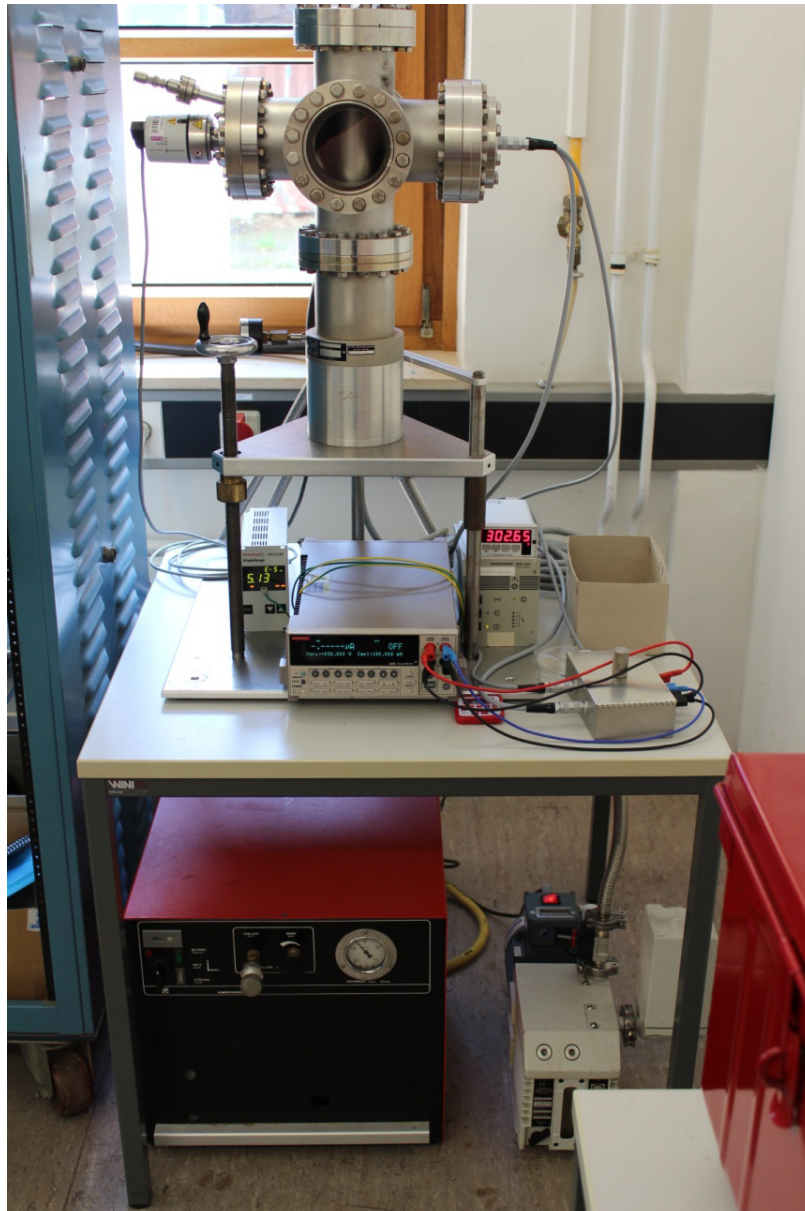


Abbildung 3-5: Experimenteller Aufbau des Kryostaten.

3.2.5 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren wurde an einem konfokalen Mikroskop ALPHA 300 von der WITec GmbH mit einem Spektrometer Acton SP2300 von Princeton Instruments mit einer Laserlinie bei 532 nm durchgeführt. Untersuchungen der photoschaltbaren Komposite fanden an einem Senterra Raman-Mikroskop von Bruker mit einer Laserlinie bei 785 nm. Zum Photoschalten der Moleküle kamen Handlampen von LABINO MPXL-UV-H135 und MPXL-White-H135 zum Einsatz.

3.2.6 Profilometrie

Die Schichtdicken von aufgeschleuderten Filmen wurden mit einem Profilometer von Bruker bestimmt. Messungen fanden am Model Dektak XT mit einstellbarer Kraft von 0,03 bis 15 mg und Spitzenradius von 2 μm statt. Die Steuerung und Analyse erfolgte mit der Herstellersoftware Vision64. Zum Photoschalten der Moleküle kamen Handlampen von LABINO MPXL-UV-H135 und MPXL-White-H135 zum Einsatz.

3.2.7 Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Expansion/Kontraktion der Kompositmatrix bei der Photoschaltung der schaltbaren Moleküle wurde ein Ellipsometer von J.A. Woollam Co., Inc. Model M2000 UI eingesetzt. Alle Messungen erfolgten in Reflexionsanordnung unter Winkeln von 55°, 65° und 75° zum Normalenvektor der Substratoberfläche im Wellenlängenbereich zwischen 700 bis 1600 nm.

3.2.8 Auswertungssoftware

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren und Datensätze und die Visualisierung der Ergebnisse erfolgte mit MATLAB (2010) der Firma The MathWorks, wozu diverse Auswertungsskripts geschrieben wurden. Teilweise wurde auch Origin (7.5) der Firma OriginLab Corporation eingesetzt.

4 Ergebnisse

Für die Herstellung der Komposite kamen hauptsächlich nasschemische Methoden zum Einsatz, da das genutzte Azobenzol in flüssiger Phase vorlag.

Als leitfähiger Füller der Polymermatrix wurden Kohlenstoffnanoröhren wegen ihres hohen Aspektverhältnisses gewählt. Dadurch kann ein Komposit mit einer niedrigen Perkolationsschwelle, wie bereits in Abschnitt 2.4.1 erwähnt, eingesetzt und optisch transparent hergestellt werden. Die optische Transparenz ist insbesondere bei den Absorptionsmaxima der Azobenzole gewünscht, um ein effizientes und schnelles Schaltverhalten zu ermöglichen. Aus dem selben Grund wurden die Filmdicken $< 1 \mu\text{m}$ gewählt, damit selbst bei hohen Chromophorkonzentrationen und Kohlenstoffnanoröhrenkonzentrationen die Transparenz im UV-Bereich und sichtbaren Bereich gegeben ist.

Im Abschnitt 4.1 wird zuerst die thermische Stabilität der molekularen Schalter untersucht. Im Abschnitt 4.2 wird eine Optimierung der Beleuchtungswellenlänge des elektrooptisches Messstandes diskutiert. Im Abschnitt 4.3 und 4.4 werden dann MWCNT-Komposite und SWCNT-Komposite eingeführt. Dabei sollen zunächst aufbauend auf den Ergebnissen von Pakula et al. der Ansatz der Polymerkomposite an der Perkolationsschwelle untersucht werden. Da hier generell sehr kleine geometrische Effekte erwartet werden, soll vor Allem geklärt werden, ob und welche anderen Schalt- und Leitfähigkeitsmechanismen in Systemen an der Perkulationsgrenze vorliegen. Im nächsten Schritt sollen die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix angepasst werden, um den Einfluss der photomechanischen Effekte auf die Leitfähigkeitsänderung zu erforschen. Dies wird im Abschnitt 4.4.3 beschrieben.

4.1 Kinetik und thermische Stabilität der Photoschalter

Die lichtinduzierte Kinetik der *trans-cis* und der *cis-trans* Isomerisierung von 4-hexylphenyl-[4-(propyl-butoxy)-phenyl]-diazen in einer PMMA-Matrix wurde bereits von Pakula et al. und Müller et al. untersucht^{72,75}. Typische Zeitkonstanten im Bereich zwischen 4 bis 28 Sekunden wurden berichtet. Die beiden Absorptionsmaxima befinden sich bei 355 nm (3,5 eV) für den π - π^* und bei 445 nm (2,8 eV) für den n- π^* Übergang (siehe Abbildung 4-1).

Für einen reversibel durch Licht steuerbaren Schaltvorgang musste zudem geklärt werden, wie lang die schaltbaren Moleküle in der Polymermatrix im angeregten Zustand verbleiben ohne thermisch zurückzuschalten. Dies ist in Abbildung 4-1 für das benutzte Azobenzolderivat zu sehen. Die bestimmte Halbwertszeit der thermischen Rückisomerisierung betrug 465 min, was für die angedachten Untersuchungen einen geeigneten Wert darstellt.

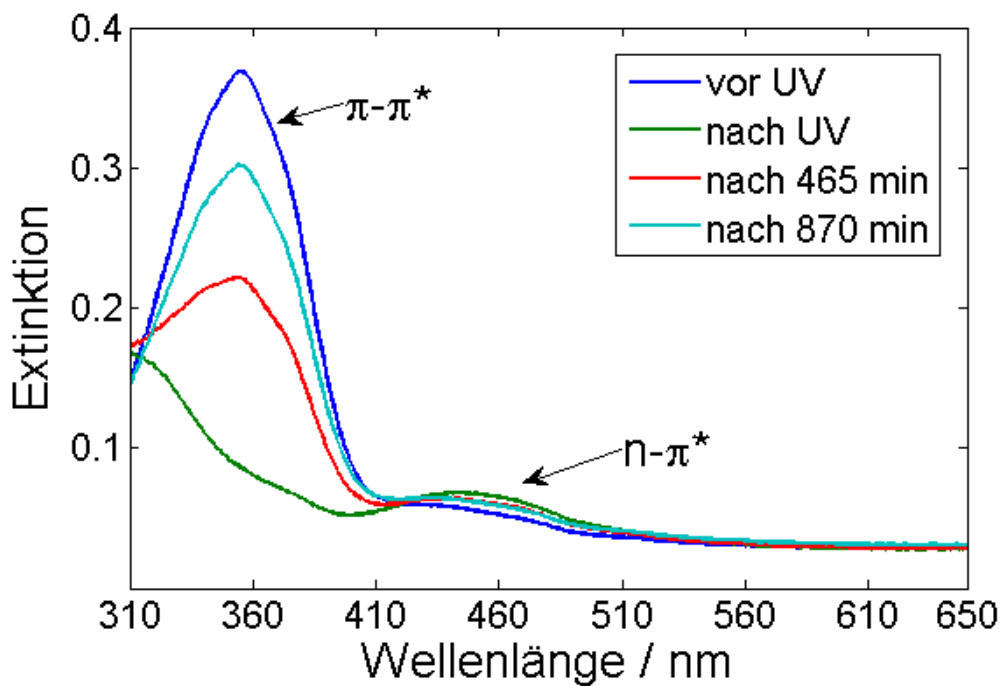


Abbildung 4-1: Zeitlicher Verlauf der thermischen Rückisomerisierung von 4-hexyl-phenyl-[4-(propylbutoxy)-phenyl]-diazen in einer PMMA-Matrix mit 35 kg/mol Molekulargewicht nach der UV-Beleuchtung.

4.2 Optimierung der Beleuchtungswellenlängen

Die im Abschnitt 3.2.1 erwähnten Wellenlängen für die elektro-optische Charakterisierung, weichen von den oben erwähnten Absorptionsmaxima der schaltbaren Moleküle ab. Normalerweise wird ein Schaltvorgang mit der Beleuchtung in der Nähe des Absorptionsmaximums ausgelöst. Diese Anpassung ist mit dem Absorptionsprofil der Moleküle zum einen und mit dem Intensitätsprofil des Messtandes (siehe Abbildung 3-3) zum anderen begründet. Die Wellenlänge wurde hinsichtlich der Schalteffizienz pro Zeiteinheit optimiert. Dieser Effekt ist im UV-Bereich deutlich stärker, da hier sowohl das Intensitätsprofil der Beleuchtungseinheit als auch das Absorptionsprofil sehr steil verlaufen, was zu dem in der Abbildung 4-2 dargestellten Effekt führt. Im sichtbaren Bereich hingegen wurde die Intensität des Lichts an die im UV-Bereich angeglichen.

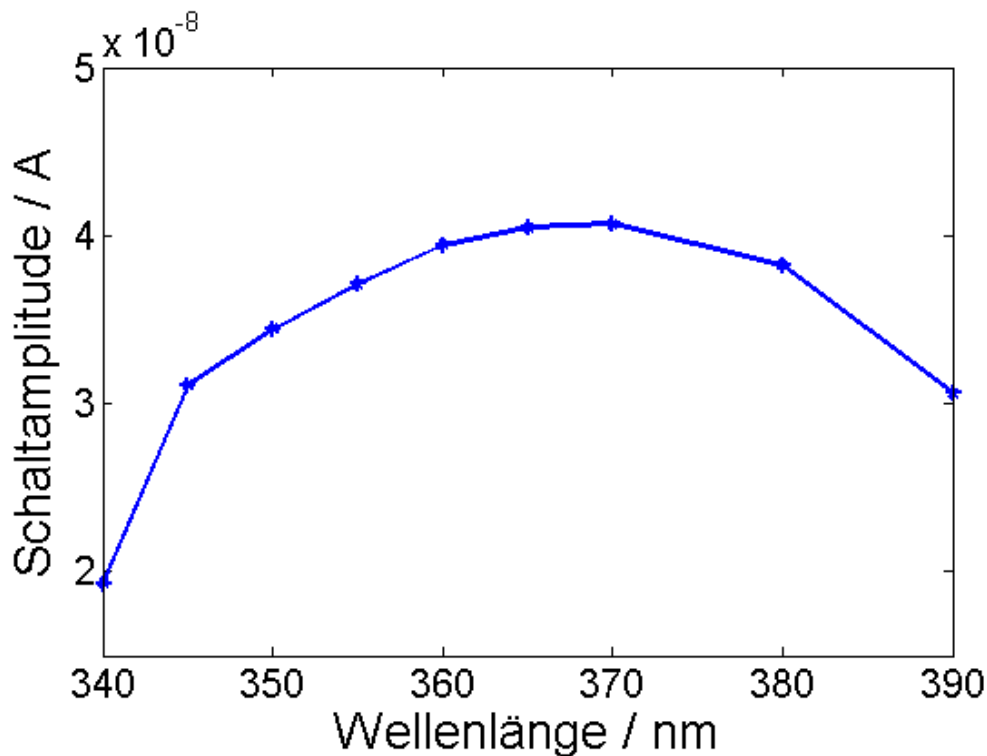


Abbildung 4-2: Effizienz des Schaltvorganges pro Zeiteinheit (100 s) im UV-Bereich in Abhängigkeit der Wellenlänge des benutzten Lichts im elektro-optischen Messstand. Auf der Y-Achse ist die absolute Änderung des elektrischen Stroms nach UV Beleuchtung aufgetragen.

4.3 MWCNT Komposite

4.3.1 Charakterisierung der MWCNT's

Die ersten Untersuchungen konzentrierten sich auf MWCNT's als Füllstoff. Die verwendeten MWCNT's sind in der Abbildung 4-3 gezeigt. In der Darstellung sind die Kohlenstoffnanoröhren als Pulver auf der linken Seite, wie sie vom Hersteller erhalten wurden, zu sehen, während sie auf der rechten Seite der Abbildung in entbündelter Form nach der Ultraschallbehandlung vorliegen. Man erkennt die starke Windung und Krümmung der Röhrenstruktur. Auffallend sind außerdem die Größenunterschiede sowie die teilweise Aufspaltung in Y-Form der einzelnen Kohlenstoffröhren. Die vom Hersteller angegebene durchschnittliche Röhrenlänge von 15 μm kann nicht bestätigt werden, wobei der durchschnittliche Röhrendurchmesser von 30 nm mit großer Streuung ± 15 nm in etwa eingehalten wird.

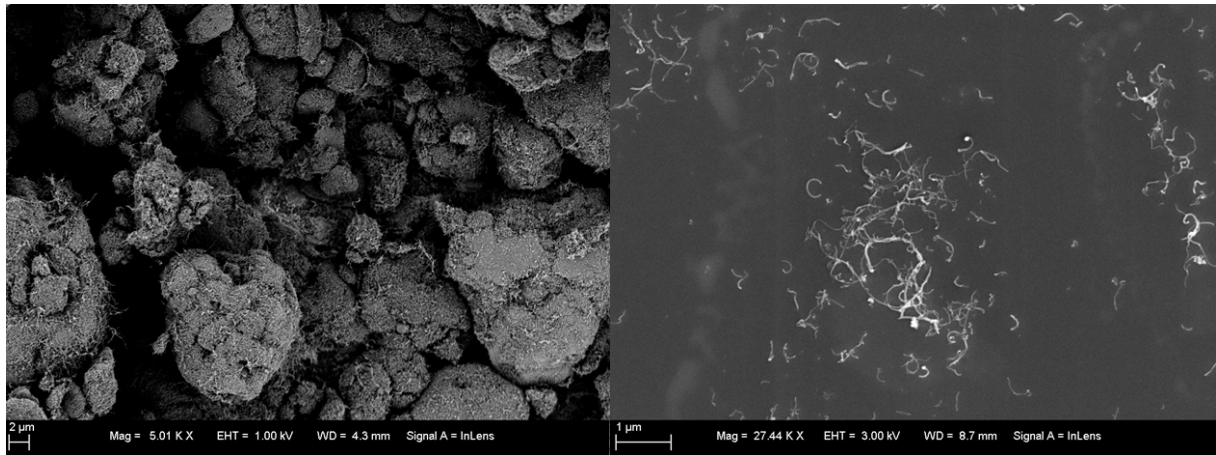


Abbildung 4-3: Rasterelektronenmikroskopaufnahme der MWCNT's (links) als Rohmaterial und (rechts) nach der Dispersion.

In der Abbildung 4-4 ist eine Ramanaufnahme der MWCNT's dargestellt. Charakteristisch sind die G-Linie bei 1557 cm^{-1} , die D-Linie bei ca. 1340 cm^{-1} die sehr schwache 2D-Linie bei 2707 cm^{-1} sowie diverse RBM-Moden bei 110 cm^{-1} , 146 cm^{-1} und 223 cm^{-1} . Das Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ wird oft als Maß für die Defektdichte der Röhren herangezogen, da die D-Bande eine elastische Streuung eines Elektrons an einem Defekt vorsieht⁴⁶. Hier beträgt das Verhältnis in etwa 0.92, wobei in der Literatur Werte von 0,5 bis 2 berichtet werden und höhere Werte hoher Defektdichte entsprechen^{156,157}. Die starke Verbreiterung und die Intensität der D-Linie deuten auf viele Defekte hin. Die drei gefundenen RBM-Moden entsprechen mindestens drei präsenten Röhrendurchmessern, wobei weitere wegen des schlechten Signal-zu-Rausch Verhältnisses nicht ausgeschlossen werden können. Insbesondere konnten die Signale der äußeren Kohlenstoffröhren mit Durchmessern von ca. 30 nm nicht detektiert werden.

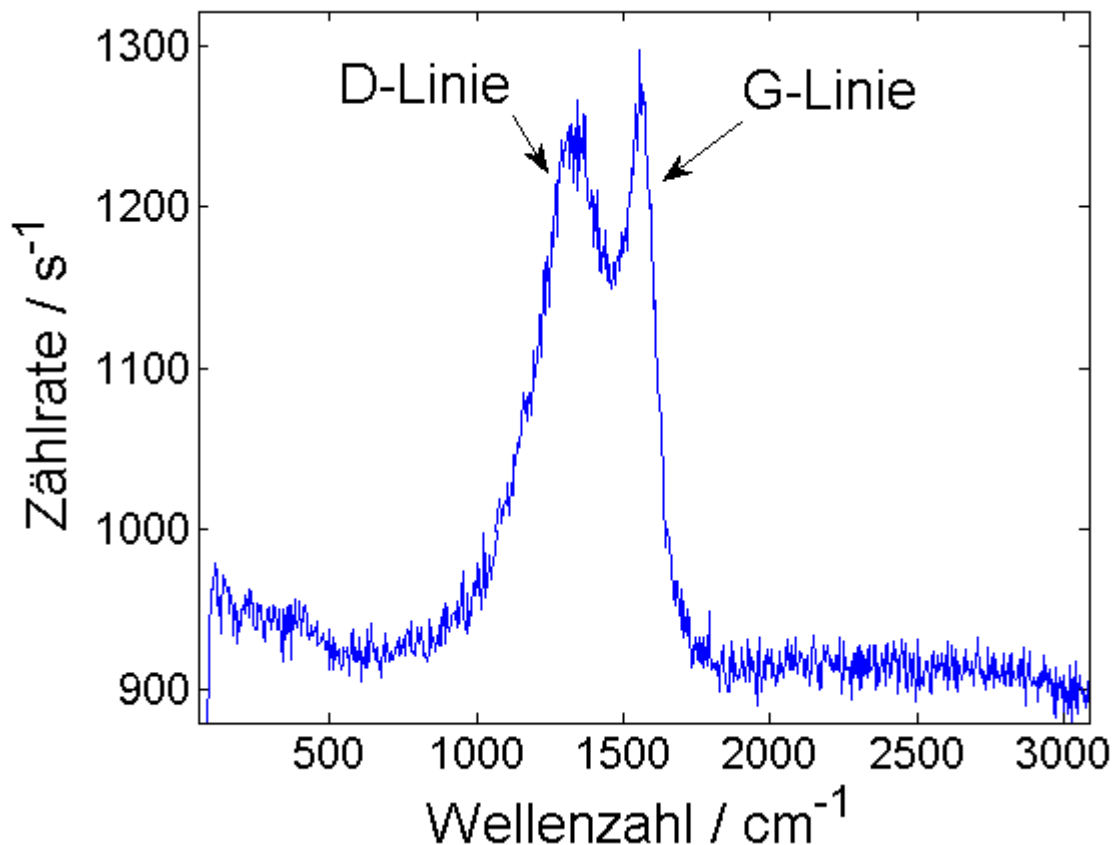


Abbildung 4-4: Ramanaufnahme der MWCNT's zeigt eine intensive D-Linie, die auf viele Defekte hinweist.

4.3.2 Probenpräparation und Charakterisierung

Als Lösungsmittel der Kompositmaterialien kam Toluol und als Polymermatrix Polystyrol ($M_w=200\text{kg/mol}$) oder Polymethylmethacrylat ($M_w=35\text{kg/mol}$) zum Einsatz. Typische Ansätze enthielten 0,1 -10 Gew.-% MWCNT's, 20 - 40 Gew.-% Azobenzol und 100 mg Polymer auf 5 ml Lösungsmittel, womit Filmdicken von etwa 100 nm erreicht wurden. Genauere Probenpräparation und Aufbau sind in Abschnitt 3.1.5 und in der Abbildung 3-1 dargelegt. Die Dispersion der MWCNT's wurde über eine Ultraschallbehandlung initiiert. Insbesondere wurde versucht sich an die angedachte Perkolationschwelle zwischen 1 - 10 Gew.-% anzutasten, was bei dem vorliegenden Stoff sich allerdings als sehr schwierig herausstellte. Typische Techniken zum Dispergieren, wie der Einsatz von Seifenmolekülen oder gängiger Lösungsmittel für CNT's wie Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, waren nicht erfolgreich. Dies kann zum Teil durch die stark gekrümmte Form der Röhren und ihre Verzahnung untereinander erklärt werden. Speziell die Zugabe von Azobenzolmolekülen in die Lösung führte zudem zu starker und schneller Agglomeration der Kohlenstoffnanoröhren nach dem

Ultraschallschritt und einer Senkung der Dispergierbarkeit. Homogene Proben konnten bis zu etwa 0,1 Gew.-% nur ohne Azobenzole hergestellt werden, waren aber nicht leitfähig im zur Verfügung stehenden Strommessbereich. Bei höheren Röhrenkonzentrationen waren generell Agglomerate von Kohlenstoffröhren in den Filmen zu finden. Dies machte eine systematische Untersuchung in Abhängigkeit der Röhrenkonzentration unmöglich, da die Goldkontakte hauptsächlich von den CNT-Agglomeraten überbrückt wurden. Versuche dies durch mehrmaliges Aufschleudern von Lösungen mit niedriger Röhrenkonzentration zu umgehen, führten zu keinem zufriedenstellenden Erfolg. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 4-5 verdeutlicht. Entweder entstanden wieder nicht leitfähige Proben oder solche, bei denen die Kontakte abermals durch Agglomerate überbrückt wurden. Aus diesem Grund war eine Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit hier nicht sinnvoll. Widerstände dieser Art von Kompositen bewegten sich im Bereich zwischen $10^3 - 10^6 \Omega$ und zeichneten sich durch Ohmsches Verhalten aus, welches in der Abbildung 4-6 veranschaulicht wird. Ohmsches I(V)-Verhalten spricht dafür, dass das Netzwerk bereits perkoliert ist und die Tunnelkontakte zwischen den Röhren keine Einschränkung mehr darstellen.

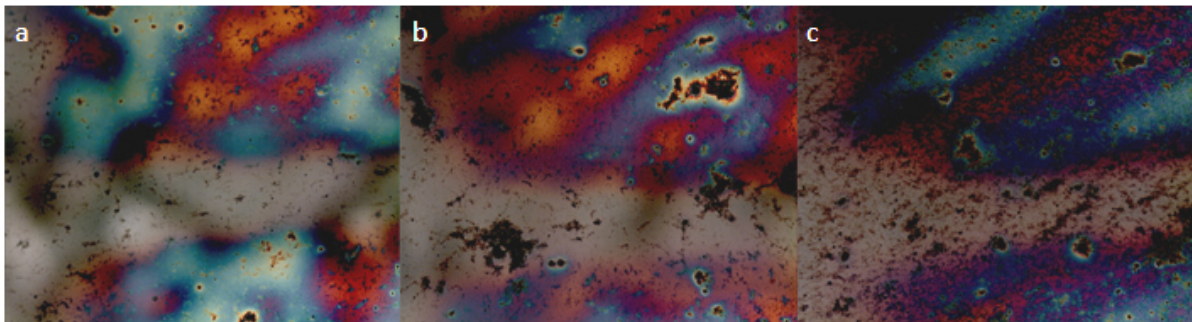


Abbildung 4-5 : Optische Aufnahme der MWCNT-Komposite mit 20x Vergrößerung nach (a) 1x-facher, (b) 3-facher, (c) 5-facher Schleuderbeschichtung. Die blaue Farbe geht auf Goldelektroden zurück, die für diese Aufnahme auf dem Glassubstrat vor der Schleuderbeschichtung abgeschieden wurden. Der Elektrodenabstand, hier gekennzeichnet durch einen hellen Streifen vor blauem Hintergrund, beträgt etwa $100 \mu\text{m}$.

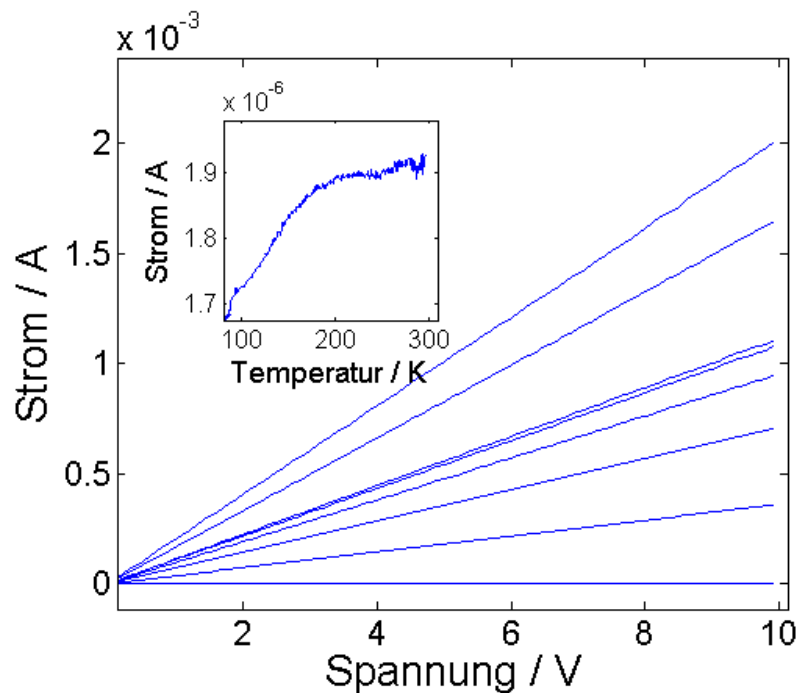


Abbildung 4-6: Ohmsches $I(V)$ -Verhalten diverser MWCNT-Proben. Einschnitt zeigt typische Temperaturabhängigkeit des elektrischen Stroms bei 10 V Messspannung.

4.3.3 Elektro-optisches Schaltverhalten

Elektrooptische Untersuchungen konnten aus den oben dargestellten Gründen nur an Proben durchgeführt werden, deren Leitfähigkeit von agglomerierten MWCNT'S zwischen Elektrodenkontakten gegeben wurden. Charakteristisches Verhalten unter abwechselnder Beleuchtung mit 370 nm und 475 nm ist in Abbildung 4-7 dargestellt. Aufgrund des wellenlängenspezifischen Verhaltens kann man die Reaktion der Stromantwort auf die Beleuchtungsintervalle eindeutig der Azobenzolisomerisierung zuordnen. Insbesondere zeigt die Beleuchtung mit 475 nm am Anfang der Messung, die zu keiner Änderung führt, dass erst die Isomerisierung aus dem thermodynamisch stabilen *Trans*-Zustand in den *Cis*-Zustand für die Modifikation verantwortlich ist. Beleuchtungsintervalle mit 370 nm führen dabei zu einer Stromerhöhung, während die mit 475 nm zu einer Senkung führen. Bereits nach etwa 200 s scheint sich das Signal auf einen Gleichgewichtswert einzupegeln. Typische Schaltamplituden betragen bei dieser Art Proben zwischen 1 - 2 %. Einzelnen konnten aber auch Werte von etwa 10 % erreicht werden¹⁵⁸. Dies entspricht bereits einem Vierfachen bis Zwanzigfachen der Ergebnisse von Pakula et al. an Metall-Polymer-Kompositen⁷⁴.

Bei der in Abbildung 4-7 gezeigten Probe wurde auch der Einfluss der elektrischen Spannung auf die Stromänderung unter Beleuchtung untersucht, wie in Abbildung 4-8 zu sehen ist. Wie

erwartet steigt die Stromänderung (Schaltamplitude) mit steigender Spannung an, weil der Gesamtstrom durch die Probe linear ansteigt. Die relative Änderung bleibt bei beiden Wellenlängen im untersuchten Spannungsbereich nahezu konstant. Dies deutet vor allem auf einen Schaltmechanismus, der unabhängig von der elektrischen Feldstärke ist. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die gleichen Effekte ohne Anwesenheit einer Polymermatrix aus Dispersionen von MWCNT's und Azobenzol erreicht werden können. Die Entbehrlichkeit der Polymermatrix macht für den Schaltmechanismus einen geometrischen Effekt eher unwahrscheinlich, wie er von Pakula et al. in Polymer-Metall-Nanokompositen berichtet wurde⁷⁴. Die Unabhängigkeit der relativen Schaltamplitude von der elektrischen Feldstärke sollte zudem die Moleküle als integralen Bestandteil der Leitungspfade ausschließen. Diese Aussage kann durch Messungen an speziell präparierten Proben mit 50 % Azobenzolanteil in einer Polystyrolmatrix, die keine Leitfähigkeit im zur Verfügung stehenden Messbereich zeigten, gestützt werden. Denkbar ist ein Effekt der elektrischen Dipoländerung zwischen den beiden Isomeren, wie er bereits von Simmons et al. berichtet wurde¹⁴². Die Autoren führten die Änderungen der Leitfähigkeit auf eine Modifikation der elektrostatischen Umgebung der Röhren zurück. Interessanterweise stimmt auch die Schaltrichtung mit den von Simmons berichteten Ergebnissen überein.

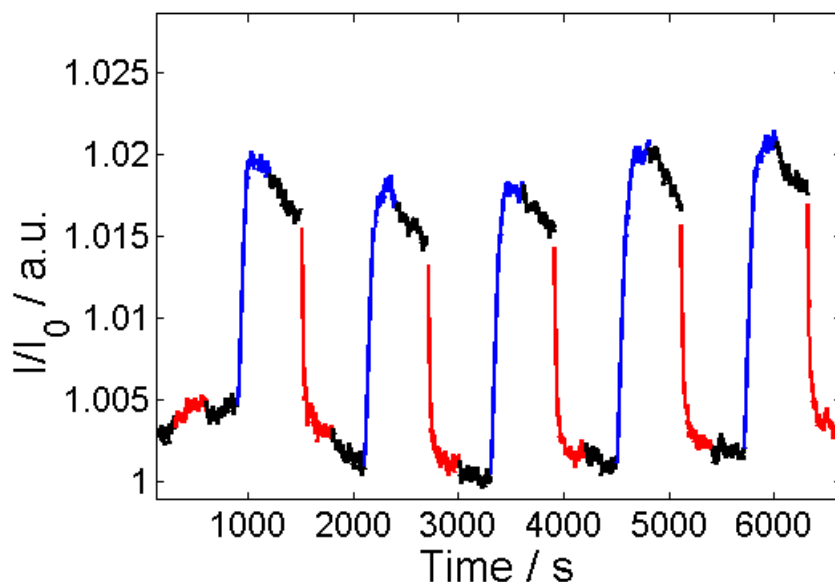


Abbildung 4-7: Elektro-optisches Verhalten eines MWCNT-Komposits. Blau entspricht einer Beleuchtung von 370 nm, rot 475 nm und schwarz keiner Beleuchtung. Alle Zeitintervalle betragen 300 s. Auf der Ordinatenachse ist die relative Änderung des elektrischen Stromes aufgetragen. $I_0 = 31,6 \mu\text{A}$.

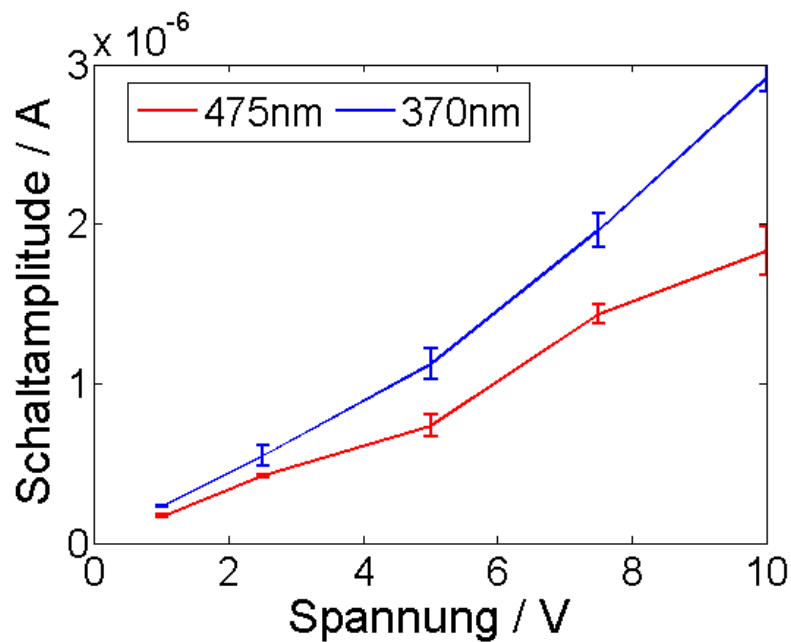


Abbildung 4-8: Stromänderung nach 300 s Beleuchtungsintervallen für Wellenlängen von 370 nm und 475 nm.

4.3.4 Driften bei der Strommessung

Die periodische Änderung der Stromantwort unter Beleuchtung war allerdings nicht die einzige Erscheinung. Längere Messzeiten offenbarten zwei Arten von Stromdriften, die zum Teil deutlich stärker ausgeprägt waren als die gewünschten Schalteffekte. Dies kann zur Verdeutlichung in Abbildung 4-9 angeschaut werden. Man erkennt, dass der elektrische Strom seit Beginn der Messung sich kontinuierlich zu einem Gleichgewichtswert absenkt. Im Dunklen scheint eine Regeneration stattzufinden, welche durch das Schließen einer Blende eingeleitet wird. Daher fanden elektro-optische Messungen meist nach dieser Einpegelung von etwa 30 Minuten bis 1 Stunde statt. Unter UV-Beleuchtung spielt die Desorption von Sauerstoff von der Röhrenoberfläche eine Rolle. Dieser Effekt wurde bereits mehrmals berichtet^{159,160}. Durch die hohe Elektronenaffinität von Sauerstoff und die durch Löcher dominierte Leitfähigkeit von Kohlenstoffröhren^{161,162}, führt die Adsorption von Sauerstoff zu einer Erniedrigung des Widerstandes, während unter UV-Bestrahlung bei Desorption ein gegenteiliger Effekt stattfindet. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten konnte unter Vakuum eine deutlich geringere Regeneration nach UV-Bestrahlung festgestellt werden. In diesem Zusammenhang ist der Einsatz von Kohlenstoffmaterialien für elektro-optische Anwendungen fraglich, wenn keine Gegenstrategien bzw. deutlich höhere Schaltamplituden entwickelt werden. Zuletzt offenbart die Abbildung 4-9 trotz starker Drift die Stabilität des Schalt-

zustandes in dieser Probe für mindestens 50 Minuten ohne Beleuchtung unter Stromführung (bei 10000 s bis etwa 12000 s).

Eine zweite Ursache für Stromdriften wurde auf die durch die Proben geleitete Strommenge zurückgeführt, wie in der Abbildung 4-10 zu sehen ist. Durch die relativ kleinen Effekte mussten die Proben im μA Bereich vermessen werden, um nicht an die Detektionsgrenze unseres Messaufbaus zu stoßen. Bei Strömen in diesem Bereich stellten sich allerdings Driften ein, wobei die Driftrichtung in Abbildung 4-10 nicht repräsentativ ist und sowohl eine Erhöhung, wie eine Erniedrigung des elektrischen Stroms gemessen wurde. Bei Strömen im nA-Bereich scheint der Widerstand stabil zu sein. Der Grund für dieses Verhalten konnte nicht abschließend geklärt werden. Vorstellbar sind allerdings Modifikationen der Mikrostruktur, da lokal hohe Stromdichten und Temperaturgradienten vorstellbar sind.

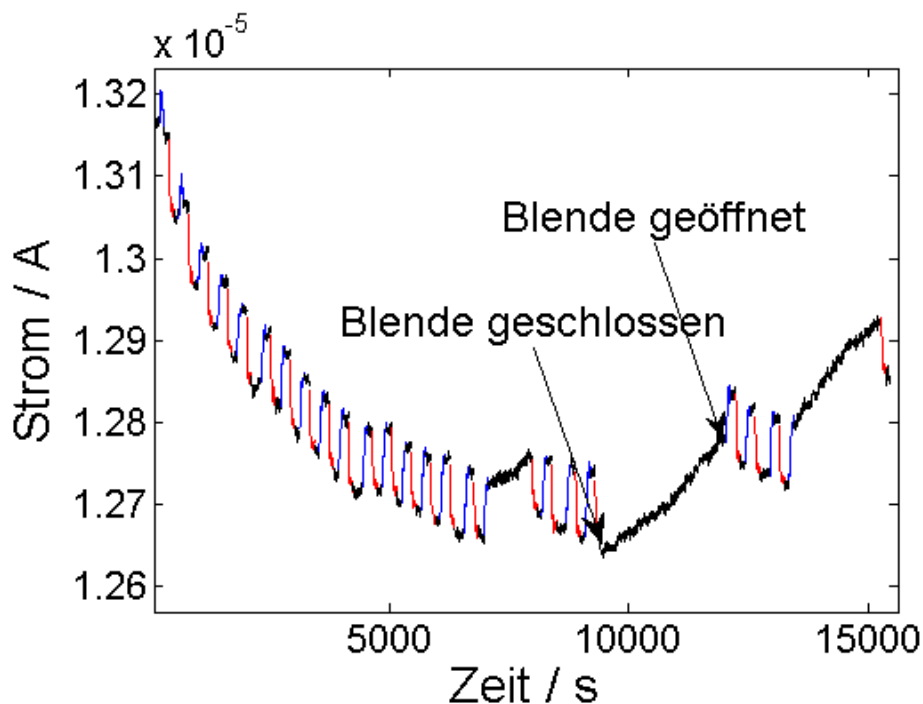


Abbildung 4-9: Drifterscheinung im elektrischen Strom der Probe unter Beleuchtung mit UV-Licht durch Desorption von Sauerstoff von der Kohlenstoffröhrenoberfläche.

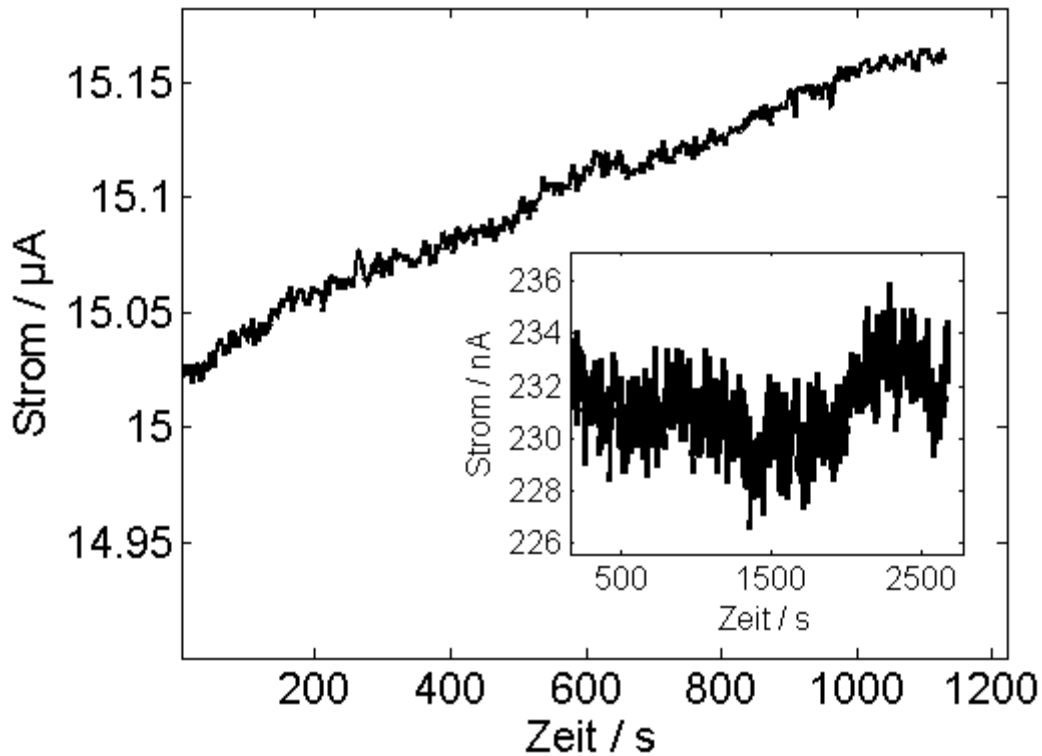


Abbildung 4-10: Drifterscheinung ohne Beleuchtung als Resultat unterschiedlicher Ströme, die durch die Probe geleitet wurden.

4.3.5 Zusammenfassung MWCNT-Komposite

In diesem Abschnitt wurden Kompositmaterialien aus Polymer, MWCNT's (0,1-10 Gew.-%) und Azobenzolen (20-40 Gew.-%) vorgestellt. Die für die Herstellung der MWCNT-Komposite genutzten Kohlenstoffnanoröhren wichen insbesondere hinsichtlich der Länge von den Herstellerangaben ab und zeigten hohe Windung und spiralartige Struktur. Dies machte die Dispersion der MWCNT's durch interne Verknäuelung schwierig, sodass keine Komposite an der Perkolationschwelle untersucht werden konnten, sondern immer agglomerierte Kohlenstoffknäuel die Elektroden überbrückten. Insbesondere die Zugabe von Azobenzolmolekülen zu den Dispersionen führte zu starker Agglomeration, weswegen weitere Optimierung hinsichtlich Dispersion für künftige Untersuchungen unternommen werden sollten. Die fehlende Reproduzierbarkeit stellte dabei das größte Problem dar. Für die elektro-optischen Messungen gewonnenen Proben zeichneten sich durch Ohmsches Verhalten aus.

Das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit gelang bis zu typischen Schaltamplituden von 2 % im Mikroamperebereich. Dies ist bereits eine Erhöhung der Schaltamplitude um

einen Faktor 4 zu den von Pakula et al. berichteten Ergebnissen in Metall/Polymer Nanokompositen⁷⁴. Das Schaltverhalten zeigte sich vollständig reversibel mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit nach der Beleuchtung mit 370 nm und einer Senkung nach der Illumination mit 475 nm. Die Proben wiesen eine konstante relative Schaltamplitude auf, die keine Abhängigkeit von der elektrischen Spannung zeigte. Die erreichten Effekte konnten zudem auch ohne die Polymermatrix aus Dispersionen von MWCNT's und Azobenzol reproduziert werden. Obwohl keine abschließende Aussage gemacht werden kann, könnte eine mögliche Erklärung für den Schaltmechanismus der von Simmons et al. berichtete Effekt der elektrischen Dipoländerung zwischen den beiden Azobenzolisomeren und eine Modifikation der elektrostatischen Umgebung der Kohlenstoffröhren sein.

Längere Messungen offenbarten Driften im Strom, die zum einen auf Desorption von Sauerstoff von der Röhrenoberfläche unter UV-Beleuchtung und zum anderen auf unterschiedliche durch die Probe geleiteten Ströme und mögliche Modifizierung der Mikrostruktur zurückzuführen sind.

Leider konnten bei dem hier vorgestellten System keine Untersuchungen an der Perkolationschwelle durchgeführt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden aber viele Erkenntnisse hinsichtlich elektro-optischen Verhaltens dieser Metamaterialien gewonnen und diverse Optimierungsschritte konnten für künftige Untersuchungen unternommen werden.

4.4 SWCNT Komposite an der Perkolationschwelle

Ausgehend aus den Erkenntnissen des Abschnitts 4.3 mussten diverse Optimierungen für die Untersuchungen an der Perkolationschwelle gemacht werden. Zum einen wurde entschieden, auf höherwertiges Kohlenstoffmaterial statt den bisher genutzten MWCNT's zurückzugreifen. Um den Schwierigkeiten bei der Dispersion der CNT's zu begegnen, wurde ein Ultraschallstab angeschafft, der deutlich höhere Schalleistungen in das Lösungsmittel übertragen kann. Um die Sensitivität des Messtandes für Untersuchungen an der Perkolationsgrenze zu verbessern, wurden Arbeiten an der Verkabelung sowie Schaltnetzwerk durchgeführt und die parasitären Ströme im Messaufbau um eine Größenordnung reduziert. Zum anderen fand neben den Änderungen am Messaufbau auch eine Umgestaltung des Probenhalters und der Probenkontaktgeometrie statt. Der Wechsel zur lithographischen Herstel-

lung der Elektroden geschah aus folgenden Überlegungen. Zunächst bestand bei der Abscheidung von Topoelektroden auf das Kompositmaterial mit einem Elektrodenabstand von 100 μm bei schlechter Maskenplatzierung die Gefahr einer eventuellen Durchkontaktierung zwischen den Elektroden. Dies geschah vor allem bei schlechter Abschattung und zu großem Abstand zwischen Probe und Metallmaske. Ein kleiner Maskenabstand musste allerdings eingehalten werden, da die sehr dünnen Kompositfilme auf mechanische Krafteinwirkung der Metallmaske sehr empfindlich reagierten und durch Kontaktierung mit der Metalloberfläche beschädigt werden konnten. Ein weiteres Problem war die schlechte Haftung der Goldelektroden auf dem Polymerfilm, die auch zu leichter Beschädigung führen konnte. Dies motivierte die Elektroden mit einer Haftschrift direkt auf dem Glassubstrat abzuscheiden und sie nachträglich lithographisch zu strukturieren. Zudem sollte das Einführen der 120 nm hohen Elektroden in den Kompositfilm zu besserer Kontaktierung verhelfen.

So präparierte Elektroden sind in der Abbildung 4-11 zu sehen. Dabei wurden unterschiedliche Kontaktgeometrien ausprobiert, um die optimale Elektrodendimension für den zur Verfügung stehenden Messbereich zu finden. Ein weiteres Kriterium bei der Wahl war die vorgegebene Länge der SWCNT's, da ein Netzwerk aus vielen Röhre-zu-Röhre Kontakten zwischen den Elektroden beabsichtigt war. Dadurch wurde die geeignete Größe zu 50 μm Kontaktabstand, 50 μm Breite und 500 μm Länge mittels Polymer/SWCNT-Filmen bestimmt. Die von vornherein für Vierleitermessungen ausgelegte Geometrie erwies sich im Nachhinein als nicht praktikabel, da die zur Verfügung stehenden Messgeräte (Keithley 2400) im 4-Leiter-Prinzip nur für maximale Impedanzen von 1 $\text{k}\Omega$ ausgelegt waren. Die produzierten Kompositfilme wiesen jedoch Widerstände im Bereich von etwa 1 $\text{M}\Omega$ bis 500 $\text{G}\Omega$ auf. Daher erfolgten alle Messungen im 2-Pol-Prinzip über die beiden inneren Elektroden. Bei Impedanzen in dieser Größenordnung muss man sich allerdings keine Gedanken um etwaige Zuleitungs- oder Kontaktwiderstände machen, die sie sich mindestens drei Größenordnungen darunter befinden.

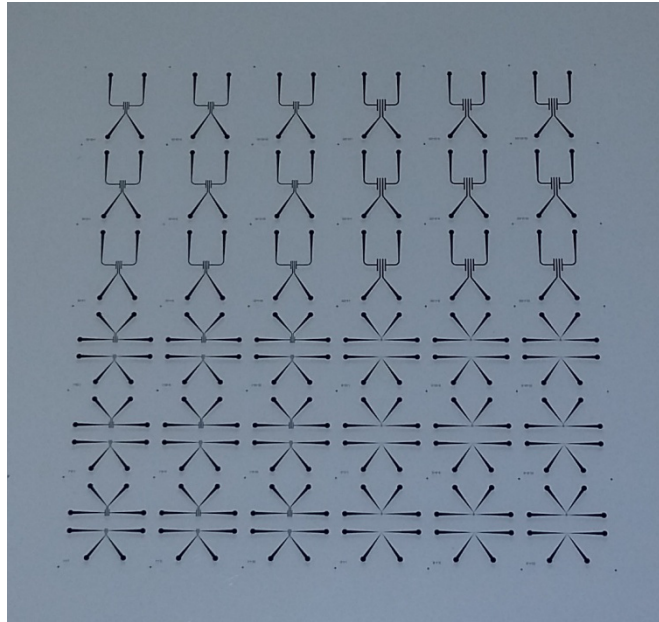


Abbildung 4-11: Kontaktgeometrie lithographisch hergestellter Proben. Der Elektrodenabstand betrug 10 und 25 μm (rechts unten), 50 und 75 μm (links unten), 100 μm (links oben) und 150 μm (rechts oben).

4.4.1 Charakterisierung der SWCNT's

Die genutzten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren sind in der Abbildung 4-12 gezeigt, wobei sie auf der linken Seite als Pulver vom Hersteller ohne weitere Behandlung und auf der rechten Seite nach der Dispersion mit den in Abschnitt 3.1.6 beschriebenen Utensilien abgebildet sind. Man erkennt vor allem die geradlinige Struktur und eine breite Verteilung der Röhrenlänge, die sich in den untersuchten Proben auf etwa 0,3 bis 5 μm einschränken lässt. Der Mittelwert einer Stichprobe von 100 Röhren ergab 1,35 μm Länge mit einer Standardabweichung von 0,85 μm .

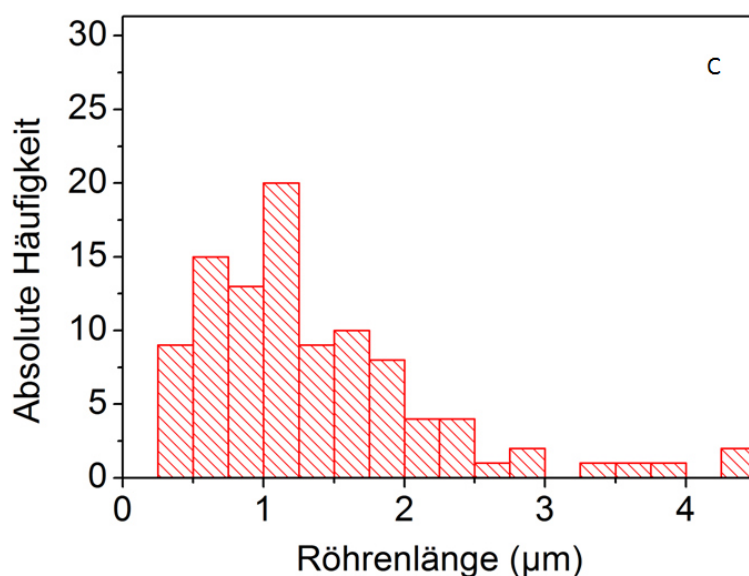
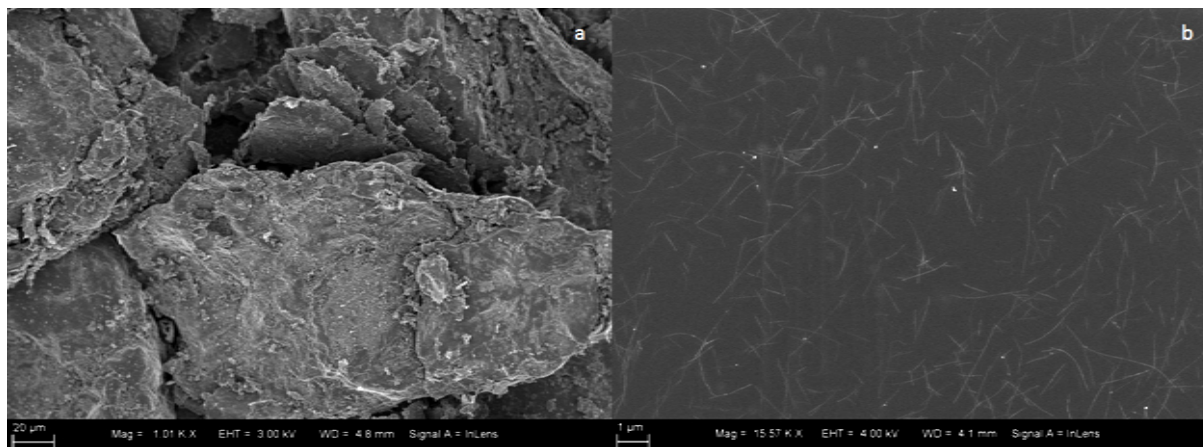


Abbildung 4-12: Charakteristisches Bild genutzter SWCNT's aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop: (a) in Pulverform vom Hersteller, (b) nach der Dispersion. Die Grafik in (c) zeigt die Verteilung der Röhrenlänge bei einer Stichprobe mit $N = 100$.

Da der Hersteller nur die Angabe der Größe der Röhrenbündel zu 4-5 nm lieferte, musste der Röhrendurchmesser aus Ramanmessungen bestimmt werden. Ein repräsentatives Spektrum ist in der Abbildung 4-13 dargestellt. Für die Bestimmung des Röhrendurchmessers kann nach Dresselhaus die RBM-Mode bei $156,2 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Halbwertsbreite von 30 cm^{-1} herangezogen werden ($d = 248 \text{ cm}^{-1}/\omega_{\text{RBM}}$)⁴⁶. Dadurch ergibt sich ein Röhrendurchmesser von $1,59 \pm 0,16 \text{ nm}$. Man kann dadurch die Anzahl für die in Frage kommenden Kohlenstoffnanoröhren anhand des Röhrendurchmessers (mit $n, m \leq 21$) auf etwa 92 Stück eingrenzen, von denen 64 halbleitend und 28 metallisch sind. Dies deckt sich mit UV/VIS-Messungen, die den ersten Übergang der halbleitenden Röhren bei etwa $1900 \pm 100 \text{ nm}$ ($0,653 \pm 0,034 \text{ eV}$) zeigen. Über den Katuara-Plot, der die Bandlücke mit dem Röhrendurchmesser verbindet, lässt sich dann auf einen Durchmesser von etwa 1,4 - 1,5 nm schließen.

Weiterhin ist das Ramanspektrum der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren gekennzeichnet durch um etwa 5 bis 10 cm^{-1} negativ verschobene Position der G^+ -Linie zu etwa 1580-1585 cm^{-1} , was eventuell auf Lösungsmittelreste zurückzuführen ist. Das geringe $I(D)/I(G)$ - Verhältnis von 0,091 deutet auf eine sehr gute Röhrenqualität mit wenigen Defekten.

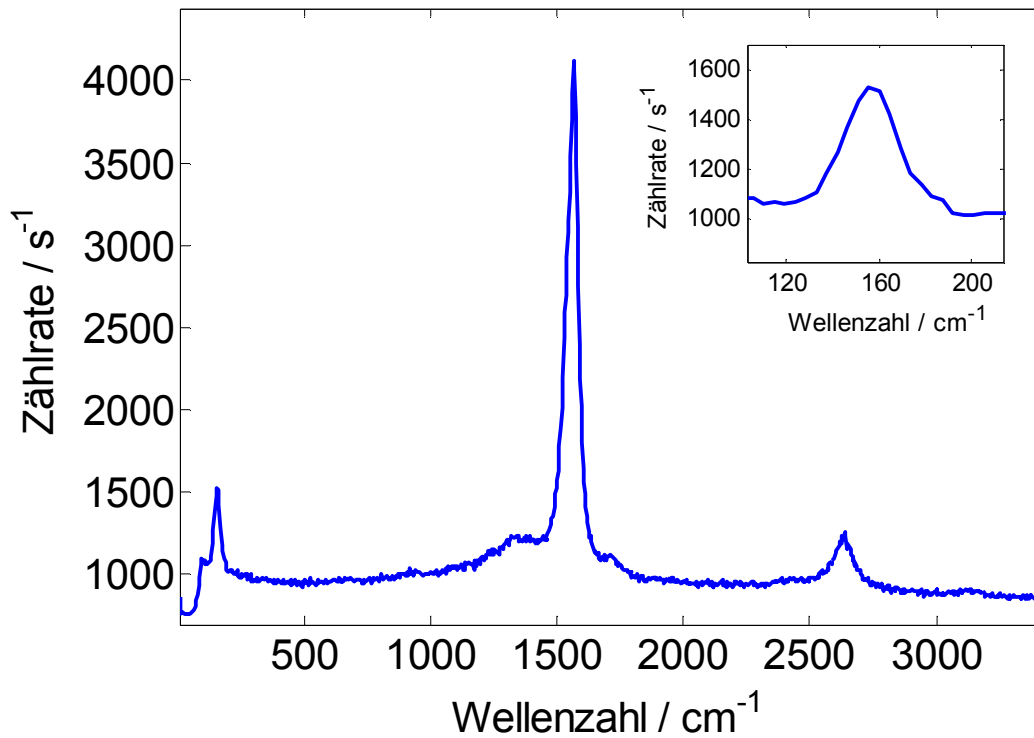


Abbildung 4-13: Typisches RAMAN-Spektrum der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Der Bildausschnitt rechts oben zeigt die RBM-Bande bei einer Wellenzahl von etwa 156 cm^{-1} . Das Verhältnis der Graphit-Mode bei 1580 cm^{-1} zu der D-Bande bei 1350 cm^{-1} deutet auf gute Röhrenqualität hin.

4.4.2 PS- und PMMA-Komposite

4.4.2.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Wie bereits weiter oben angedeutet, wurde die Probenpräparation im Vergleich zu MWCNT's abgewandelt. Als Polymermatrix kamen Polymethylmethacrylat ($M_n = 20 \text{ kg/mol}$) und Polystyrol ($M_n = 237000 \text{ g/mol}$) sowie N,N-Dimethylformamid als Lösungsmittel zum Einsatz. Dabei wurde mit 100 mg Polymer auf 1 ml Lösungsmittel gearbeitet, um Filmdicken von 400 nm herzustellen. Typische Ansätze enthielten 0,1 -2 Gew.-% einwandiger Kohlenstoffnanoröhren sowie 20 Gew.-% Azobenzol. Die Dispersion im Lösungsmittel fand über eine zweistufige Ultraschallbehandlung statt, wie im Abschnitt 3.1.6 beschrieben ist. Eine tabellarische Übersicht der angefertigten Ansätze und Konzentrationen ist in Abschnitt 7 zu finden, wobei zu jedem Ansatz 6 Proben angefertigt wurden.

Ein repräsentatives Bild auf diesem Wege hergestellter Komposite ist in Abbildung 4-14 dargestellt und zeigt einen Querschnitt durch zwei Kompositfilme mit 0,75 und 1,18 Gew.-% SWCNT-Konzentration. Für diese Aufnahmen wurden Siliziumsubstrate verwendet, die für die Untersuchung nach dem Aufschleudern in der Mitte durchgebrochen wurden. Wegen ihrer hohen Zugfestigkeit überrascht vor allem die hohe mechanische Flexibilität der Kohlenstoffnanoröhren, die starke Krümmungen im Film aufweisen und zum Teil lose aus der Polymermatrix nach unten hängen. Zum anderen erkennt man auf den Bildern die regelmäßige Verteilung der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren im Polymer.

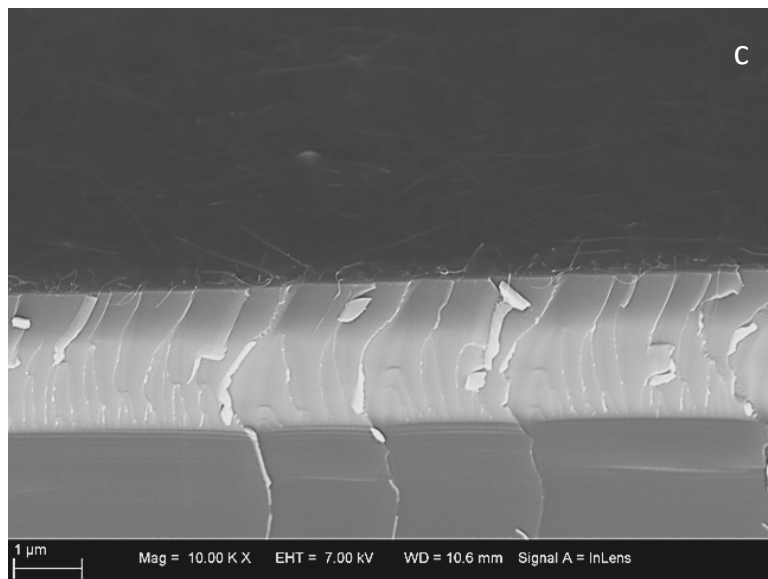
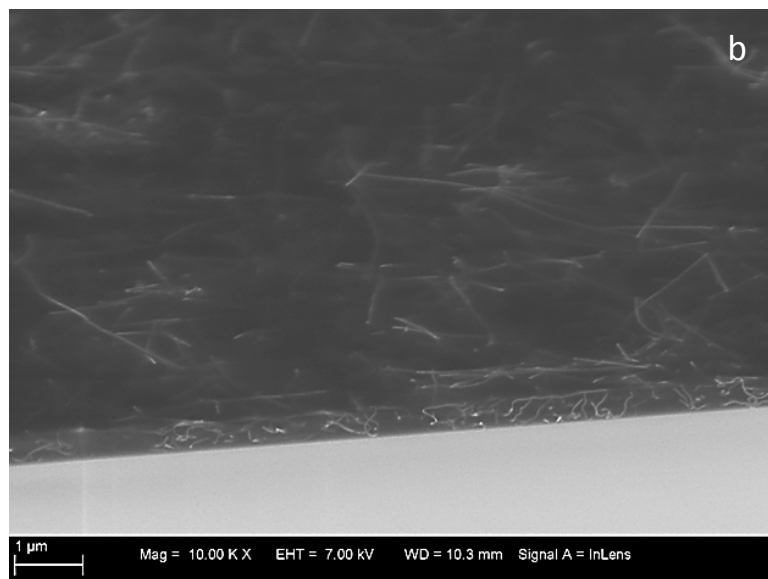
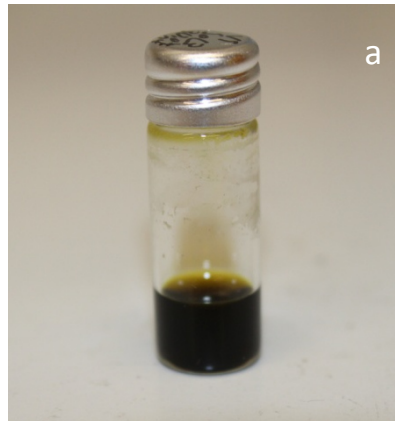


Abbildung 4-14: Dispergiertes Lösungsansatz nach Ultraschallbehandlung (a). Querschnittaufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop von PMMA/Azobenzol/SWCNT-Kompositen mit 0,75 Gew.-% (b) und 1,18 Gew.-% (c).

Die Konzentration der SWCNT's wurde so gewählt, dass die elektro-optischen Eigenschaften der Komposite speziell an der Perkulationsgrenze untersucht werden konnten. Daher wurden die Proben durch Strom-Spannungs-Messungen nach ihrem Perkulationsverhalten untersucht. Dies ist beispielhaft für die Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Matrix in der Abbildung 4-15 dargestellt. Aufgetragen sind hierbei die Mittelwerte aller Proben eines Ansatzes in blau, während in schwarz der Fit gemäß der Funktion $\sigma \sim (p-p_c)^t$ nach ^{34,99} abgebildet ist. Die zugehörigen Fitparameter betragen für die PS-Matrix $p_c=0,42$ Gew.-% mit $t=0,5$ und für die PMMA-Matrix $p_c=0,39$ Gew.-% mit $t=0,83$. Die gefundenen Werte der Perkulationsgrenze entsprechen dabei den in der Literatur berichteten Ergebnissen ³⁴. Die Zahlen für den charakteristischen Exponenten liegen aber deutlich unter den theoretisch erwarteten 1,1 - 1,3 für 2D-Komposite bzw. 1,6 - 2 für 3D-Komposite ⁹⁹. Diese Abweichung ist aber in den Fachbüchern als kinetische Perkolation bekannt ⁶. Sie ist vor allem auf Reagglomerationseffekte sowie Abweichung von perfekter statistischer Perkolation zurückzuführen. Leichte Verteilungsschwankungen der SWCNT's sind auch in der Abbildung 4-14 zu erkennen.

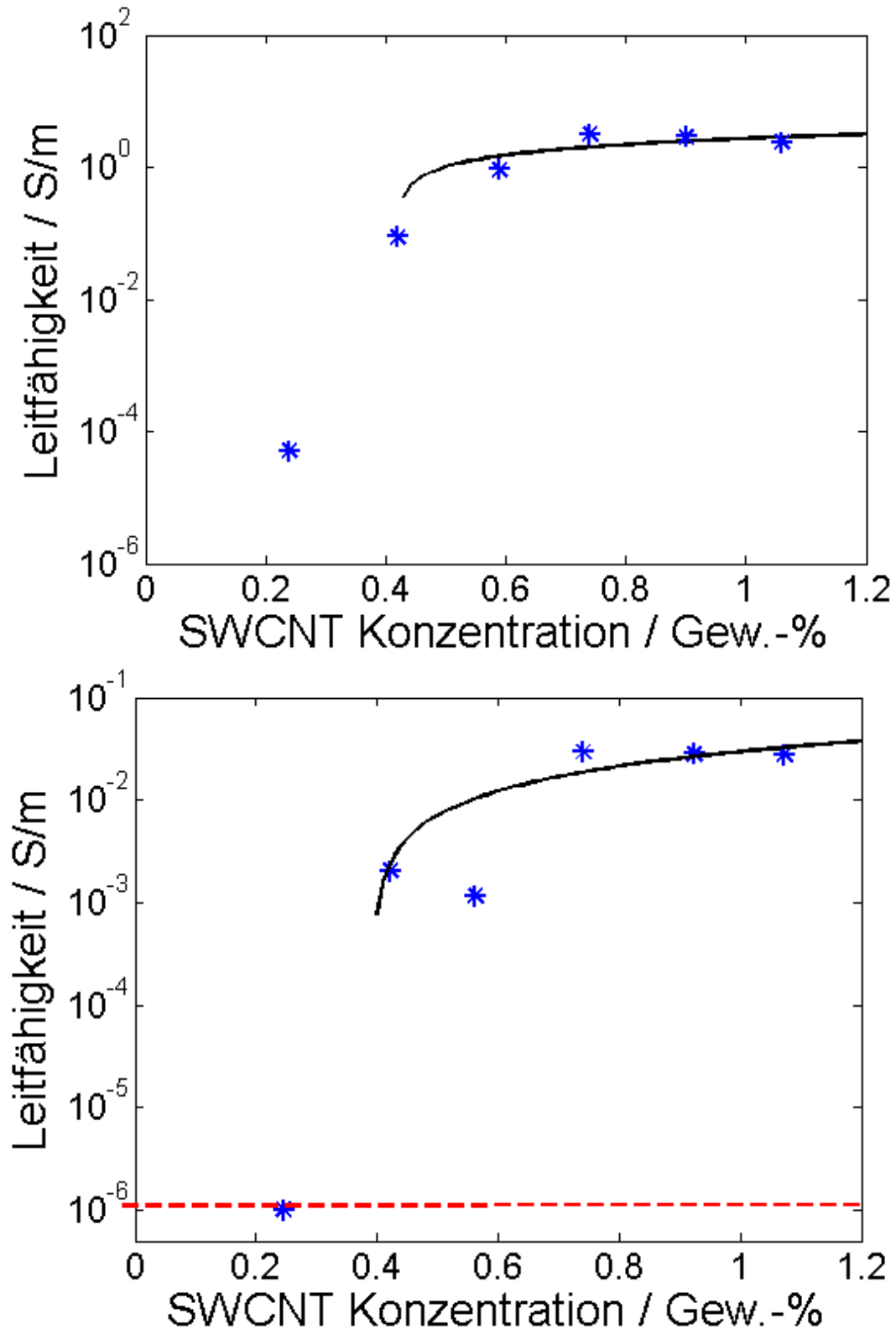


Abbildung 4-15: Perkolationsverhalten der SWCNT's in Polystyrol- (oben) und PMMA-Kompositen (unten). Aufgetragen sind die Mittelwerte (blau) aller Proben eines Ansatzes. In Schwarz wurde die Funktion $\sigma \sim (p-p_c)^t$ nach ^{34,99} gefittet. Rot gestrichelt ist die Detektionsgrenze des Messaufbaus gezeigt. Die zugehörigen Fitparameter betragen für die PS-Matrix $p_c=0,42$ Gew.-%, $t=0,5$ und für die PMMA-Matrix $p_c=0,39$ Gew.-%, $t=0,83$.

Die Charakterisierung des vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismus wurde anhand von $I(V)$ Messungen und $I(T)$ Messungen durchgeführt. Die Proben zeigten im Allgemeinen ein nicht-lineares $I(V)$ und ein sehr komplexes Temperaturverhalten, welches mit mindestens drei gefundenen Mechanismen im Zusammenhang steht. Generelle Trends können aber wie folgt zusammengefasst werden. Der Pool-Frenkel-Mechanismus war bei Raumtemperatur dominierend. Dieser ist durch einen linearen Zusammenhang bei einer Auftragung von $\ln(J/V)$ gegen $V^{1/2}$ gekennzeichnet, wie in Abbildung 4-16 dargestellt ist. Typische Steigungen betragen dabei 0,2 - 0,4 $V^{1/2}$. Bei tiefen Temperaturen zeigte sich allerdings eine Abweichung davon, wie der Einsatz rechts unten zeigt, wobei zum Teil Space-Charge-Limited-Conduction (SCLC) zum Vorschein kam. Bei Temperaturen um 240 bis 220 K setzte dann dreidimensionales Variable-Range-Hopping (VRH) mit einer Abhängigkeit von $1/T^{1/4}$ ein. Dies ist in der Abbildung 4-17 dargestellt. Die Abweichung bei höheren Temperaturen zeigt eine $1/T$ -Charakteristik, wie im Einsatz rechts oben zu sehen ist. Diese ist wieder der Pool-Frenkel-Abhängigkeit zuzuordnen.

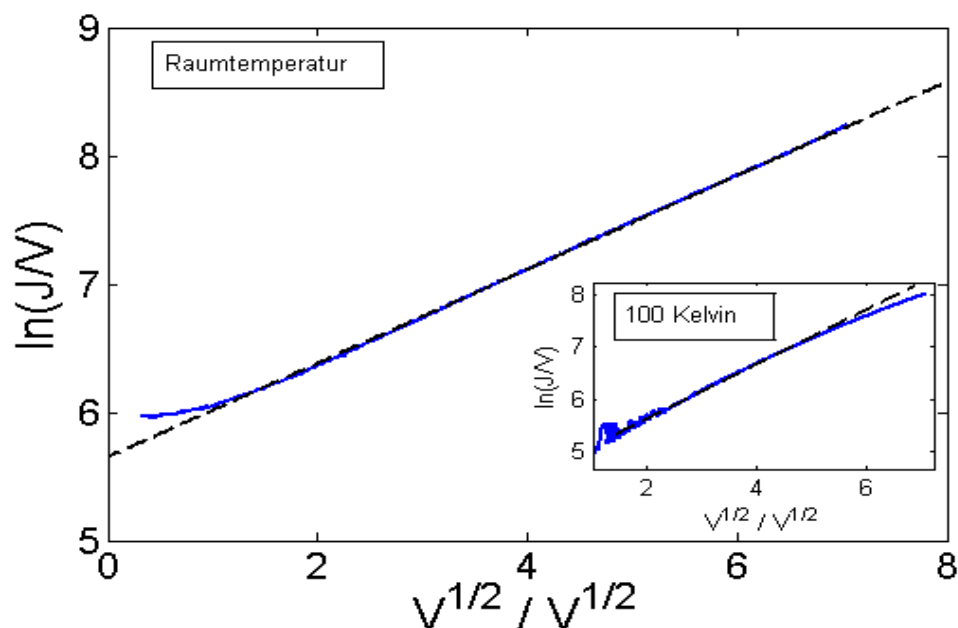


Abbildung 4-16: Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus bei SWCNT-Kompositen. Pool-Frenkel-Abhängigkeit der Composite bei RT. Der Einsatz rechts unten zeigt eine Abweichung von diesem Verhalten bei einer Temperatur von 100 K.

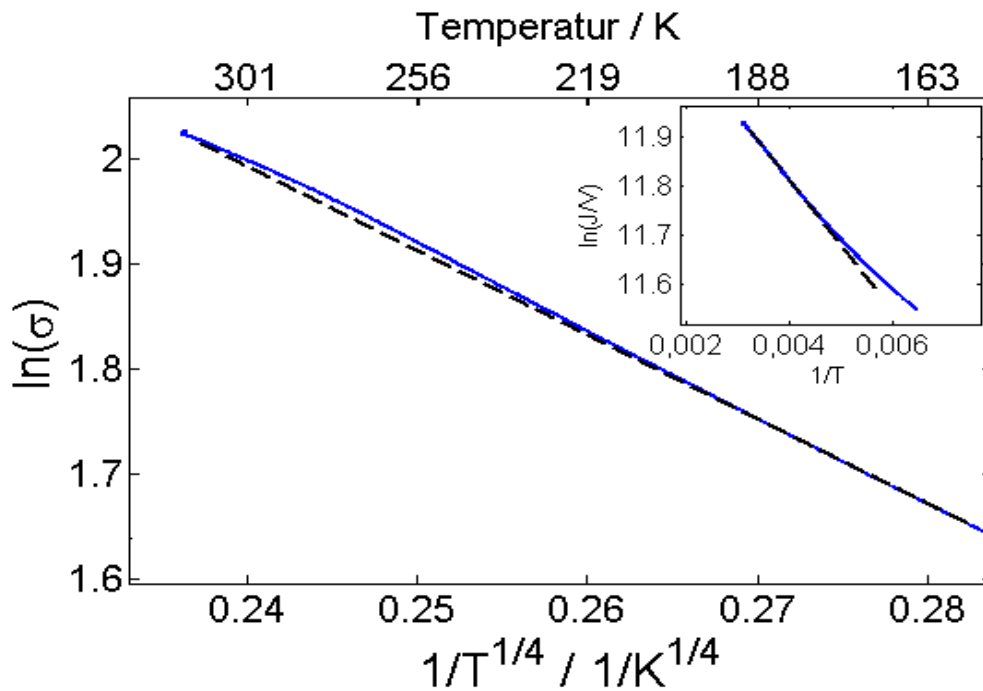


Abbildung 4-17: Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus bei SWCNT-Kompositen. VRH-Abhängigkeit bei Temperaturen unter ca. 220 K, die durch eine $1/T^{1/4}$ -Abhängigkeit gekennzeichnet ist. Die Abweichung bei höheren Temperaturen zeigt eine $1/T$ -Charakteristik, wie im Einsatz rechts oben zu sehen ist. Diese ist wieder der Pool-Frenkel-Abhängigkeit zuzuordnen.

4.4.2.2 Elektro-optisches Verhalten der PS-, PMMA-Komposite

Das elektro-optische Verhalten so hergestellter Komposite ist in der Abbildung 4-18 dargestellt. Auch hier erkennt man eine Drift, die, wie bereits bei MWCNT-Kompositen im Abschnitt 4.3.4 angesprochen, auf Desorption von Sauerstoff unter UV-Beleuchtung zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist auch, dass keine Halbleitereffekte, sprich plötzliche Stromerhöhung wegen der Anregung der Elektronen in das Leitungsband der Kohlenstoffnanoröhren durch das Licht, zu verzeichnen sind. Obwohl, wie im Abschnitt 4.4.1 erläutert, mindestens 2/3 der eingesetzten Röhren halbleitend sein müssen, bedeutet das, dass es entweder keine geschlossenen Wege aus Halbleitermaterial zwischen den Elektroden gibt oder dass diese einen unwesentlichen Anteil an der Gesamtleitfähigkeit tragen. Die Schaltrichtung, also die Erhöhung bzw. Senkung des elektrischen Stroms, ist im Vergleich zu den MWCNT-Kompositen umgekehrt und entspricht dem von Pakula et al. berichteten Verhalten⁷⁴.

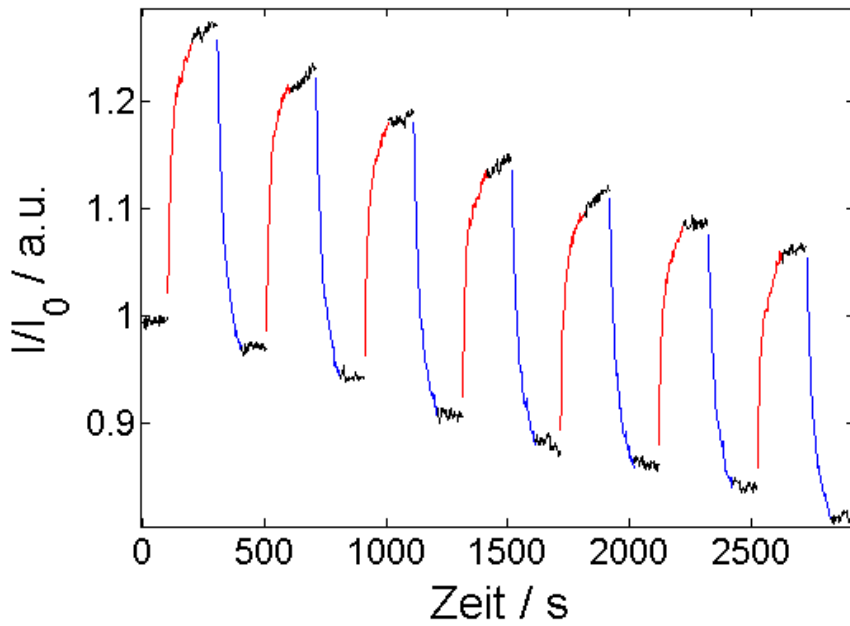


Abbildung 4-18: Repräsentatives elektro-optisches Verhalten der Komposite mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Rot entspricht einer Beleuchtung mit 475 nm, Blau einer mit 370 nm und Schwarz der Zeit mit geschlossener Blende. Alle Zeitintervalle betragen 100 s und $I_0 = 200$ nA.

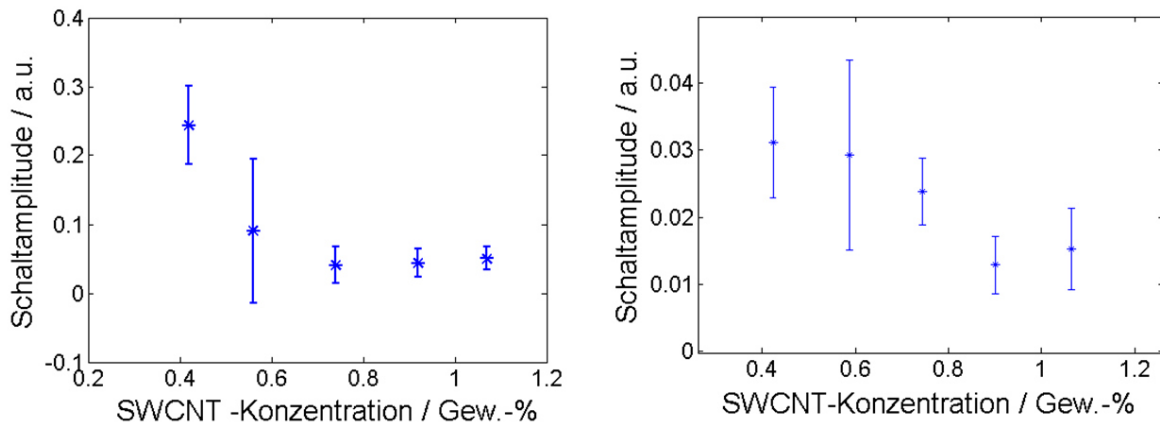


Abbildung 4-19: Relative Schaltamplitude in Abhängigkeit der SWCNT-Konzentration. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung aller gemessenen Proben dieser Konzentration. PMMA-Komposite sind in der Abbildung links abgebildet, während die Polystyrol-Komposite rechts abgebildet sind.

Das Schaltverhalten der Probe aus Abbildung 4-18 wies über mehrere Zyklen und Messungen eine stabile Schaltamplitude von etwa 28 % auf. Generelle Beobachtungen zeigten die höchsten Schaltverhältnisse in der Nähe der Perkolationsgrenze, wie in der Abbildung 4-19 dargestellt ist. Hier ist die relative Schaltamplitude gegen die Konzentration der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren aufgetragen. Wobei man eine Erhöhung der Schaltamplitude von höheren SWCNT-Konzentrationen hin zur Perkolationsgrenze erkennt. Wäh-

rend PMMA-Komposite einen Anstieg von 5 auf etwa 30 % erfahren, ist bei PS-Kompositen nur eine Änderung von 1,5 auf etwa 3 - 4 % zu sehen. Diese Verstärkung lässt sich folgendermaßen erklären. Mit steigendem Gehalt der SWCNT's in der Polymermatrix, steigt im Allgemeinen auch die Zahl paralleler Leitungspfade. Höhere Vernetzung erlaubt es aber, die Leitungspfade zu umgehen, die nach der Isomerisierung des Azobenzols unvorteilhaft geworden sind, während diese Möglichkeit in Kompositen an der Perkolationschwelle deutlich reduziert wird. Da Ströme immer den Weg des geringsten Widerstandes suchen, kann man dies als Reaktion auf die Begrenzung der konkurrierenden Strompfade verstehen.

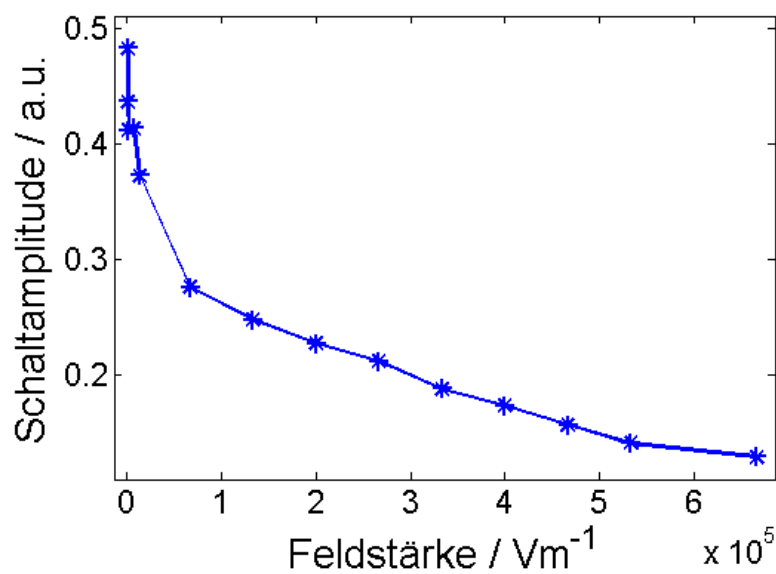


Abbildung 4-20: Abhängigkeit der relativen Schaltamplitude nach der UV-Beleuchtung von der elektrischen Feldstärke eines SWCNT/PMMA/Azobenzol-Komposits.

Die Schaltamplituden der SWCNT-Komposite wiesen eine deutliche Abhängigkeit von der Feldstärke auf, wie in der Abbildung 4-20 zu sehen ist. Dabei vergrößert sich die Schaltamplitude von etwa 5 % bei 600 kV/m zu fast 50 % bei Feldstärken von 30 kV/m. Dies ist ein markanter Unterschied zu MWCNT-Kompositen, wo die relative Schaltamplitude zwischen 10 und 100 kV/m konstant blieb. Eine periodische Änderung der Feldstärke war für diese Art von Proben generell unproblematisch, sodass das An/Aus-Verhältnis verändert und auf den Ursprungswert wieder eingestellt werden konnte. Allerdings wurde festgestellt, dass eine längere Anwendung hoher Feldstärke zusammen mit einer hohen Stromdichte zu einer sukzessiven Absenkung der Leitfähigkeit und letztendlich zu einer Zerstörung der Probe in einem Zeitrahmen von etwa 15 Stunden führte. In diesem Zusammenhang sollte ein längerer

Betrieb der Proben bei einer Stromdichte über $0,5 \text{ A/cm}^2$ vermieden werden. Andererseits fand selbst nach einer Lagerung unter Normalbedingungen von mindestens 6 Monaten keine Degradation im Schaltverhalten statt, wenn die erwähnten Grenzen eingehalten wurden.

Um den Schaltmechanismus der Proben zu verstehen, wurden weitere Experimente angestellt. Zum einen besitzen die Azobenzole in ihren beiden Isomerformen ein unterschiedliches, molekulares Dipolmoment. Um den Einfluss des elektrischen Dipols der Moleküle zu untersuchen wurden Experimente mit Spiropyranen durchgeführt. Spiropyrane sind für ihre reversible Ring-Öffnungs-Reaktion bekannt^{79,163} und zeigen zudem eine große Erhöhung des molekularen Dipols in der Merocyanin-Form⁸². Dabei wurde wieder PMMA als Polymermatrix gewählt, da in ihr die bisher höchsten Effekte erzielt wurden. Die Konzentration der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren wurde beibehalten, während als molekulare Schalter 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethylspiro-[2H-indole-2,3'-[3-H]phenanthr-[9,10-b][1,4]oxazine] und 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro-[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole] gewählt wurden. Die genauen Ansätze können im Abschnitt 7.1 nachvollzogen werden. Obwohl die gleichen molaren Konzentrationen wie bei den Azobenzol-Kompositen benutzt wurden, konnten keine reversiblen lichtinduzierten Schalteffekte ermittelt werden. Dies sollte den molekularen Dipol der Azobenzole als Ursache für die Schalteffekte ausschließen.

Raman-Messungen wurden durchgeführt, um die Möglichkeit von reversiblen Charge-Transfer durch die Isomerisierung der Azobenzole zu den SWCNT's zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4-21 gezeigt. Die Messung erfolgte mit einem Konfokal-Raman-Mikroskop mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm, also weit außerhalb des Absorptionsspektrums der genutzten Azobenzole (siehe Abschnitt 4.1). Der genutzte Kompositansatz orientierte sich an den leitfähigen Kompositen und enthielt 100 mg Polymethylmethacrylat, 13,98 mg Azobenzol und 3 mg (2,5 Gew.-%) einwandiger Kohlenstoffnanoröhren auf 1 ml N,N-Dimethylformamid. Da sich insbesondere die G^+ -Bande für die Ladungsverschiebung sensitiv zeigt (siehe Abschnitt 2.2), ist in der Abbildung 4-21 kein reversibler Charge-Transfer unter abwechselnden Beleuchtungsintervallen zu beobachten. Dies schließt auch einen Ladungstransfer als Ursache für das Schaltverhalten der elektrischen Leitfähigkeit aus.

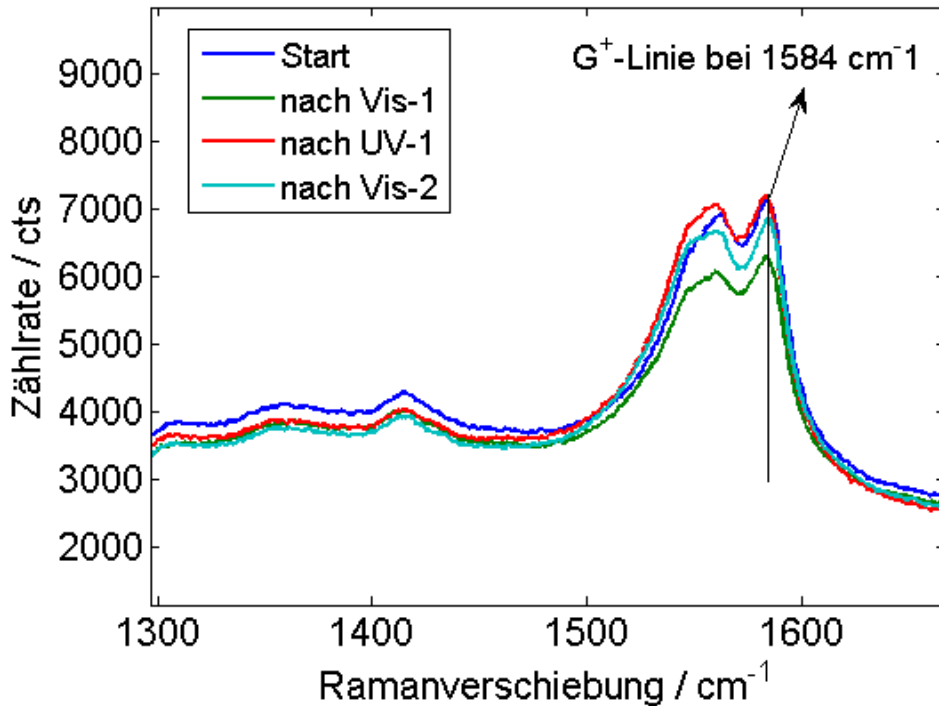


Abbildung 4-21: Ramanspektrum eines PMMA/Azobenzol/SWCNT-Komposits unter periodischer UV/VIS-Beleuchtung. Zu erkennen ist, dass die G^+ -Linie keine periodische Ramanverschiebung unter Beleuchtungsintervallen erfährt, was einen reversiblen Charge-Transfer ausschließt.

Um den vorliegenden Schaltmechanismus zu verstehen, musste die Rolle der Azobenzole für den vorhandenen Leitfähigkeitsmechanismus geklärt werden. Es war immer noch unklar, ob die schaltbaren Moleküle die Leitfähigkeitskanäle nur manipulieren oder selbst ein Teil davon sind. Um diese Fragestellung zu adressieren wurde ein weiteres Experiment durchgeführt. Dabei wurde sich wieder an den PMMA-Kompositen orientiert, sodass alle Konzentrationen der Konstituenten beibehalten wurden und nur der Anteil der Azobenzole um die Hälfte reduziert wurde (siehe dazu Abschnitt 7.1). Diese Veränderung resultierte in einer generellen Reduktion der Leitfähigkeit der Composite. Nur Proben mit der höchsten Konzentration der SWCNT's von über 1 Gew.-% zeigten eine messbare Leitfähigkeit von etwa 10^{-5} S/m und Schaltamplituden von etwa 6 %. Da sonst keine erkennbaren Veränderungen in der Morphologie der Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop gefunden wurden, deutet dies auf die direkte Beteiligung der Chromophore an den Leitfähigkeitspfaden. Ohne eine aktive Rolle der Azobenzole wäre die starke Reduktion der Leitfähigkeit nicht zu erklären. Dabei könnten die schaltbaren Moleküle als Haftstellen für den dominierenden Pool-Frenkel-Leitfähigkeitsmechanismus fungieren. Die Abhängigkeit der Schaltamplitude von der elektrischen Feldstärke (siehe Abbildung 4-20) unterstützt diese These, da die effektive Coulomb-

barriere der Haftstelle beim Pool-Frenkel-Mechanismus mit zunehmender elektrischer Feldstärke abnimmt. Das könnte auch die deutlich niedrigeren Schaltamplituden bei den PS-Kompositen erklären, die ansonsten allgemein höhere elektrische Leitfähigkeit zeigten. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Anwesenheit der Phenylringe und ihrer delokalisierten Elektronenwolke beim Polystyrol helfen würde den Strompfad an den Chromophoren vorbeizuleiten.

4.4.2.3 Zusammenfassung PS und PMMA Komposite

In diesem Abschnitt wurden Kompositmaterialien aus Polymer (Polystyrol, Polymethylmethacrylat), Azobenzol (20 Gew.-%) und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (0,1 - 2 Gew.-%) vorgestellt. Typische Filmdicken betragen 400 nm. Die abgewandelte Präparationstechnik sorgte für deutlich bessere Dispersion im Vergleich zu MWCNT's. Insbesondere wurde die Konzentration der Kohlenstoffröhren so gewählt, dass Untersuchungen an der Perkolationschwelle stattfinden konnten. Die Proben zeigten ein charakteristisches Perkolationsverhalten, wobei bei beiden Polymerarten in Übereinstimmung mit der Literatur die Perkolationsgrenze bei etwa 0,4 Gew.-% von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren gefunden wurde. Typische Leitfähigkeiten bewegten sich zwischen 10^{-5} und 1 S/m, wobei bei Polystyrol-Kompositen höhere Spitzenleitfähigkeiten erreicht wurden als bei Polymethylmethacrylat-Kompositen.

Die Charakterisierung des Leitfähigkeitsmechanismus wurde anhand von spannungsabhängigem und temperaturabhängigem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit beziehungsweise der elektrischen Stromdichte untersucht. Die Komposite zeigten im Allgemeinen ein nicht-lineares I(V) und ein sehr komplexes Temperaturverhalten, welches mit mindestens drei gefundenen Mechanismen im Zusammenhang steht. Unter Normalbedingungen stellte sich der Pool-Frenkel-Mechanismus als dominierend heraus. Bei Temperaturen unter 200 K überwog das VRH, wobei teilweise auch SCLC gefunden wurde.

Das elektro-optische Verhalten zeigte eine sinkende Leitfähigkeit bei Beleuchtung mit 370 nm und eine steigende bei 475 nm, was in der Schaltrichtung entgegengesetzt zu dem bei MWCNT-Kompositen gefundenem Verhalten ist. Die Schaltamplitude konnte durch die Untersuchungen an der Perkolationsgrenze auf ca. 50 % gesteigert werden, was einer Steigerung um einem Faktor von 25 zu dem Verhalten in MWCNT-Kompositen entspricht. Auch

hier zeigten sich, wie bereits im Abschnitt 4.3.4 berichtet, Drifterscheinungen unter Beleuchtung mit UV-Licht, die den Allgemeinen Einsatz von Kohlenstoffmaterialien in diesen Systemen problematisch machen. Bemerkenswert ist auch, dass keine Halbleitereffekte, sprich plötzliche Stromerhöhung wegen der Anregung der Elektronen in das Leitungsband der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren durch das Licht, zu verzeichnen sind, obwohl, wie im Abschnitt 4.4.1 erläutert, mindestens 2/3 der eingesetzten Röhren halbleitend sein müssen.

Die erreichten Schaltamplituden fielen bei PMMA-Kompositen im Vergleich zur Polystyrol-Matrix um einen Faktor 5 bis 6 höher aus, wobei in beiden Systemen eine Erhöhung der Schaltamplitude in Richtung der Perkolationsschwelle gefunden wurde. Dies wurde mit der natürlichen Reduktion der parallelen Leitungspfade erklärt. Diese helfen die nach der Isomerisierung unvorteilhaft gewordenen Strompfade zu umgehen. Somit senkt eine höhere elektrische Vernetzung das erreichbare An/Aus-Verhältnis. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.3.3 zeigte die Schaltamplitude eine Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Zu niedrigeren Spannungswerten stieg diese stark an und erreichte maximales, relatives An/Aus-Verhältnis in PMMA-Kompositen von etwa 50 %. Dieser Wert übersteigt die im Abschnitt 4.3.3 berichteten Zahlen um einen Faktor 5 bis 25. Die Proben zeigten hohe Stabilität bei periodischer Anwendung unterschiedlicher, elektrischer Feldstärken, solange sie unter einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden. Selbst nach einer Lagerung unter Normalbedingungen von mindestens sechs Monaten fand keine Degradation im Schaltverhalten statt, wenn die erwähnten Grenzen eingehalten wurden.

Der Schaltmechanismus und die Rolle der Azobenzole wurde anhand drei weiterer Experimente erläutert. Dabei konnte die Rolle des molekularen Dipols sowie Effekte wie Ladungstransfer als Ursache für den Schaltmechanismus ausgeschlossen werden. Vielmehr spielen die Azobenzole eine aktive Rolle, die die allgemeine Leitfähigkeit des Komposits erhöhen und eventuell als Haftstellen für den dominierenden Pool-Frenkel-Mechanismus fungieren. Die Abhängigkeit des Schaltverhaltens von der elektrischen Feldstärke unterstützt diese Ansicht, da die effektive Coulombbarriere der Haftstelle beim Pool-Frenkel-Mechanismus mit zunehmender elektrischer Feldstärke abnimmt. Für einen geometrischen Effekt aufgrund der Isomerisierung des Azobenzols konnten hier hingegen keine Anhaltspunkte gefunden werden.

4.4.3 Polydimethylsiloxan- und Polycaprolacton-Komposite

Die im Abschnitt 4.4.2.2 dargelegten Ergebnisse zu PMMA/SWCNT/Azobenzol-Kompositen haben nochmal eine Steigerung der optischen Schalteffekte der elektrischen Leitfähigkeit durch die Untersuchung der Komposite an der Perkolationsschwelle gezeigt. Zudem konnte die Leitfähigkeitsänderung durch die gefundene Abhängigkeit der Schaltamplitude von der elektrischen Feldstärke auf ca. 50 % gesteigert werden. Eine weitere Erhöhung wäre aber sinnvoll, um die gefundene Stromdrift vernachlässigen zu können. Einen möglichen Ansatz zeigen die Ergebnisse von Mativetsky et al., die die geometrische Änderung einer molekularen Monolayerschicht von Azobenzolen unter einer leitfähigen Rasterkraftmikroskopspitze ausnutzten, um den Stromtransport durch den Monolayer um einen Faktor 30 zu manipulieren. Wie bereits im Abschnitt 2.3.1 erwähnt, sind die Azobenzole dafür bekannt, ihr molekular beanspruchtes Volumen bei der Isomerisierung zu verändern. Die Übertragung dieses Konzeptes auf Polymernanokomposite hat Potential die Schaltamplitude nochmals zu erhöhen, indem man den Abstand zwischen den leitfähigen Partikeln an der Perkolationsschwelle steuert und somit den Stromtransport beeinflusst. Der Ansatz mit Polymerkompositen bringt auch den Vorteil, dass für die Herstellung nur industriell relevante Prozesse genutzt werden. Wie bereits in den Abschnitten 2.3.1 und 2.5 angedeutet, sollte dazu eine Anpassung der mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix stattfinden, um die von Pakula et al. berichteten kleinen, geometrischen Effekte zu verstärken ⁷⁴.

4.4.3.1 Probenpräparation und Charakterisierung der PDMS, PCL-Komposite

Die Untersuchungen an weicheren Polymermatrizen wurden mit Polydimethylsiloxan von Dowcorning begonnen. SYLGARD® 184 ist ein zwei Komponenten-System, welches sich thermisch quervernetzen lässt. Es besitzt ein Elastizitätsmodul von 1 bis 3 MPa ¹⁶⁴. Vor den Untersuchungen an der Perkolationsschwelle und einem Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren musste zuerst der photomechanische Effekt geprüft werden. Zu diesem Zweck wurde das Silikonelastomer-Kit im Verhältnis 10:1 von Monomer zum Aushärter zusammen mit 19 Gew.-% Azobenzol gemischt und auf ein Glassubstrat getropft. Damit sollten relativ große Filmdicken im Mikrometerbereich im Vergleich zur Schleuderbeschichtung hergestellt werden. Das war begründet mit dem Wunsch die photomechanischen Änderungen mit einem 2D-Profil mittels eines Profilometers abzubilden und in seinem Messbereich zu bleiben. Die Quervernetzung fand anschließend bei 100 °C für eine Stunde auf einer Heizplatte statt. In

der Abbildung 4-22 ist das zugehörige photomechanische Verhalten unter UV-Beleuchtung und der zeitlich danach durchgeführten VIS-Beleuchtung eines etwa 11 μm dicken Films zu sehen. Man erkennt eine stark lokalisierte und auf ungefähr 10 - 20 μm eingeschränkte Änderung der Schichtdicke, die zirka 1,4 % der Filmdicke beträgt. Die Messung wurde mit einem Profilometer bei einer konstanten Kraft von 30 μN durchgeführt. Der Grund für die Begrenzung ist in Abbildung 4-22 rechts zu erkennen. Die Azobenzole zeigen eine klare Phasenseparation im PDMS-Film und haben sich in 10 - 20 μm große Mizellen angeordnet. Dies entspricht auch der Größenordnung der im linken Teil der Abbildung gefundenen lokalisierten Effekte. Aus diesem Grund wurde der Ansatz mit der PDMS-Matrix für weitere Untersuchungen verworfen. Wichtig war aber die gewonnene Bestätigung der photomechanischen Aktivität in einer weichen Polymermatrix.

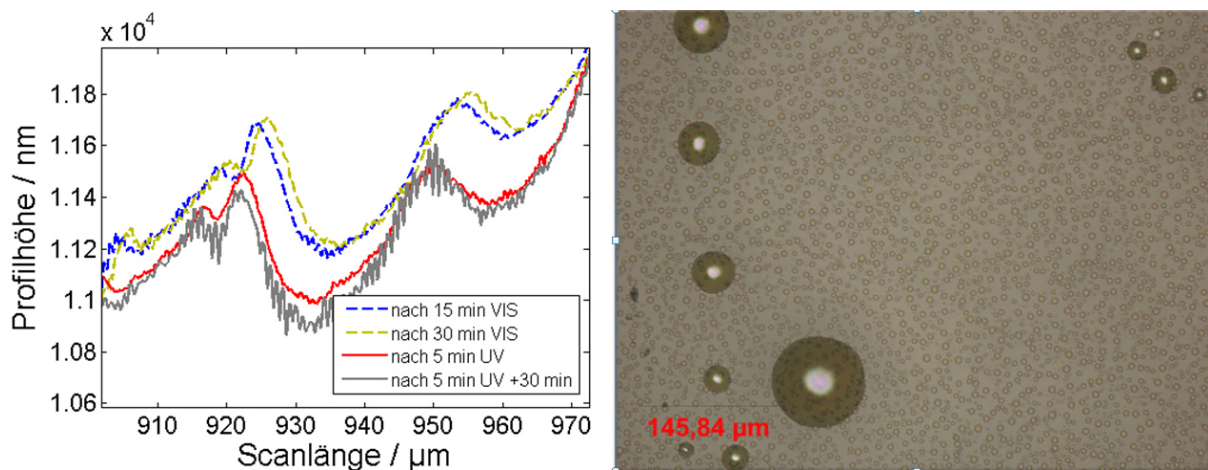


Abbildung 4-22: Photomechanisches Verhalten der PDMS-Azobenzolkomposite unter UV und VIS Beleuchtung (links). Mikroskopaufnahme der hergestellten PDMS-Azobenzol-Komposite (rechts). Zu erkennen ist die starke Phasenseparation nach dem Quervernetzen. Orange Punkte stellen dabei Azobenzolmizellen dar.

Für die Herstellung der Komposite an der Perkolationschwelle musste also die Polymermatrix drei wichtige Kriterien erfüllen. Sie musste in gängigen organischen Lösungsmitteln für die Dispersion der Kohlenstoffnanoröhren lösbar sein, gute Mischbarkeit mit dem Azobenzolderivat zeigen und ein Elastizitätsmodul unter dem von PMMA (1,8 GPa) und Polystyrol (3 GPa) besitzen^{165,166}. Die Wahl fiel auf Polycaprolacton, ein Thermoplast, das ein Elastizitätsmodul von 300 bis 500 MPa besitzt^{167,168}. Auch hier wurde zuerst das photomechanische Verhalten ohne die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Dazu ist das Polymer analog zum Vorgehen im Abschnitt 3.1.6 bei einem Ansatz von 50 mg/ml in N,N-

Dimethylformamid gelöst worden. Der Ansatz musste allerdings für die vollständige Auflösung auf 50 °C geheizt werden, da das Abkühlen der Lösung zu einer langsamen Agglomeration der Polymerketten führte und sich darin äußerte, dass der Ansatz milchig wurde. Deswegen musste mit einer kontinuierlichen Arbeitsweise das Abkühlen der Lösung vermieden werden. Anschließend folgte eine Mischung mit 20 Gew.-% Azobenzol und dem Auftropfen des Ansatzes auf ein Glassubstrat. Nach dem Trocknen wurde die gewonnene Probe mit einem Profilometer unter UV/VIS Beleuchtung untersucht. Die mittlere Schichtdicke betrug dabei $19.42 \pm 0.176 \mu\text{m}$. Das Resultat ist in der Abbildung 4-23 abgebildet. Die Beleuchtung fand in Intervallen von 5 Minuten mit unpolarisiertem Licht statt und resultierte in einer mittleren Änderung der Filmhöhe von $167 \pm 35 \text{ nm}$. Dieser Wert entspricht einer Modulation von 0,85%, was niedriger im Vergleich zum PDMS-System ausfällt. Dies kann einerseits mit höherem Elastizitätsmodul der Polymermatrix erklärt werden. Auf der anderen Seite sind die Chromophore in der PDMS-Matrix in Mizellen lokal angereichert gewesen, was entsprechend zu höheren Änderungen führt. Wie in der Abbildung 4-22 findet eine Reduktion der Filmdicke nach der UV-Beleuchtung statt. Dies kann nur damit erklärt werden, dass die Verkürzung des Abstandes der beiden Para-Positionen des Azobenzols im *Cis*-Zustand auf die Matrix übertragen wird. Bemerkenswert ist auch, dass die Position aller Profilvermerkmale in der x-Position fixiert zu sein scheint und das sich nur die Höhe verändert. Die gefundene Variation ist somit ein reversibler und ein nichtlokalisierter Effekt, der in der reinen Polycaprolacton-Matrix abwesend ist.

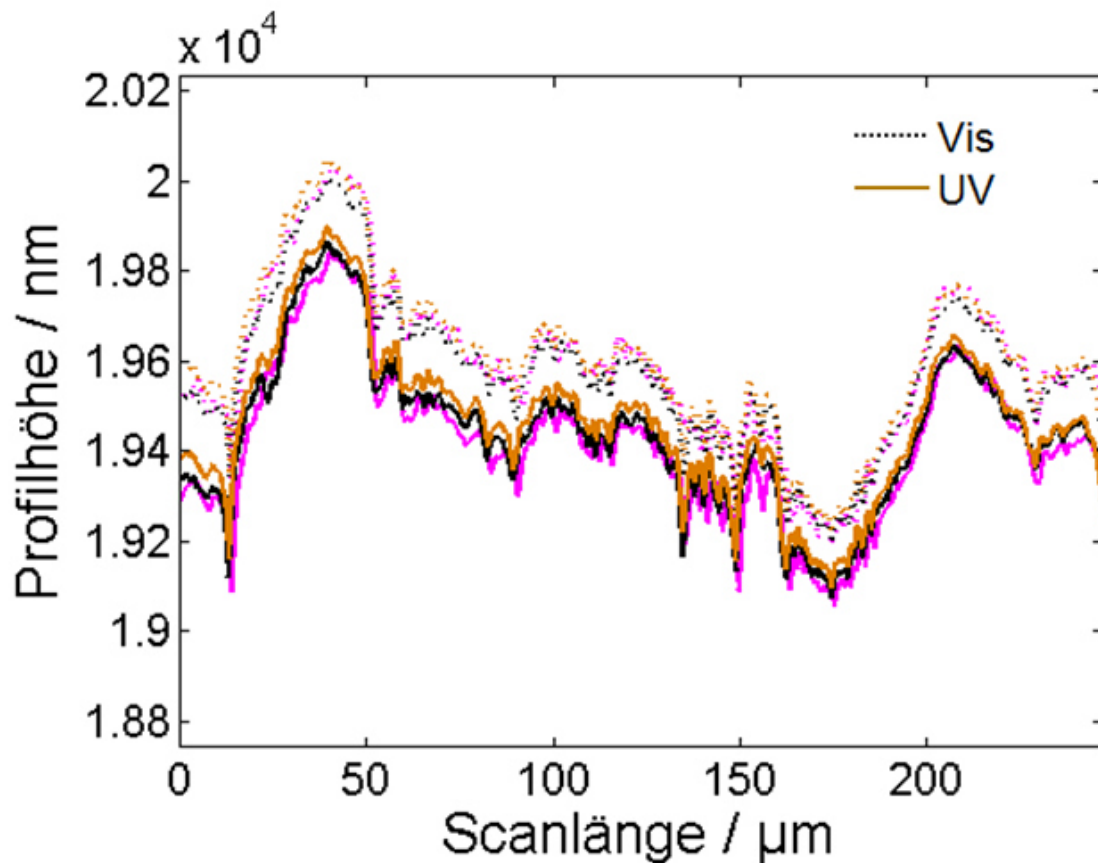


Abbildung 4-23: Azobenzol/Polycaprolacton-Komposit unter periodischer UV/VIS-Beleuchtung gemessen mit einem Profilometer. Die gestrichelten Linien entsprechen dabei Profilen nach VIS-Intervallen und die durchgezogenen Linien nach der UV-Beleuchtung.

Nach der erfolgreichen Vergewisserung, dass das photomechanische Verhalten funktioniert, konnten im nächsten Schritt Komposite mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden. Die Zusammensetzung der hergestellten Ansätze ist im Abschnitt 7.3 zu finden. Die Probenpräparation erfolgte dabei gemäß Abschnitt 3.1.6. Da DMF ein schlechtes Lösungsmittel für Polycaprolacton ist, musste die Lösung kontinuierlich über 50 °C gehalten und nach der Dispersion ohne Unterbrechungen prozessiert werden.

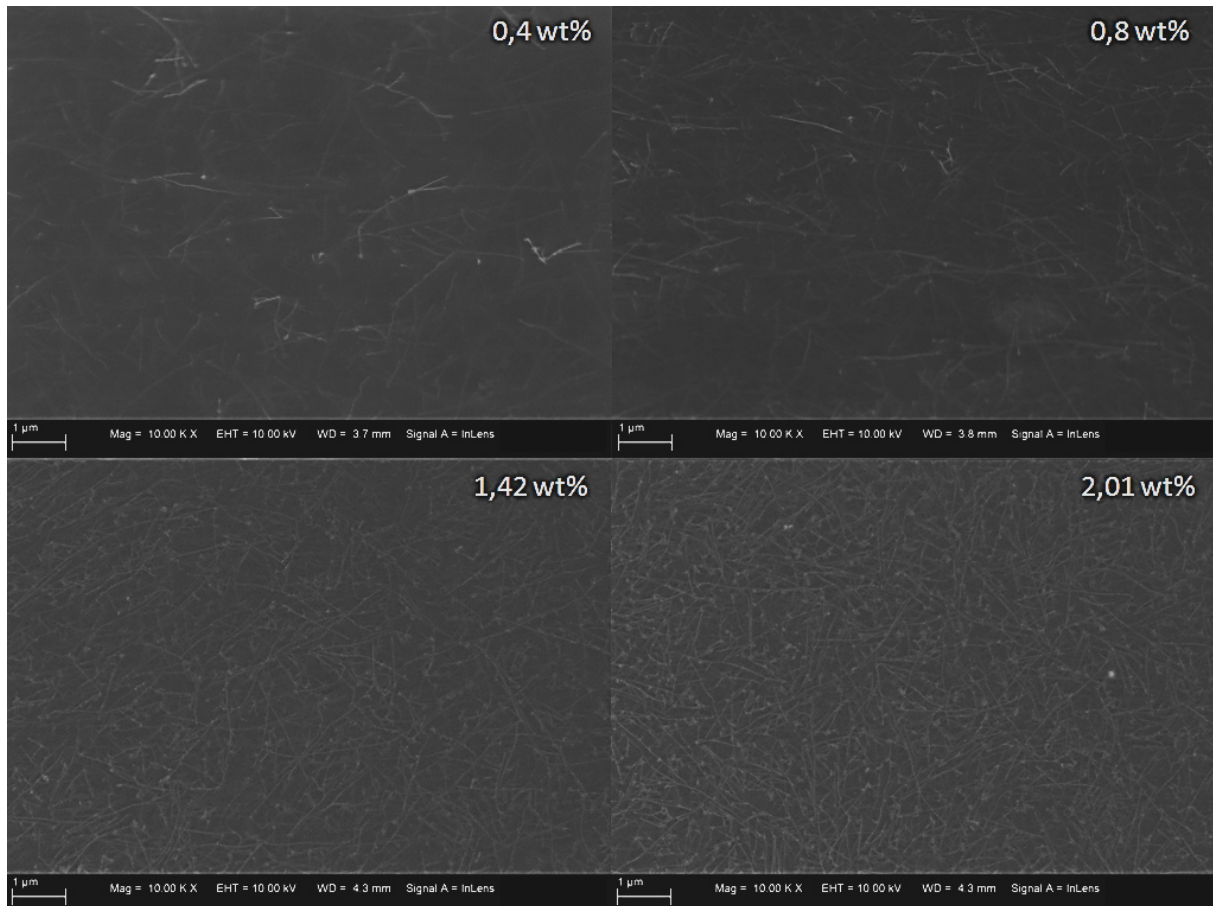


Abbildung 4-24: Eine Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop von oben auf ein Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposit bei vier unterschiedlichen SWCNT-Konzentrationen.

In Abbildung 4-24 ist eine Ansicht eines Komposits mit Polycaprolacton-Matrix von oben gezeigt, wobei man eine Dichtezunahme der SWCNT's im Polymerfilm beobachten kann. Niedrigere Füllerkonzentrationen konnten leider wegen geringer Leitfähigkeit des Komposits und starker Aufladungseffekte generell nicht mit einem Rasterelektronenmikroskop dokumentiert werden.

In Abbildung 4-25 ist das Perkolationsverhalten der Komposite in Abhängigkeit von der Konzentration der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren dargestellt, wobei ein klarer Übergang vom leitfähigen in den nicht leitfähigen Bereich zu erkennen ist. Schwarze Symbole entsprechen dabei nicht leitfähigen Proben, die außerhalb des Messbereiches unseres experimentellen Aufbaus lagen, während blau leitfähige Proben symbolisiert. Die blaue durchgezogene Linie stellt einen Fit gemäß der Funktion $\sigma \sim (p-p_c)^t$ nach ^{34,99} dar. Die Perkolationschwelle ergab einen Wert von $p_c = 1,06$, während der charakteristische Exponent bei $t = 2,52$ liegt. Dies sind sinnvolle Werte für diese Komposite ³⁴.

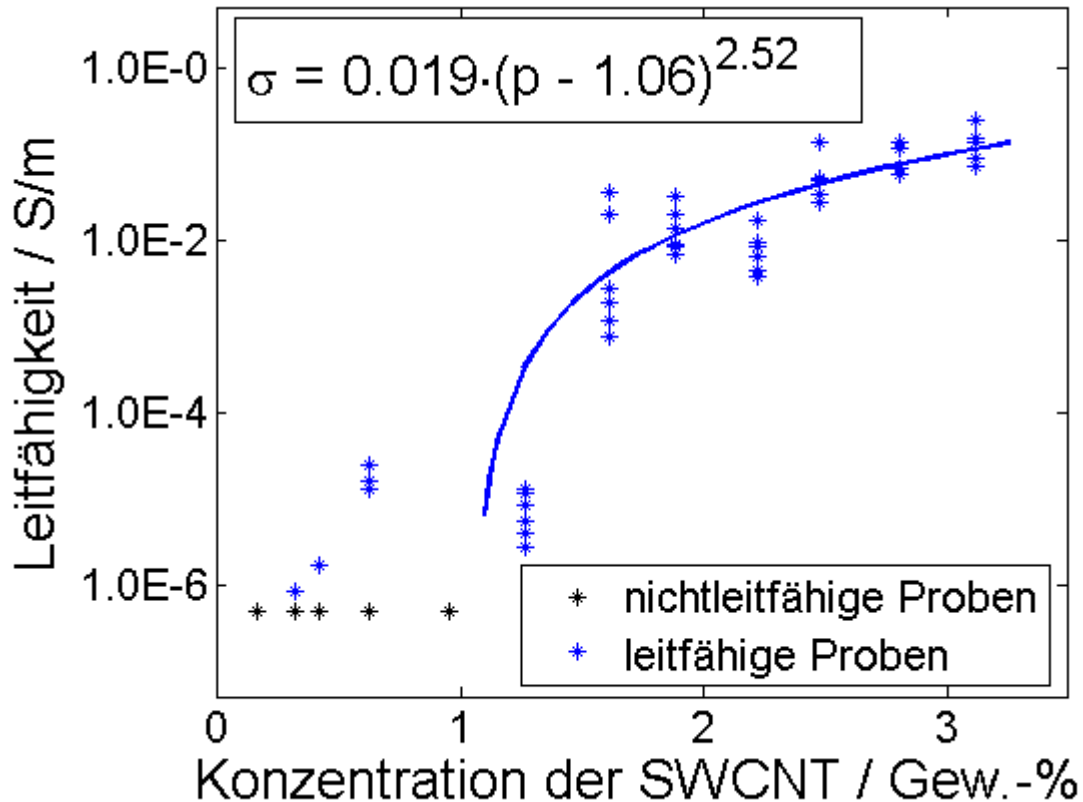


Abbildung 4-25: Perkolationskurve der PCL/Azobenzol/SWCNT-Komposite.

Alle Leitfähigen Proben zeigten ein stark nicht lineares Verhalten im zur Verfügung stehenden Spannungsbereich. Die Charakterisierung des vorherrschenden Leitfähigkeitsmechanismus wurde anhand von $I(V)$ Messungen durchgeführt. Der Pool-Frenkel-Mechanismus zeigte sich dabei für Proben mit einer Konzentration von weniger als 1,5 Gew.-% einwandiger Kohlenstoffnanoröhren als dominierend, was große Ähnlichkeit zu den Polystyrol- und PMMA-Kompositen zeigt. Pool-Frenkel-Leitfähigkeit ist durch einen linearen Zusammenhang bei einer Auftragung von $\ln(J/V)$ gegen $V^{1/2}$, wie in Abbildung 4-26 zu sehen ist, gekennzeichnet. Hier steht J für die Stromdichte und V für die elektrische Spannung. Für leitfähigere Proben mit höherem Gehalt an SWCNT's wandelt sich diese Situation. Dies ist in der Abbildung 4-27 dargestellt. Bei doppelt logarithmischer Auftragung ist die Space-Charge-Limited Leitfähigkeit der wahrscheinlichste Mechanismus. Dieser ist durch eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte von der Spannung gekennzeichnet:

$$J \propto \alpha \cdot V^m \quad (4-1)$$

Hier steht J für die Stromdichte, α für eine Konstante, V für die elektrische Spannung und m für den charakteristischen Exponenten.

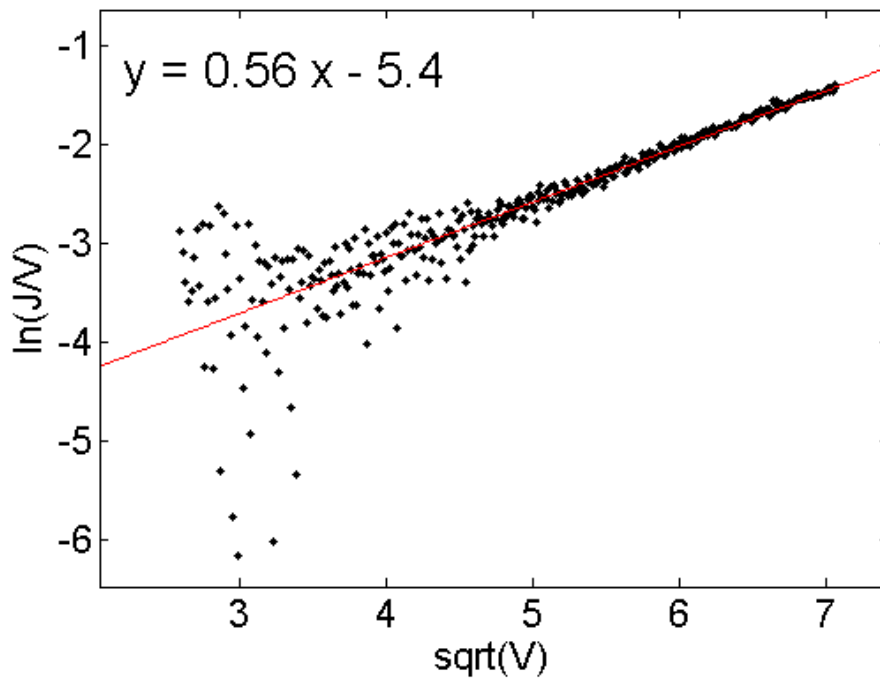


Abbildung 4-26: Pool-Frenkel Abhängigkeit der PCL/Azobenzol/SWCNT Proben mit einer Konzentration von weniger als 1,5 Gew.-% einwandiger Kohlenstoffnanoröhren. Die Fitfunktion ist in der Abbildung links oben gezeigt.

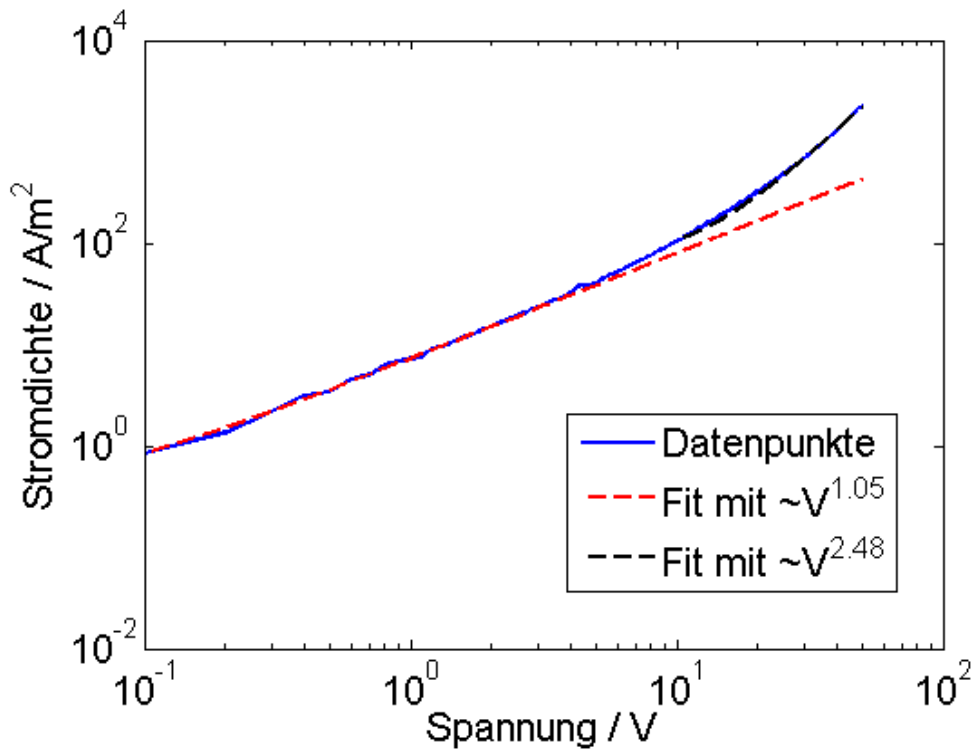


Abbildung 4-27: Typisches Verhalten der Stromdichte von Proben mit einem Anteil von mehr als 1,5 Gew.-% einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.

Der charakteristische Exponent ergibt sich bei doppelt logarithmischer Auftragung der Stromdichte gegen die Spannung direkt aus der Steigung. Im Allgemeinen zeigte sich bei kleinen Spannungen zuerst ein Ohmsches Verhalten solange das Komposit genügend freie Ladungsträger für die Leitfähigkeit zur Verfügung stellen konnte. Der Exponent in diesem Bereich hat einen Wert von $m = 1,05$, was eindeutig einer Ohmschen Abhängigkeit entspricht. Im Bereich zwischen 3 bis 6 Volt ändert sich dieses Verhalten und der charakteristische Exponent erhöht sich auf einen Wert von 2,48. Dies geschieht, wenn zum Beispiel aufgrund geringer Ladungsträgerbeweglichkeit nicht mehr genügend Ladungsträger zur Verfügung stehen, um die Ladungsdifferenz zwischen den Elektroden auszugleichen. Der Strom wird dann von Ladungsträgern dominiert, die von den Elektroden in das Komposit injiziert werden. Da die Ladungsträgerbeweglichkeit im Komposit geringer ausfällt als im Metall, sammeln sich die Ladungsträger an der Metall-Komposit-Grenzfläche und führen zur Bildung einer Raumladungszone, die für die exponentielle Abhängigkeit verantwortlich ist. Der exakte Charakter der Space-Charge-Limited Leitfähigkeit hängt dabei stark von der Art der beteiligten Haftstellen (Traps), ihrer Verteilung und ihrer Position relativ zum Fermi-niveau ab. Eine Aussage dazu ist für die hier vorgestellten Komposite schwer zu treffen. Für flache Haftstellenniveaus (shallow traps) wird allerdings ein Exponent von $m = 2$ erwartet (Mott-Gurney-Gesetz), während höhere Werte generell für gefüllte Haftstellenniveaus und feldabhängige Ladungsträgerbeweglichkeit erhalten werden^{110,112,169–171}.

4.4.3.2 Elektro-optisches Verhalten der PDMS, PCL-Komposite

Bevor wir zum typischen elektro-optischen Verhalten der Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposite kommen, muss hier erwähnt werden, dass zwei der leitfähigen Proben aus der Abbildung 4-25 mit der geringsten Konzentration der SWCNT's überhaupt kein Schaltverhalten zeigten. Die charakteristische Modulation der anderen Proben unter periodischer Lichteinwirkung ist in der Abbildung 4-28 und der Abbildung 4-29 dargestellt. Auch hier betragen die zeitlichen Intervalle jeweils 100 s, wie für die anderen SWCNT-Komposite. Wie unschwer zu erkennen ist, konnte das Schaltverhalten in zwei Arten unterschieden werden. In der rechten, oberen Ecke der Perkolationskurve fand man eine Stromreduktion mit einer UV-Beleuchtung bei 370 nm und eine Erhöhung bei 475 nm. Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 4-28 gezeigt. Die Schaltamplituden erreichten dabei Größenordnungen von 12 bis 13 %. In Richtung geringerer Konzentrationen der einwandigen

Kohlenstoffnanoröhren bei ungefähr 2,2 Gew.-% änderte sich dieses Verhalten. Man fand zum Teil eine umgekehrte Schaltrichtung zur Abbildung 4-28 unter Proben eines Ansatzes. Das bedeutet eine Erhöhung des elektrischen Stromes bei UV- und eine Reduktion bei VIS-Beleuchtung, wobei die Schaltamplitude allgemein geringer wurde. Dieses Verhalten fand man sowohl unter Proben eines als auch unterschiedlicher Ansätze, was etwaige Präparationsfehler ausschließt. Geht man weiter in Richtung geringerer SWCNT Konzentrationen, also in die linke, untere Ecke der Perkulationskurve in Abbildung 4-25, so findet man nur noch umgekehrte Schaltrichtung zu dem in Abbildung 4-28 gezeigtem Verhalten. Dieses ist in Abbildung 4-29 dargestellt. Die Schaltamplituden erreichten dabei Größenordnungen von 15 bis 25 %. Wenn man sich die zugehörigen relativen Schaltamplituden aller Ansätze in Abbildung 4-30 anschaut, wird dieses Verhalten verständlicher. Hier ist der absolute Wert der relativen Schaltamplitude gegen die Konzentration der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren aufgetragen. Der Einfachheit halber wurde der absolute Wert gewählt, da sonst in der Übergangregion sowohl negative als auch positive Werte aufgetragen werden müssten. Offensichtlich sinkt die relative Schaltamplitude in Richtung der Perkulationsgrenze, während sie danach wieder ansteigt. Weil die beiden gefundenen Schaltrichtungen zueinander entgegengesetzt sind, sollte ein Übergang zwischen hier offensichtlich zwei wirkenden Mechanismen genau zu dem gefundenen Verhalten in Abbildung 4-30 führen.

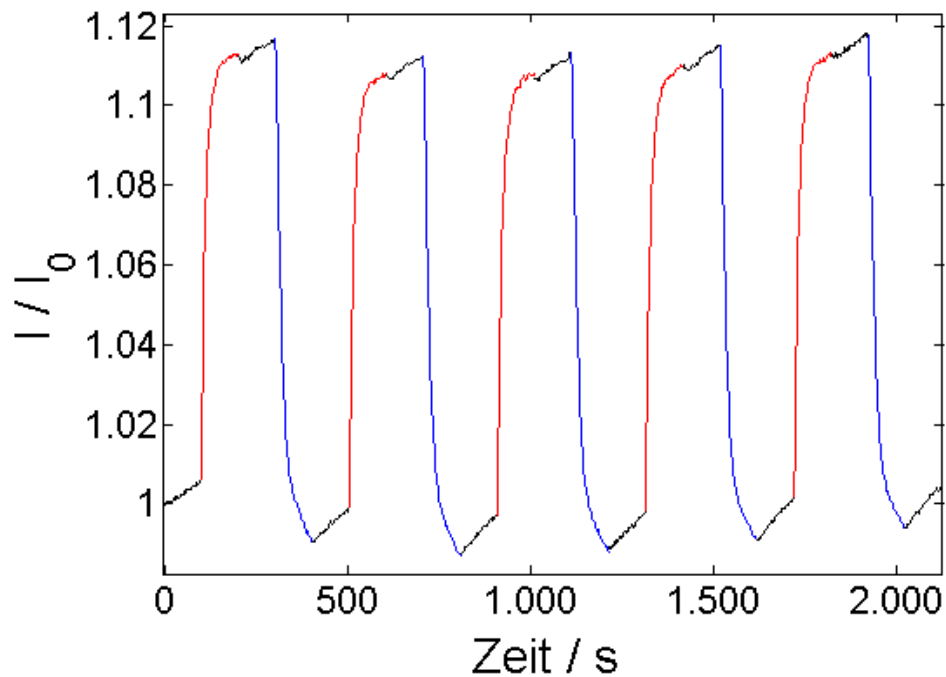


Abbildung 4-28: Typisches elektro-optisches Verhalten der Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposite unter UV/VIS-Beleuchtung rechts oben in der Perkolationskurve (siehe Abbildung 4-25). Hier ist eine Probe mit 2,8 Gew.-% SWCNT's dargestellt. Rot symbolisiert Beleuchtungszeiten mit 475 nm, blau Zeiten mit 370 nm, während schwarz für Zeiten ohne Beleuchtung steht. $I_0=4.15 \cdot 10^{-7}$ A.

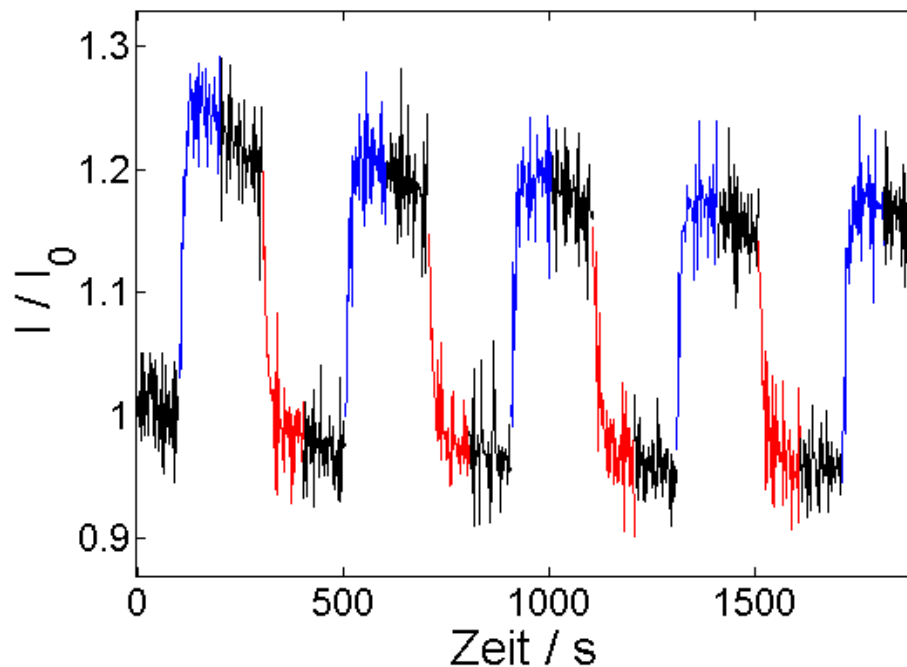


Abbildung 4-29: Typisches elektro-optisches Verhalten der Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT-Komposite unter UV/VIS-Beleuchtung links unten in der Perkolationskurve (siehe Abbildung 4-25). Hier ist eine Probe mit 1,3 Gew.-% SWCNT's dargestellt. Rot symbolisiert Beleuchtungszeiten mit 475 nm, blau Zeiten mit 370 nm, während schwarz für Zeiten ohne Beleuchtung steht. $I_0=2.96 \cdot 10^{-10}$ A.

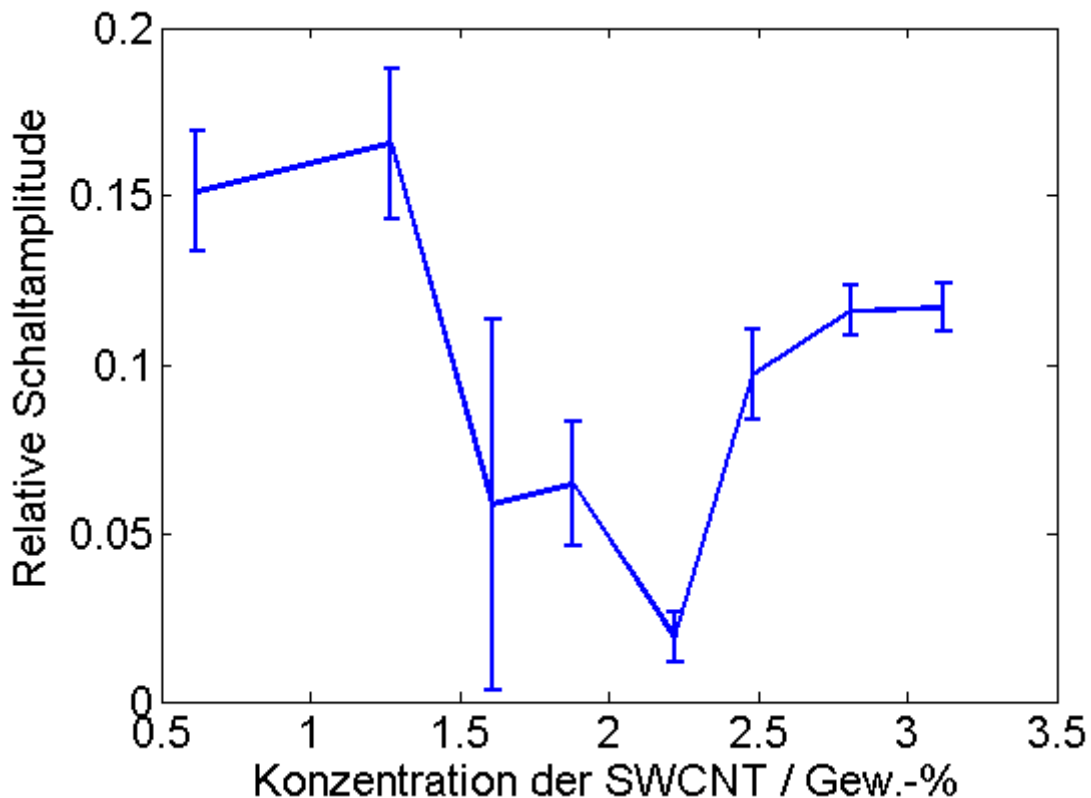


Abbildung 4-30: Relative Schaltamplitude in Abhängigkeit von der Konzentration der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Fehlerbalken beziehen sich auf die Standardabweichung aller Proben eines Ansatzes.

Wenn man die Umkehr der Schaltrichtung außen vor lässt, dann zeigen die Polycaprolacton-Komposite im Prinzip eine große Ähnlichkeit zum Verhalten von Polystyrol- oder Polymethylmethacrylat-Komposite aus Abschnitt 4.4.2. Die Effekte von Driften waren präsent, fielen in PCL-Matrizen allerdings im Allgemeinen geringer aus, insbesondere bei den drei leitfähigsten Ansätzen. Übereinstimmend waren auch die Größenordnung der gefundenen Effekte, die Verteilung der SWCNT's oder die Pool-Frenkel-Leitfähigkeit. In diesem Zusammenhang würde man auch eine Analogie im Schaltverhalten erwarten. Da die einzige Änderung eine Polymermatrix war, die photomechanische Aktivität in der Dimension von 1 % zeigte, könnte die Umkehr der Schaltrichtung an der Perkolationschwelle darin begründet sein. Um den photomechanischen Effekt in den SWCNT-Kompositen zu überprüfen, wurden drei ausgesuchte Proben mittels Ellipsometrie untersucht. Dabei wurden die photomechanischen Eigenschaften einer Probe vor der Perkolationschwelle mit 0,32 Gew.-%, einer in der Übergangsregion mit 1,3 Gew.-% und einer über der Perkolationschwelle mit 3,2 Gew.-%

SWCNT's begutachtet. Wie in der Abbildung 4-31 dargestellt, konnte für alle untersuchten Proben eine relative Änderung von 0,3 - 0,35 % gefunden werden. Solches Verhalten war in reiner PCL-Matrix nicht vorhanden, was thermische Effekte ausschließt. Die Reduktion von 0,8 % auf 0,3 bis 0,35 % im Vergleich zu Polycaprolacton/Azobenzol-Kompositen kann im Prinzip durch die höhere Steifigkeit der Matrix durch die Anwesenheit der SWCNT's erklärt werden ¹⁷². Interessanterweise scheint die Erhöhung der SWCNT-Konzentration kaum einen Effekt auf die Photomechanik des Komposits zu haben. Eine mögliche Erklärung dafür wäre eine Plateaubildung der mechanischen Eigenschaften im untersuchten Bereich, wie die Untersuchungen an PMMA/SWCNT-Kompositen zeigten ¹⁷³. Der Rückgang der Filmdicke unter UV-Beleuchtung stimmt wieder mit dem Verhalten des in Abbildung 4-23 gezeigten PCL/Azobenzol-Komposits überein. Eine Expansion der Kompositmatrix unter VIS-Beleuchtung einhergehend mit einer Vergrößerung des Abstandes leitfähiger Partikel untereinander würde die Reduktion der Leitfähigkeit in Abbildung 4-29, also der Proben unten links in der Perkolationskurve, gut erklären. Eine mögliche Erklärung der Änderung der Schaltrichtung entlang der Perkolationskurve wäre: Bei hohen Konzentrationen von Kohlenstoffnanoröhren scheint der Wirkmechanismus vergleichbar zu den PS- oder PMMA-Kompositen zu sein. Wenn der Gehalt der SWCNT's verringert wird, sinkt die elektrische Vernetzung des Netzwerks, während der photomechanische Effekt nahezu konstant bleibt. Wenn die Anzahl paralleler Leitungspfade weiter reduziert wird, scheinen photomechanische Effekte an der Perkolationsgrenze einen starken Einfluss auf den Ladungstransfer zwischen den leitfähigen Partikeln zu nehmen. Dies führt zu einer Reduktion der Schaltamplitude und im weiteren Verlauf zu ihrer Umkehr.

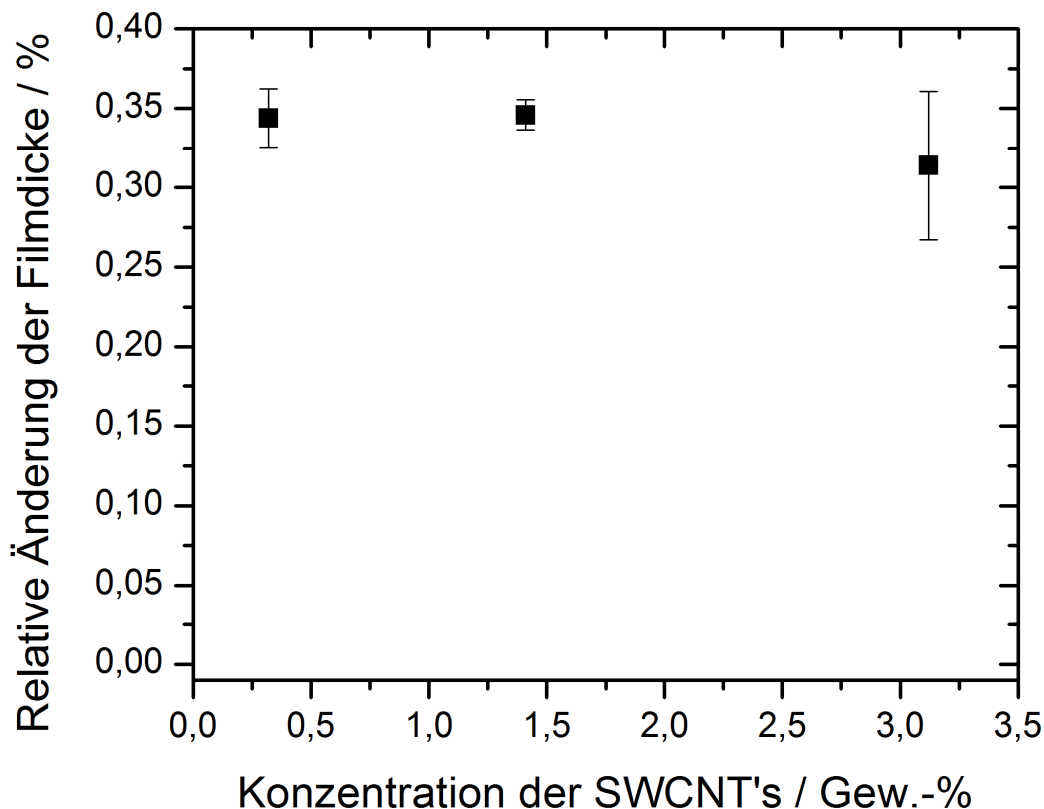


Abbildung 4-31: Relative Änderung der Schichtdicke der Komposite unter periodischer UV/Vis-Beleuchtung in Abhängigkeit von der Konzentration der SWCNT's. Die Reduktion der Filmhöhe fand analog zum Verhalten in Abbildung 4-23 unter UV Beleuchtung statt.

4.4.3.3 Zusammenfassung der PDMS, PCL-Komposite

Um photomechanische Effekte der Komposite zu untersuchen wurde im weiteren Verlauf auf Polymermatrizen mit geringeren Elastizitätsmodulen als PMMA und Polystyrol umgestiegen. Dies wurde mit nur begrenzter Kraft der Moleküle, die sie auf ihre Umgebung übertragen können, motiviert. Die Untersuchung von PDMS-Kompositen stützte diese Überlegungen, wobei leider nur lokale photomechanische Effekte von bis zu 1,4 % erreicht wurden. Dabei schrumpfte die Filmdicke nach der UV-Beleuchtung und expandierte wieder nach der entsprechenden VIS-Beleuchtung. Die Lokalisierung der photomechanischen Effekte konnte mit einer Phasenseparation der Moleküle nach der Vernetzung des Polymers erklärt werden. Daher wurden keine weiteren Experimente mit Polydimethylsiloxan unternommen.

Weitere Untersuchungen wurden mit Polycaprolacton als Matrix durchgeführt. Die Polycaprolactonmatrix wurde für die Experimente an der Perkolationsschwelle ausgesucht,

weil sie wichtige Eigenschaften vereinte. Diese wären die Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln, die für die Dispersion der Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt werden, gute Mischbarkeit mit dem Azobenzolderivat ohne Phasenseparation und ein Elastizitätsmodul von 300 bis 500 MPa. Die Messungen an Polycaprolacton/Azobenzol-Kompositen konnten auch hier photomechanische Effekte bestätigen. Dabei schrumpfte die Filmdicke, wie bei den PDMS-Kompositen, nach der UV-Beleuchtung und expandierte wieder nach der entsprechenden VIS-Beleuchtung. Die Änderung der Schichtdicke nahm einen Wert von 0,8 % an. Die Reduktion des photomechanischen Effektes in der PCL-Matrix kann mit höherem Elastizitätsmodul des Polymers und der lokalen Anreicherung der Chromophore im PDMS-System erklärt werden.

Für die Präparation der entsprechenden Komposite mit Kohlenstoffnanoröhren wurde wieder mit 20 Gew.-% Azobenzol und 0,1 - 3,2 Gew.-% Kohlenstoffnanoröhren gearbeitet. Entstanden sind Komposite mit einer Perkolationsschwelle bei 1,06 Gew.-% SWCNT's und einem charakteristischem Exponenten von 2,52.

Die Untersuchung des Leitfähigkeitsmechanismus zeigte wie bereits in Abschnitt 4.4.2 den Pool-Frenkel-Mechanismus für Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle und darunter als dominierend an. Über 1,5 Gew.-% SWCNT's zeigten die Komposite jedoch ein Ohmsches Verhalten bis zu Spannungen von 3 V bis 6 V an, während darüber ein SCLC-Regime hervortrat.

Das elektro-optische Verhalten der Polycaprolacton-Komposite konnte in zwei Arten unterschieden werden. Bei hohen Konzentrationen der Kohlenstoffnanoröhren, also über der Perkolationsschwelle fand eine Reduktion der Leitfähigkeit unter UV-Beleuchtung und eine Erhöhung unter VIS-Beleuchtung statt. Dieses Verhalten ist dem in Abschnitt 4.4.2 gleich zu sehen, wobei hier relative Schaltamplituden von 12 bis 13 % erreicht wurden. Bei niedrigen Konzentrationen der Kohlenstoffnanoröhren fand ein gegensätzliches Verhalten dazu statt. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit unter UV-Beleuchtung und eine Reduktion unter VIS-Beleuchtung mit Schaltamplituden zwischen 15 bis 25 % war charakteristisch. Von der Perkolationsschwelle bis etwa 2,2 % war ein Übergangsbereich zwischen den beiden Mechanismen zu finden, der sich durch besonders niedrige Schaltamplituden bemerkbar machte. Auch hier waren, wie bei anderen in dieser Arbeit vorgestellten Kompositsystemen, Driften unter UV-Beleuchtung zu finden, wobei diese zum Teil deutlich niedriger ausfielen.

Der Wechsel in der Schaltrichtung an der Perkolationsgrenze wurde durch den photomechanischen Effekt in der Polymermatrix begründet. Dieser wurde in PCL/Azobenzol/SWCNT-Kompositen mittels Ellipsometrie untersucht. Dazu wurde eine Probe unter, eine an und eine andere über der Perkolationsschwelle ausgesucht. Die photomechanischen Effekte konnten mit ca. 0,3 bis 0,35 % bestimmt werden. Dabei wurde kein wesentlicher Einfluss durch die wechselnde Kohlenstoffnanoröhrenkonzentration gefunden. Die Reduktion des Effektes im Vergleich zu reinen PCL/Azobenzol-Kompositen wurde durch die erhöhte Festigkeit des Films wegen der Anwesenheit einwandiger Kohlenstoffnanoröhren begründet.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photoschaltbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Polymerkompositen untersucht. Vorherige Untersuchungen von Pakula et al. und Harms et al. haben gezeigt, dass kleine, lichtgesteuerte Leitfähigkeitsänderungen in Metall/Polymer/Azobenzol-Kompositen auf geometrische Umorientierung der schaltbaren Moleküle zurückzuführen sind^{65,74}. Besonderes Interesse galt deswegen Kompositen an der Perkolationsschwelle, die drastische Leitfähigkeitsänderungen beim Isolator/Leiter-Übergang erfahren. Vor diesem Hintergrund war zunächst zu klären, welche anderen Schaltmechanismen an der Perkulationsgrenze wirken, um im nächsten Schritt die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix anzupassen und gezielt den geometrischen Effekt zu stärken.

Die Wahl der leitfähigen Partikel fiel auf Kohlenstoffnanoröhren. Diese eigneten sich besonders wegen ihres hohen Aspektverhältnisses. Dadurch sollten Komposite mit einer niedrigen Perkolationsschwelle eingesetzt und optisch transparent hergestellt werden. Die optische Transparenz war insbesondere im sichtbaren Bereich bei den Absorptionsmaxima der Azobenzole gewünscht, um ein effizientes und schnelles Schaltverhalten zu ermöglichen.

Das eingesetzte Azobenzolderivat (4-hexyl-phenyl-[4-(propyl-butoxy)-phenyl]-diazon) wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 677 von Kooperationspartnern hergestellt. Die Wahl des Azobenzols war mit guter photochemischer Stabilität, geringer Neigung zur Kristallisation und großer molekularer Umorientierung bei der Isomerisierung begründet. Die thermische Stabilität des *cis*-Zustandes hatte eine Halbwertszeit von 465 Minuten und war somit für die angedachten Untersuchungen ausreichend stabil.

Die ersten Untersuchungen basierten auf MWCNT's als leitfähiger Füllstoff. Die geringe Reproduzierbarkeit der Proben stellte dabei ein großes Problem für die Experimente dar. Dies lag vor allem an der starken Verknäuelung und einer schlechten Dispergierbarkeit der CNT's, sodass keine Komposite an der Perkolationsschwelle untersucht werden konnten, sondern immer agglomerierte MWCNT's die Elektroden überbrückten. Die für elektrooptische Messungen gewonnenen Proben mit MWCNT's, Azobenzolen und PMMA/PS zeichneten sich durch Ohmsches Verhalten aus, was auf ein bereits perkoliertes Netzwerk hindeutete. In solchen Systemen stellen die Tunnelkontakte zwischen den Röhren keine Einschränkung mehr dar.

Das Schalten der elektrischen Leitfähigkeit gelang bis zu typischen Schaltamplituden von 2 % im Mikroamperebereich und zeigte sich vollständig reversibel mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit nach UV-Beleuchtung sowie einer Senkung nach der VIS-Beleuchtung. Die Proben wiesen eine konstante relative Schaltamplitude auf, die keine Abhängigkeit von elektrischer Spannung zeigte. Wegen der geringen Reproduzierbarkeit der Proben konnte allerdings keine abschließende Aussage zu Schaltmechanismen gemacht werden. Eine mögliche Erklärung könnte der von Simmons et al. berichtete Effekt der elektrischen Dipoländerung zwischen den beiden Azobenzolisomeren und eine Modifikation der elektrostatischen Umgebung der Kohlenstoffröhren sein.

Längere Messungen bei MWCNT-Kompositen offenbarten Driften im Strom, die zum einen auf Desorption von Sauerstoff von der Röhrenoberfläche unter UV-Beleuchtung und zum anderen auf unterschiedliche durch die Probe geleiteten Ströme und mögliche Modifizierung der Mikrostruktur zurückzuführen waren.

Um den bei MWCNT's gefundenen Problemen zu begegnen, wurde für folgende Experimente eine Optimierung an der Probengeometrie, der Probenpräparation und der Probenkontaktierung unternommen, damit die Untersuchungen an der Perkolationschwelle durchgeführt werden konnten.

Der Wechsel zu SWCNT's und gemachte Verbesserungen der Präparationstechnik führten zu einer deutlich verbesserten Dispersion. Dabei konnten Komposite aus PS/PMMA, Azobenzol (20 Gew.-%) und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (0,1 - 2 Gew.-%) mit einer Perkolationsgrenze bei 0,4 Gew.-% hergestellt werden. Typische Filmdicken betragen 400 nm und charakteristische Leitfähigkeiten bewegten sich zwischen 10^{-5} und 1 S/m, wobei bei Polystyrol-Kompositen allgemein um zwei Größenordnungen höhere Spitzenleitfähigkeiten erreicht wurden als bei Polymethylmethacrylat-Kompositen.

Die Charakterisierung des Leitfähigkeitsmechanismus der SWCNT-Komposite zeigte im Allgemeinen ein nicht-lineares $I(V)$ und ein sehr komplexes Temperaturverhalten, welches mit mindestens drei gefundenen Mechanismen im Zusammenhang steht. Unter Normalbedingungen stellte sich der Pool-Frenkel-Mechanismus als dominierend heraus. Hier erfolgt die Leitfähigkeit zwischen den Röhren über eine thermische Anregung aus Haftstellenniveaus in das Leitungsband des Polymers. Die Coulombbarriere der Haftstellen wird da-

bei durch die angelegte Feldstärke verringert. Bei Temperaturen unter 200 K überwog das Variable-Range-Hopping, wobei teilweise auch Space-Charge-Limited-Conduction gefunden wurde.

Das elektro-optische Verhalten der SWCNT-Komposite zeigte eine sinkende Leitfähigkeit bei UV-Beleuchtung und eine steigende bei VIS-Beleuchtung, was in der Schaltrichtung entgegengesetzt zu dem bei MWCNT-Kompositen gefundenem Verhalten ist. Drifterscheinungen unter Beleuchtung mit UV-Licht, die auf Desorption von Sauerstoff von der Röhrenoberfläche zurückzuführen sind, waren auch bei SWCNT-Kompositen präsent und machen einen zukünftigen Einsatz von Kohlenstoffmaterialien in solchen Kompositensystemen ohne entsprechende Schutzmaßnahmen zu einer Herausforderung.

Die erreichten Schaltamplituden fielen bei PMMA-Kompositen im Vergleich zur Polystyrol-Matrix um einen Faktor 5 bis 6 höher aus, wobei in beiden Systemen eine Erhöhung der Schaltamplitude in Richtung der Perkolationschwelle gefunden wurde. Dies wurde mit der natürlichen Reduktion der parallelen Leitungspfade erklärt. Diese helfen die nach der Isomerisierung des Azobenzols unvorteilhaft gewordenen Strompfade zu umgehen, was bei geringerer elektrischer Vernetzung das erreichbare An/Aus-Verhältnis erhöht.

Im Gegensatz zu MWCNT-Kompositen zeigte die Schaltamplitude bei Proben mit SWCNT's eine deutliche Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke. Dabei fand eine Erhöhung der Schaltamplitude zu niedrigen Feldstärken bis etwa 50 % statt. Komposite aus PS/PMMA, Azobenzol und SWCNT's zeigten hohe Stabilität bei periodischer Anwendung unterschiedlicher, elektrischer Feldstärken, solange sie unter einer Stromdichte von $0,5 \text{ A/cm}^2$ betrieben wurden. Selbst nach einer Lagerung unter Normalbedingungen von mindestens sechs Monaten fand keine Degradation im Schaltverhalten statt, wenn die erwähnten Grenzen eingehalten wurden.

Der Schaltmechanismus und die Rolle der Azobenzole wurden anhand drei weiterer Experimente analysiert. Dabei konnte die Rolle des molekularen Dipols sowie Effekte wie Ladungstransfer als Ursache für den Schaltmechanismus ausgeschlossen werden. Die Experimente zeigten, dass die Konzentration der Azobenzole die allgemeine Leitfähigkeit des Komposits stark beeinflusst. Eine mögliche Erklärung dafür wurde mit der eventuellen Rolle der Azobenzole als Haftstellen für den dominierenden Pool-Frenkel-Mechanismus motiviert.

Die Abhängigkeit der Schaltamplitude von der elektrischen Feldstärke und die größeren Leitfähigkeiten bzw. kleineren Schaltamplituden in Polystyrol-Kompositen stützten diese Begründung. Für einen geometrischen Effekt aufgrund der Isomerisierung des Azobenzols konnten hier hingegen keine Anhaltspunkte gefunden werden.

Um photomechanische Effekte der Komposite zu stärken wurde im weiteren Verlauf auf Polymermatrizen mit Elastizitätsmodulen unter den von PMMA und Polystyrol umgestiegen. Dies wurde mit nur begrenzter Kraft der Moleküle, die sie auf ihre Umgebung übertragen können und der geringeren Rückstellkraft der Polymere motiviert. Die Untersuchung von PDMS-Kompositen stützte diese Überlegungen, wobei große, photomechanische Effekte von bis zu 1,4 % erreicht wurden. Dabei schrumpfte die Filmdicke nach der UV-Beleuchtung und expandierte wieder nach der entsprechenden VIS-Beleuchtung. Leider traten diese Effekte nur lokal auf. Die Lokalisierung konnte mit einer Phasenseparation der Moleküle nach der Vernetzung des Polymers erklärt werden. Daher wurden keine weiteren Experimente mit Polydimethylsiloxan unternommen.

Für die weiteren Untersuchungen wurde ein System auf Basis von Polycaprolacton eingesetzt. Die Messungen an Polycaprolacton/Azobenzol-Kompositen konnten auch photomechanische Effekte bestätigen, wobei keine Phasenseparation auftrat. Die Filmdicke schrumpfte, wie bei den PDMS-Kompositen, nach der UV-Beleuchtung und expandierte wieder nach der entsprechenden VIS-Beleuchtung. Die Änderung der Schichtdicke nahm einen Wert von 0,8 % an. Die Reduktion des photomechanischen Effektes im Vergleich zum PDMS-System wurde mit dem höheren Elastizitätsmodul der Polymermatrix und der lokalen Anreicherung der Chromophore in PDMS erklärt.

Durch die Präparation der entsprechenden Verbundwerkstoffe mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Azobenzol auf Basis von Polycaprolacton konnten Komposite mit einer Perkolationsschwelle von 1,06 Gew.-% SWCNT's hergestellt werden.

Die Untersuchung des Leitfähigkeitsmechanismus offenbarte den Pool-Frenkel-Mechanismus für Proben in der Nähe der Perkolationsschwelle und darunter als dominierend. Über 1,5 Gew.-% SWCNT's zeigte sich hingegen ein Ohmsches Verhalten, welches bei höheren Spannungen in die Space-Charge-Limited-Conduction wechselte.

Das elektro-optische Verhalten der Polycaprolacton-Komposite konnte vor allem in zwei Arten unterschieden werden. Bei hohen Konzentrationen der Kohlenstoffnanoröhren, also über der Perkolationschwelle fand eine Reduktion der Leitfähigkeit unter UV-Beleuchtung und eine Erhöhung unter VIS-Beleuchtung statt. Dieses Verhalten war dem von Kompositen mit PS/PMMA, Azobenzol und SWCNT's ähnlich, wobei hier relative Schaltamplituden von 12 bis 13 % erreicht wurden. Bei niedrigen Konzentrationen der Kohlenstoffnanoröhren konnte ein gegensätzliches Verhalten festgestellt werden. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit unter UV-Beleuchtung und eine Reduktion unter VIS-Beleuchtung mit Schaltamplituden zwischen 15 bis 25 % war charakteristisch. Von der Perkolationschwelle bis etwa 2,2 % war ein Übergangsbereich zwischen den beiden Mechanismen zu finden, der sich durch besonders niedrige Schaltamplituden bemerkbar machte. Wie bei anderen in dieser Arbeit vorgestellten Kompositsystemen, wurden Driften unter UV-Beleuchtung gefunden, wobei diese zum Teil deutlich niedriger ausfielen.

Der Wechsel in der Schaltrichtung unter periodischer Beleuchtung mit UV/VIS-Licht wurde durch den photomechanischen Effekt in einer Polymermatrix begründet. Dieser konnte auch in PCL/Azobenzol/SWCNT-Kompositen mit einer Änderung von 0,3 - 0,35 % nachgewiesen werden. Dabei scheint dieser konstante Effekt bei hohen SWCNT-Konzentrationen keine Rolle zu spielen. Erst genügende Reduktion der parallelen Leitungspfade beeinflusst den Ladungstransfer zwischen den leitfähigen Partikeln und führt zunächst zu einer Reduktion und im nächsten Schritt zu einer Umkehr der Schaltrichtung. Die erwartete drastische Änderung der Schaltamplitude konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Im nächsten Schritt müssten einige Herausforderungen überwunden werden. Man benötigt neue oder verbesserte Ansätze für größere Schaltamplituden sowie bessere Kontrolle und Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Komposite an der Perkolationschwelle. Systematische Untersuchungen des Einflusses der Lage der energetischen Bänder der Chromophore sowie der leitfähigen Partikel auf den Leitfähigkeitsmechanismus und die Schaltamplitude wären sinnvoll. Ein Wechsel weg von kohlenstoffbasierten Partikeln oder eine Entwicklung entsprechender Schutzmaßnahmen werden wegen der gefundenen Drift benötigt. Mehr quantitatives Verständnis für den Einfluss des Elastizitätsmoduls der Polymermatrix auf die photomechanischen Eigenschaften wäre wünschenswert. In diesem Zusammenhang wäre die Entwicklung eines Komposits, in dem Tunneln der dominierende Leitfähig-

keitsmechanismus ist erstrebenswert. Da die Tunnelwahrscheinlichkeit ganz empfindlich auf den Abstand der Partikel reagiert, wären hier eventuelle Verbesserungen der Schaltamplitude möglich. Erste Ansätze auf Basis von weicher Polyethylenglycol-Matrix und Goldnanopartikeln konnten Hopping bei Raumtemperatur als Leitfähigkeitsmechanismus identifizieren. Im nächsten Schritt müsste der photomechanische Effekt mit wasserlöslichen Azobenzolen in PEG-Matrizen geprüft werden, um dann leitfähige Komposite zu entwickeln.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ansätze beschäftigen sich noch stark mit der Grundlagenentwicklung, bieten aber trotz vieler Herausforderungen interessante Perspektiven. Im Vergleich zu vielen anderen Ansätzen konnte stabiles und reversibles Schalten der elektrischen Leitfähigkeit mit technologisch relevanten Methoden gezeigt werden. Die Übertragung der molekularen Bewegung auf die Kompositmatrix eröffnet zudem neue Möglichkeiten und könnte neben photoschaltbarer elektrischer Leitfähigkeit zum Beispiel für die Entwicklung von Gassensoren auf Basis von leitfähigen Kompositen mit photoschaltbarer Empfindlichkeit dienen.

6 Liste eigener Publikationen

Bei folgenden Publikationen war ich beteiligt. Die Ergebnisse der Veröffentlichungen sind zum Teil in diese Dissertation mit eingegangen.

(1) Schneider, V.; Strunskus, T.; Elbahri, M.; Faupel, F. Light-Induced Conductance Switching in Azobenzene Based near-Percolated Single Wall Carbon Nanotube/polymer Composites. *Carbon N. Y.* 2015, *90*, 94–101.

(2) Basuki, S. W.; Schneider, V.; Strunskus, T.; Elbahri, M.; Faupel, F. Light-Controlled Conductance Switching in Azobenzene Containing MWCNT-Polymer Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, *7*, 11257–11262.

(3) Postica, V.; Hölken, I.; Schneider, V.; Kaidas, V.; Polonskyi, O.; Cretu, V.; Tiginyanu, I.; Faupel, F.; Adelung, R.; Lupan, O. Multifunctional Device Based on ZnO:Fe Nanostructured Films with Enhanced UV and Ultra-Fast Ethanol Vapour Sensing. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016, *49*, 20–33.

(4) Schneider, V.; Polonskyi, O.; Strunskus, T.; Elbahri, M.; Faupel, F. Light-Induced Conductance Switching in Photomechanically Active Carbon Nanotube-Polymer Composites. submitted to *ACS Applied Materials & Interfaces*

7 Anhang

7.1 Zusammensetzung der PMMA-Ansätze

PMMA/Azobenzol/SWCNT

Nr.	SWCNT / mg (Gew.-%)	Azo-ether / mg	PMMA / mg	DMF / ml
1	0,30 (0,25)	20,8	101	1
2	0,52 (0,42)	21,8	101	1
3	0,70 (0,56)	22,8	101	1
4	0,91 (0,74)	20,9	101	1
5	1,13 (0,92)	20,2	101	1
6	1,32 (1,07)	20,7	101	1

PMMA/Azobenzol/SWCNT mit der Hälfte des Chromophors

Nr.	SWCNT / mg (Gew.-%)	Azo-ether / mg	PMMA / mg	DMF / ml
1	0,29 (0,26)	10,83	101	1
2	0,44 (0,39)	10,58	101	1
3	0,69 (0,62)	10,41	101	1
4	0,85 (0,75)	11,28	101	1
5	1,04 (0,92)	11,17	101	1
6	1,33 (1,18)	10,86	101	1

PMMA/Spirooxazin/SWCNT

Nr.	SWCNT / mg (Gew.-%)	Spiro* / mg	PMMA / mg	DMF / ml
1	0,32 (0,26)	20,03	101	1
2	0,51 (0,42)	20,03	101	1
3	0,69 (0,57)	20,03	101	1
4	0,93 (0,76)	20,03	101	1
5	1,09 (0,89)	20,03	101	1
6	1,34 (1,1)	20,03	101	1

* Eingesetzt wurde: 1,3-Dihydro-1,3,3-trimethylspiro-[2H-indole-2,3'-[3-H]phenanthr-[9,10-b][1,4]oxazine]. Der Chromophorgehalt wurde nicht einzeln abgewogen. Stattdessen wurde ein Polymer-Chromophor-Ansatz benutzt.

PMMA/Spiro-indole/SWCNT

Nr.	SWCNT / mg (Gew.-%)	Spiro** / mg	PMMA / mg	DMF / ml
1	0,32 (0,27)	16,2	100	1
2	0,56 (0,48)	16,2	100	1
3	0,74 (0,63)	16,2	100	1
4	0,94 (0,80)	16,2	100	1
5	1,12 (0,95)	16,2	100	1
6	1,46 (1,24)	16,2	100	1

** Eingesetzt wurde: 1',3'-Dihydro-1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro-[2H-1-benzopyran-2,2'-(2H)-indole]. Der Chromophorgehalt wurde nicht einzeln abgewogen. Stattdessen wurde ein Polymer-Chromophor-Ansatz benutzt.

7.2 Zusammensetzung der PS-Ansätze

PS/Azobenzol/SWCNT

Nr.	SWCNT / mg (Gew.-%)	Azo-ether [#] / mg	PMMA / mg	DMF / ml
1	0,29 (0,24)	20	100	1
2	0,51 (0,42)	20	100	1
3	0,71 (0,59)	20	100	1
4	0,9 (0,74)	20	100	1
5	1,09 (0,90)	20	100	1
6	1,29 (1,06)	20	100	1

Der Chromophorgehalt wurde nicht einzeln abgewogen. Stattdessen wurde ein Polymer-Chromophor-Ansatz benutzt.

7.3 Zusammensetzung der Polycaprolacton-Ansätze

Polycaprolacton/Azobenzol/SWCNT

Nr.	SWCNT / mg (Gew.-%)	Azo-ether ⁺ / mg	PCL / mg	DMF / ml
1	0.10 (0,16)	12.270	50.000	1
2	0.20 (0,32)	12.270	50.000	1
3	0.26 (0,42)	12.270	50.000	1
4	0.39(0,62)	12.270	50.000	1
5	0.60 (0,95)	12.270	50.000	1
6	0.80 (1,27)	12.270	50.000	1
7	1.02 (1,61)	12.510	50.000	1
8	1.20 (1,88)	12.510	50.000	1
9	1.420 (2,22)	12.510	50.000	1
10	1.59 (2,48)	12.510	50.000	1
11	1.81 (2,81)	12.510	50.000	1
12	2.01 (3,12)	12.510	50.000	1

⁺ Der Chromophorgehalt wurde nicht einzeln abgewogen. Stattdessen wurde ein Polymer-Chromophor-Ansatz benutzt.

8 Literaturverzeichnis

- (1) Klauk, H. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643–2666.
- (2) Zhang, X.; Bäuerle, P.; Aida, T.; Skabara, P.; Kagan, C. *Organic Electronics for a Better Tomorrow : Innovation , Accessibility , Sustainability*; 2012.
- (3) Bergmann, W. *Werkstofftechnik 1*; 6th ed.; Carl Hanser Verlag: München, 2008.
- (4) Osswald, T.; Menges, G. *Materials Science of Polymers for Engineers*; Carl Hanser Verlag: München, 1995.
- (5) Cowie, J. M. G. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*; Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH: Braunschweig/ Wiesbaden, 1997.
- (6) Grady, B. P. *Carbon Nanotube-Polymer Composites: Manufacture, Properties, and Applications*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.
- (7) Krüger, A. In *Neue Kohlenstoffmaterialien*; Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- (8) *Molekular Switches*; Feringa, B. L.; Browne, W. R., Eds.; 2nd ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2011.
- (9) *Smart Light-Responsive Materials*; Zhao, Y.; Ikeda, T., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- (10) Matthews, F. L.; Rawlings, R. D. *Composite Materials: Engineering and Science*; CRC Press: Cambridge, 1999.
- (11) Hull, D.; Clyne, T. W. *An Introduction to Composite Materials*; 2nd ed.; Cambridge University Press: New York, 1996.
- (12) Osswald, T.; Menges, G. Carl Hanser Verlag: München, 1995; p. 11.
- (13) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. In *Properties of Polymers*; Elsevier B.V.: Oxford, 2009; pp. 71–108.
- (14) Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701–3707.
- (15) Ganesh, K.; Nagarajan, R.; Duda, J. L. *Ind. Eng. ...* **1992**, 31, 746–755.
- (16) Gringolts, M.; Bermeshev, M.; Yampolskii, Y.; Starannikova, L.; Shantarovich, V.; Finkelshtein, E. *Macromolecules* **2010**, 43, 7165–7172.
- (17) Bergmann, W. In *Werkstofftechnik 1*; Carl Hanser Verlag: München, 2008; pp. 360–362.
- (18) Eyring, H. *J. Chem. Phys.* **1936**, 4, 283–291.
- (19) Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Appl. Phys.* **1950**, 21, 581–591.
- (20) Simha, R.; Boyer, R. F. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 1003.
- (21) Doolittle, A. K. *J. Appl. Phys.* **1951**, 22, 1471–1475.
- (22) Elias, H.-G. In *Makromoleküle: Physikalische Struktur & Eigenschaften*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001; pp. 172–173.
- (23) Askadskii, A. A. In *Computational Materials Science of Polymers*; Cambridge Int Science Publishing, 2003; p. 42 and ff.
- (24) Hildebrand, J. H. *Discuss. Faraday Soc.* **1953**, 15, 9.

- (25) Bondi, A. *Physical Properties of molecular crystals, liquids and glasses*; John Wileys and Sons: New York, 1968.
- (26) Turnbull Cohen, Morrel H., D. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 120–125.
- (27) Cohen, M. H.; Turnbull, D. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 1164.
- (28) Vrentas, J. S.; Duda, J. L. *Macromolecules* **1976**, *9*, 785–790.
- (29) Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 929–939.
- (30) Bondi, a. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- (31) De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, a J. *Science* **2013**, *339*, 535–539.
- (32) Jin, F.-L.; Park, S.-J. *Carbon Lett.* **2011**, *12*, 57–69.
- (33) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 357–401.
- (34) Bauhofer, W.; Kovacs, J. Z. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1486–1498.
- (35) Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- (36) Bethune, D. S.; Klang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature* **1993**, *363*, 605–607.
- (37) Iijima, S.; Ichihashi, T. *Nature* **1993**, *363*, 603–605.
- (38) Flahaut, E.; Bacsa, R.; Peigney, A.; Laurent, C. *Chem. Commun.* **2003**, 1442.
- (39) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Charlier, J. C.; Hernández, E. *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* **2004**, *362*, 2065–2098.
- (40) Hamada, N.; Sawada, S. I.; Oshiyama, A. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579–1581.
- (41) Mintmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631–634.
- (42) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204–2206.
- (43) White, C. T.; Mintmire, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 52–65.
- (44) Liu, L.; Jayanthi, C. S.; Wu, S. Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 91–96.
- (45) Maruyama, S. Kataura-Plot for Resonant Raman <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
- (46) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, A. *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47–99.
- (47) Bouas-Laurent, H.; Dürr, H. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639–665.
- (48) Hirshberg, Y. M. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903–904.
- (49) Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M.; Feringa, B.; Rudolf, P. *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 407–434.
- (50) Tsujioka, T.; Irie, M. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 1–14.
- (51) Ikeda, T.; Mamiya, J.; Yu, Y. *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 512–535.
- (52) Jiang, H. Y.; Kelch, S.; Lendlein, a. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1471–1475.
- (53) Hedayati, M. K.; Javaheri, M.; Zillohu, A. U.; El-Khozondar, H. J.; Bawa'aneh, M. S.; Lavrinenko, A.; Faupel, F.; Elbahri, M. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 705–710.

- (54) Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 407–428.
- (55) Dokić, J.; Gothe, M.; Wirth, J.; Peters, M. V.; Schwarz, J.; Hecht, S.; Saalfrank, P. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6763–6773.
- (56) Nagamani, S. A.; Norikane, Y.; Tamaoki, N. *J Org Chem* **2005**, *70*, 9304–9313.
- (57) Mahimwalla, Z.; Yager, K. G.; Mamiya, J.; Shishido, A.; Priimagi, A.; Barrett, C. J. *Azobenzene photomechanics: prospects and potential applications*; 2012; Vol. 69.
- (58) Nägele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489–495.
- (59) Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. *Macromolecules* **1991**, *24*, 2907–2911.
- (60) Paik, C. S.; Morawetz, H. *Macromolecules* **1972**, *5*, 171–177.
- (61) Bahrenburg, J.; Renth, F.; Temps, F.; Plamper, F.; Richtering, W. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11549.
- (62) Barrett, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 899–903.
- (63) Barrett, C.; Natansohn, a; Rochon, P. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4781–4786.
- (64) Yager, K. G.; Barrett, C. J. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2006**, *182*, 250–261.
- (65) Harms, S.; Rätzke, K.; Pakula, C.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Egger, W.; Sperr, P.; Faupel, F. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 404–408.
- (66) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Artificial molecular machines*; 2000; Vol. 39.
- (67) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 1467–1477.
- (68) Yu, Y.; Ikeda, T. *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 5542–5544.
- (69) Ikeda, T.; Nakano, M.; Yu, Y.; Tsutsumi, O.; Kanazawa, A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 201–205.
- (70) Li, Q.; Fuks, G.; Moulin, E.; Maaloum, M.; Rawiso, M.; Kulic, I.; Foy, J. T.; Giuseppone, N. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 1–5.
- (71) Yamada, M.; Kondo, M.; Miyasato, R.; Naka, Y.; Mamiya, J.; Kinoshita, M.; Shishido, A.; Yu, Y.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 60.
- (72) Pakula, C.; Hanisch, C.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Bornholdt, C.; Zargarani, D.; Herges, R.; Faupel, F. *J. Mater. Sci.* **2010**, *46*, 2488–2494.
- (73) Zaporajtchenko, V.; Pakula, C.; Basuki, S. W.; Strunskus, T.; Zargarani, D.; Herges, R.; Faupel, F. *Appl. Phys. A* **2010**, *102*, 421–427.
- (74) Pakula, C.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Zargarani, D.; Herges, R.; Faupel, F. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 465201.
- (75) Müller, M.; Gonzalez-Garcia, Y.; Pakula, C.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Faupel, F.; Herges, R.; Zargarani, D.; Magnussen, O. M. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 7719–7726.
- (76) Shankar, M. R.; Smith, M. L.; Tondiglia, V. P.; Lee, K. M.; McConney, M. E.; Wang, D. H.; Tan, L.-S.; White, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2013**, *110*, 18792–18797.
- (77) Tawa, K.; Kamada, K.; Sakaguchi, T.; Ohta, K. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 3235–3242.
- (78) Khan, M.; Filiz, V.; Emmeler, T.; Abetz, V.; Koschine, T.; Rätzke, K.; Faupel, F.; Egger, W.; Ravelli, L. *Membranes (Basel)*. **2015**, *5*, 214–227.

- (79) Ernsting, N. P.; Arthen-Engeland, T. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5502–5509.
- (80) Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184.
- (81) Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2751–2776.
- (82) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741–1754.
- (83) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; 1999; Vol. 1.
- (84) Herder, M.; Schmidt, B. M.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Schwarz, J.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 150213132412009.
- (85) Weiner, S.; Wagner, H. D. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 271–298.
- (86) Beaumont, P. W. R. *J. Strain Anal. Eng. Des.* **1989**, *24*, 189–205.
- (87) Oates, D. *World Archaeol.* **1990**, *21*, 388–406.
- (88) Gettens, R. J. *Am. Antiq.* **1962**, *27*, 557.
- (89) Chawla, K. K. *Composite Materials*; 3rd ed.; Springer New York: New York, NY, 2012.
- (90) Faupel, F.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Elbahri, M. *Adv. Eng. Mater.* **2010**, *12*, 1177–1190.
- (91) Hrkac, T.; Röhl, C.; Podschun, R.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Papavlassopoulos, H.; Garbe-Schönberg, D.; Faupel, F. *Mater. Sci. Eng. C* **2013**, *33*, 2367–2375.
- (92) Sangermano, M.; Pegel, S.; Pötschke, P.; Voit, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 396–400.
- (93) Hanisch, C.; Ni, N.; Kulkarni, a.; Zaporajtchenko, V.; Strunskus, T.; Faupel, F. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 438–445.
- (94) Švorčík, V.; Lyutakov, O.; Huttel, I. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2008**, *19*, 363–367.
- (95) Jaleh, B.; Madad, M. S.; Tabrizi, M. F.; Habibi, S.; Golbedaghi, R.; Keymanesh, M. R. *J. Iran. Chem. Soc.* **2011**, *8*, S161–S168.
- (96) Kaiser, A. B. *Reports Prog. Phys.* **2001**, *64*, 1–49.
- (97) Sun, K.; Zhang, S.; Li, P.; Xia, Y.; Zhang, X.; Du, D.; Isikgor, F. H.; Ouyang, J. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26*, 4438–4462.
- (98) Pud, A.; Ogurtsov, N.; Korzhenko, A.; Shapoval, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1701–1753.
- (99) Nan, C.-W.; Shen, Y.; Ma, J. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 131–151.
- (100) Baranovski, S.; Rubel, O. In *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*; Baranovski, S., Ed.; John Wileys and Sons Ltd.: Chichester, 2006; pp. 49–93.
- (101) Shlimak, I. *Is Hopping a Science? Selected Topics of Hopping Conductivity*; Song, Y., Ed.; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapore, 2015.
- (102) Miller, A.; Abrahams, E. *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 745–755.
- (103) Mott, N. *Science* **1978**, *201*, 871–875.
- (104) Benoit, J.; Corraze, B.; Chauvet, O. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 241405.

- (105) Kim, H.; Choi, M.-S.; Joo, J.; Cho, S.; Yoon, H. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 054202.
- (106) Frenkel, J. *Phys. Rev.* **1938**, *54*, 647–648.
- (107) Simmons, J. *Phys. Rev.* **1967**, *155*, 657–660.
- (108) Chiu, F. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 1–18.
- (109) Aleskandrova, P. V.; Gueorguiev, V. K.; Ivanov, T. E.; Koprinarova, J. B. *Eur. Phys. J. B* **2006**, *52*, 453–457.
- (110) Murgatroyd, P. N. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1970**, *3*, 308.
- (111) Geurst, J. a. *Phys. Status Solidi* **1966**, *15*, 107–118.
- (112) Bisquert, J.; Montero, J. M.; Bolink, H. J.; Barea, E. M.; Garcia-Belmonte, G. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2006**, *203*, 3762–3767.
- (113) Rose, A. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 15.
- (114) Xu, J. H.; Shen, J. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 2646–2648.
- (115) Ltaief, A.; Bouazizi, A.; Davenas, J. *Materials (Basel)*. **2009**, *2*, 710–718.
- (116) Web of Science, Suchbegriff im Titel: “molecular switch” am 10.03.2016, <https://apps.webofknowledge.com>.
- (117) Fuentes, N.; Martín-Lasanta, A.; Álvarez de Cienfuegos, L.; Ribagorda, M.; Parra, A.; Cuerva, J. M. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4003.
- (118) Edahiro, J.-I.; Sumaru, K.; Tada, Y.; Ohi, K.; Takagi, T.; Kameda, M.; Shinbo, T.; Kanamori, T.; Yoshimi, Y. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 970–974.
- (119) Klajn, R. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 2247–2279.
- (120) Del Valle, M.; Gutiérrez, R.; Tejedor, C.; Cuniberti, G. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 176–179.
- (121) Wang, Y.; Cheng, H.-P. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 035444.
- (122) Zemanová Diešková, M.; Štich, I.; Bokes, P. *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 245418.
- (123) Zhang, C.; He, Y.; Cheng, H.-P.; Xue, Y.; Ratner, M.; Zhang, X.-G.; Krstic, P. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 125445.
- (124) Osella, S.; Samorì, P.; Cornil, J. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 18721–18729.
- (125) Shashikala, H. B. M.; Nicolas, C. I.; Wang, X.-Q. *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces* **2012**, *116*, 26102–26105.
- (126) Ashraf, M. K.; Bruque, N. a; Tan, J. L.; Beran, G. J. O.; Lake, R. K. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024524.
- (127) Malic, E.; Weber, C.; Richter, M.; Atalla, V.; Klamroth, T.; Saalfrank, P.; Reich, S.; Knorr, a. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 097401.
- (128) Dulić, D.; van der Molen, S.; Kudernac, T.; Jonkman, H.; de Jong, J.; Bowden, T.; van Esch, J.; Feringa, B.; van Wees, B. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 207402.
- (129) Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590–12591.
- (130) Kim, Y.; Garcia-Lekue, A.; Sysoiev, D.; Frederiksen, T.; Groth, U.; Scheer, E. *Phys. Rev.*

Lett. **2012**, *109*, 226801.

- (131) Briechle, B. M.; Kim, Y.; Ehrenreich, P.; Erbe, A.; Sysoiev, D.; Huhn, T.; Groth, U.; Scheer, E. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 798–808.
- (132) Kim, Y.; Hellmuth, T. J.; Sysoiev, D.; Pauly, F.; Pietsch, T.; Wolf, J.; Erbe, A.; Huhn, T.; Groth, U.; Steiner, U. E.; Scheer, E. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3736–3742.
- (133) Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samorì, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192–9193.
- (134) Smaali, K.; Lenfant, S.; Karpe, S.; Oçafrain, M.; Blanchard, P.; Deresmes, D.; Godey, S.; Rochefort, A.; Roncali, J.; Vuillaume, D. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2411–2421.
- (135) Zhang, X.; Wen, Y.; Li, Y.; Li, G.; Du, S.; Guo, H.; Yang, L.; Jiang, L.; Gao, H.; Song, Y. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8288–8293.
- (136) Margapoti, E.; Strobel, P.; Asmar, M. M.; Seifert, M.; Li, J.; Sachsenhauser, M.; Ceylan, O.; Palma, C.; Barth, J. V.; Garrido, J. A.; Cattani-scholz, A.; Ulloa, S. E.; Finley, J. J. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6823–6827.
- (137) Arramel; Pijper, T. C.; Kudernac, T.; Katsonis, N.; van der Maas, M.; Feringa, B. L.; van Wees, B. J. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9277–9282.
- (138) Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; Van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Blom, P. W. M.; De Boer, B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1467–1473.
- (139) Kim, D.; Jeong, H.; Lee, H.; Hwang, W.-T.; Wolf, J.; Scheer, E.; Huhn, T.; Jeong, H.; Lee, T. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3968–3973.
- (140) Guo, X.; Huang, L.; O'Brien, S.; Kim, P.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15045–15047.
- (141) Zhou, X.; Zifer, T.; Wong, B. M.; Krafcik, K. L.; Léonard, F.; Vance, A. L. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1028–1033.
- (142) Simmons, J.; In, I.; Campbell, V.; Mark, T.; Léonard, F.; Gopalan, P.; Eriksson, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 086802.
- (143) Crivillers, N.; Orgiu, E.; Reinders, F.; Mayor, M.; Samorì, P. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1447–1452.
- (144) Li, Y.; Zhang, H.; Qi, C.; Guo, X. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4261–4265.
- (145) Kim, M.; Safron, N. S.; Huang, C.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 182–187.
- (146) Feng, Y.; Zhang, X.; Ding, X.; Feng, W. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 3091–3096.
- (147) Zhang, X.; Feng, Y.; Huang, D.; Li, Y.; Feng, W. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 3236–3241.
- (148) Cheong, I. W.; Wang, S.; Ki, H. S.; Kim, S.-H. *Curr. Appl. Phys.* **2009**, *9*, 1269–1271.
- (149) Bardavid, Y.; Goykhman, I.; Nozaki, D.; Cuniberti, G.; Yitzchaik, S. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3123–3128.
- (150) van der Molen, S. J.; Liao, J.; Kudernac, T.; Agustsson, J. S.; Bernard, L.; Calame, M.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Schönenberger, C. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 76–80.
- (151) Sciascia, C.; Castagna, R.; Dekermenjian, M.; Martel, R.; Srimath Kandada, A. R.; Di Fonzo, F.; Bianco, A.; Bertarelli, C.; Meneghetti, M.; Lanzani, G. *J. Phys. Chem. C* **2012**,

116, 19483–19489.

- (152) Bergren, A. J.; McCreery, R. L.; Stoyanov, S. R.; Gusarov, S.; Kovalenko, A. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15806–15815.
- (153) Sartorius Lab Instruments. *White Paper: Einhaltung von Anforderungen an den Wägeraum*; Ver. 03 | 2015; Göttingen, 2015.
- (154) Ossila-Ltd. Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques <http://www.ossila.com/pages/spin-coating> (accessed Mar 16, 2016).
- (155) Brewer-Science-Inc. Spin Coating Theory <http://www.brewerscience.com/spin-coating-theory> (accessed Mar 16, 2016).
- (156) Crossley, B. L.; Glauvitz, N. E.; Quinton, B. T.; Coutu, R. A.; Collins, P. J. In *Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices*; InTech, 2011.
- (157) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Saito, R. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *368*, 5355–5377.
- (158) Basuki, S. W.; Schneider, V.; Strunskus, T.; Elbahri, M.; Faupel, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11257–11262.
- (159) Collins, P.; Bradley, K.; Ishigami, M.; Zettl, a. *Science* **2000**, *287*, 1801–1804.
- (160) Hong, W.; Lee, E.; Kue Park, J.; Eui Lee, C. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 216101.
- (161) Cho, W.; Moon, S.; Lee, Y.; Lee, Y.; Park, J.; Ju, B. K. *Sensors (Peterborough, NH)* **2005**, *26*, 498–500.
- (162) Rajaputra, S.; Mangu, R.; Clore, P.; Qian, D.; Andrews, R.; Singh, V. P. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 345502.
- (163) Larkowska, M.; Wuebbenhorst, M.; Kucharski, S. *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, *2011*, 1–6.
- (164) Johnston, I. D.; McCluskey, D. K.; Tan, C. K. L.; Tracey, M. C. *J. Micromechanics Microengineering* **2014**, *24*, 035017.
- (165) Livermore, C.; Voldman, J. Material Property Database <http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pmma.htm>.
- (166) Young's_modulus https://en.wikipedia.org/wiki/Young's_modulus.
- (167) Tuba, F.; Olah, L.; Nagy, P. *Express Polym. Lett.* **2014**, *8*, 869–879.
- (168) Engelberg, I.; Kohn, J. *Biomaterials* **1991**, *12*, 292–304.
- (169) Coleman, J. N.; Curran, S.; Dalton, A. B.; Davey, A. P.; Mccarthy, B.; Blau, W.; Barklie, R. C. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7492–7495.
- (170) Marinov, O.; Deen, M. J.; Datars, R. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*.
- (171) Abeygunasekara, W. L. What_is_space_charge_limited_current https://www.researchgate.net/post/What_is_space_charge_limited_current (accessed Apr 30, 2016).
- (172) Chatterjee, T.; Mitchell, C. A.; Hadjiev, V. G.; Krishnamoorti, R. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3850–3853.
- (173) Jin, F.-L.; Park, S.-J. *Carbon Lett.* **2011**, *12*, 57–69.

Danksagung

Meinen besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz Faupel für die Vergabe dieses spannenden und fordernden Themas und die herzliche Aufnahme an den Lehrstuhl für Materialverbunde bekunden.

Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 - "Funktion durch Schalten" bedanken.

An dieser Stelle will ich an Dr. Vladimir Zaparojtchenko, meinen Erstbetreuer, erinnern, der nach zu kurzer Zeit von uns gegangen ist. Dieser kluge Mann wird mit seiner väterlichen Attitüde, seinem Charme und seiner Weisheit immer in meiner Erinnerung bleiben.

Für die langjährige Betreuung, die Ruhe, Gelassenheit, Unterstützung sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich herzlichst bei Dr. Thomas Strunskus.

Prof. Dr. Klaus Rätzke war immer ein Fels in der Brandung, wenn es bei mir chaotisch wurde. Für das Entwirren, den Humor sowie den Segelturn möchte ich mich bedanken.

Die Umsetzung der Experimente wäre ohne die Entwürfe und Ideen von Stefan Rehders und die Mitarbeit von Rainer Kloth, Bernd Neumann und der Werkstattmitarbeiter nicht möglich. Dafür mein besonderer DANK.

Dr. Christian Ohrt danke ich besonders für das kritische Lesen dieser Arbeit, die Motivation und die Freundschaft.

Siglinde Kastaun und Nicole Gühlke danke ich für die Hilfe im Sekretariat.

Für den heiteren Gedankenaustausch in wissenschaftlichen wie auch in privaten Angelegenheiten möchte ich mich bedanken bei: Stefan Rehders, Alexander Hinz, Dr. Oleksandr Polonskyi, Dr. Christian Ohrt, Dr. Nisreen Alissawi, Dr. Sri Wahyuni Basuki, Dr. Tilo Peters, Kerstin Meurisch, Sebastian Zabel, Alexander Wahl, Stefan Schröder, Dr. Mehdi Keshavarz Hedayati, Dr. Jian Xiong, Dr. Christina Pakula, Dr. Björn Gojdka, David Haffner, Peter Sommer, Bodo Henkel, Christoph Ochmann, Mathias Steffens, Jan Jakobeit, Dr. Tönjes Koschine, Dr. Ramzy Abdelaziz, Muhammad Zubair Ghori, Klaas Loger, Victor Kaidas, Dr. Amit Kulkarni, Dr. Amir Mohammad Ahadi.

Den Kollegen der Technischen Fakultät sowie des SFB 677 möchte ich für die Kooperation danken.

Zuletzt ein großes DANKESCHÖN an meine Familie, die mich durch ihre Unterstützung, Liebe und Zuversicht so weit getragen hat.