

Alice Sandmann

Kolloidale Verarbeitung, Drucken und Sintern nanokristalliner Oxide



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Kolloidale Verarbeitung, Drucken und Sintern nanokristalliner Oxide





Kolloidale Verarbeitung, Drucken und Sintern nanokristalliner Oxide

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und

Verfahrenstechnik der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Alice Sandmann

aus

Oppeln, Polen

Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Markus Winterer

Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn

Tag der mündlichen Prüfung: 07.02.2017



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2017

Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2017

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2017

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2017

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier
aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9491-1

eISBN 978-3-7369-8491-2



Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Prof. Markus Winterer, für die Ermöglichung und Betreuung meiner Dissertation danken. Ich werde nicht nur die Forschungszeit an Ihrem Institut in guter Erinnerung behalten, sondern auch die außergewöhnlichen Betriebsausflüge und Feste.

Prof. Hahn danke ich für die Bereitschaft der Übernahme des Zweitgutachtens. Dem NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ) möchte ich für die Finanzierung dieser Forschung danken.

Mein Dank gilt außerdem Christian Notthoff für die Zusammenarbeit am Laser-Sinter-Aufbau, die Einführung in die Welt der Rasterelektronenmikroskopie und die spannenden Zeiten am DESY in Hamburg.

Carolin Schilling danke ich für die vielen ZnO-Synthesen, XRD-Messungen und ganz besonders für die schöne, gemeinsame Bürozeit (mit leckerem Cappuccinoduft in der Luft), die vielen Diskussionen und das gegenseitige Mut machen.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Alexander Kompch für die XRD- und EXAFS/XANES-Analysen bedanken, aber auch für die vielen verrückten Feiern und die fantastische Zeit zusammen mit Sevi in Chicago und New York.

Meiner guten Freundin Malin Kummer danke ich für die unzähligen Gespräche, nicht nur über Nanopartikel. :)

Jens Theis danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Durchführung der FTIR-Messungen, sowie für die Charakterisierung der gedruckten Bauelemente. Ich bedanke mich außerdem bei Sebastian Kluge für die Unterstützung bei den PL-Messungen, bei Stefan Graß für die Unterstützung bei den Raman-Messungen und bei Christian Liebscher für die TEM-Aufnahmen.

Des Weiteren möchte ich dem gesamten Arbeitskreis der NPPT für die gute Zusammenarbeit danken! Heike Feiten für die Unterstützung bei der Korrektur, Ulf Spengler für die handwerkliche Hilfe im Labor, Udo Dörfler für die Bereitstellung von TiO₂-Nanopartikeln, meinen serbischen Kollegen Ruzica Djenadic, Stevan Ognjanovic und Sasa Lukic für die angenehme, bescheidene und sehr hilfsbereite Art und Martin Busch für die Organisation der zahlreichen Grillabende. Samer Suleiman, Claudia Gorynski, Lukas Helmbrecht und Severin Lorenz danke ich für



die Hilfe im Labor bei der Herstellung der Nanopartikel und Charakterisierung der Dispersionen. Vielen Dank auch an Julia Gebauer für die unkomplizierten Absprachen am Drucker/Laser-Aufbau und die schönen Gespräche über „alte Zeiten“. Viktor Mackert möchte ich ganz besonders danken, denn keiner sonst kann so gut nachvollziehen was für eine Laborarbeit hinter dieser Doktorarbeit steckt. Vielen Dank für die Hilfe bei der Herstellung und Charakterisierung der zahlreichen Dispersionen und für seine Zuverlässigkeit.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie und meinen guten Freunden für das Verständnis für manche körperliche und geistige Abwesenheit, die Ablenkung, wenn sie mal nötig war, und die Begleitung auf diesem langen Weg von Herzen danken. Patrick Theimann danke ich für die mentale Unterstützung, die vielen Aufmunterungen und die Geduld mit mir. Ganz besonders danke ich meinen Eltern und meinem Bruder Markus für den Rückhalt und den Beistand während dieser Zeit und in allen Lebenslagen. Danke, dass ich mich auf euch verlassen kann und ihr immer für mich da seid!



Summary

The aim of this work was the preparation of (opto-)electronic devices with colloidal oxide-nanoparticle-dispersions using inkjet-printing and UV-laser-sintering as processing methods. The major challenge was to optimize the rheological and chemical properties of the dispersions, the drying behavior after the deposition of the particle-drops on a substrate in combination with a well-adjusted inkjet-printing and UV-laser-sintering process to get homogeneous and dense nanoparticle-layers.

It could be shown that the amino acid L-cysteine is a good, electrosteric stabilizer for ZnO-nanoparticles enabling the preparation of dispersions with particle sizes on the level of the primary particle size. As a small but effective ligand it inverts the zeta potential and increases its absolute value. In addition to facilitating good nanoparticle dispersions, it could be observed that cysteine reduces the PL intensity in a broad band between 460 and 680 nm which is attributed to structural defects and blue shifts the near band edge emission band from 415 to 380 nm.

A further stabilizer that was used for ZnO-nanoparticles is a salt of polyacrylic acid. The pH dependent zeta potential measurements also showed a charge inversion for that dispersion, which is attributed to negatively charged end groups of the polyacrylic acid. High zeta potential values of -60 mV indicate a good stability which could be confirmed by longtime measurements of the particle size distribution. It could be shown that the dispersion is stable for more than one year.

For further processing of the colloidal dispersion two different inkjet-printing-systems were used. On the one hand the Dimatix-printer for the preparation of Ag-electrodes and on the other hand a Microfab-printer for the preparation of ZnO-layers. The combination of the printing parameters and the properties of the printed dispersions was successful for both printer-systems producing nanoparticle layers on quartz- and silicon-substrates in a good quality.

Apart from that, laser sintering on nanoparticle films consisting of ZnO and TiO₂ was studied using a cw UV-laser at 325 nm. It is shown that sintering even at laser powers as low as 30 mW is possible, which is orders of magnitudes lower than observed for conventional methods using e.g. CO₂-lasers. With increasing laser pow-



er a coarsening and densification of the particles can be observed up to molten structures when the laser power exceeds 35 mW.

Besides that, a new method is presented in this work using inkjet-printing and UV-laser-sintering simultaneously to produce dense (multiple) layers or structures like electrodes. It could be shown that printed structures in a good quality could be reached even with dispersions that are out of the printable range, concerning printing parameters like the inverse Ohnesorge number or Energy number. Furthermore, drying artefacts like the 'coffee ring effect' can be avoided when having the laser on during the printing process. Devices with a variable resistance were produced with this new setup and characterized by measuring the current-voltage characteristics. This new method is a time and cost saving technique, as no additional sintering is needed to remove the solvent of the dispersion and to densify the printed layers.



Abkürzungen, Formelzeichen und Konstanten

Ag	Silber
BSE	Rückstreuelektronen (back scattered electron)
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (charge-coupled-device)
Cd	Cadmium
CdS	Cadmiumselenid
Cu	Kupfer
CuO	Kupferoxid
CVS	chemische Gasphasensynthese
CIJ	kontinuierliches Tintenstrahldruckverfahren (continuous inkjetting)
DL	Defektlumineszenz
DLS	dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DoD	Drop on Demand
EBL	Elektronenstrahl-Lithographie
EDX	charakteristische Röntgenstrahlung
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (extended X-ray absorption fine structure)
FT	Fourier-Transformation
GaAs	Galliumarsenid
GaN	Galliumnitrid
GIWAX	Weitwinkel-Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (grazing incidence wide angle X-ray scattering)
HCl	Salzsäure
He	Helium
IEP	isoelektrischer Punkt
IR	Infrarot
LED	lichtemittierende Dioden (light emitting diodes)
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NBE	Nahbandlücken-Emission



NH ₄ OH	Ammoniumhydroxid
Ni	Nickel
NiO	Nickeloxid
OTS	Octadecyltrichlorosilan
PAS	Polyacrylsäure
PGV	Partikelgrößenverteilung
PL	Photolumineszenz
QD	Quantenpunkt, quantum dot
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RMC	reverse Monte Carlo
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop (scanning transmission electron microscope)
SE	Sekundärelektronen
Si	Silizium
TiO ₂	Titandioxid
UV	Ultraviolett
VIS	sichtbar (visible)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (X-ray absorption near-edge structure)
XRD	Röntgenbeugung
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid
ZnTe	Zinktellurid
ZrO ₂	Zirkondioxid
<i>a</i>	Radius der Druckerdüse
<i>B</i>	vom Experiment abhängige Konstante
<i>d</i>	Netzebenenabstand
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
<i>d_H</i>	hydrodynamischer Durchmesser
<i>E</i>	elektrische Feldstärke
<i>E</i>	elektrische Feldamplitude
<i>En</i>	Energiezahl
<i>E_{kin}</i>	kinetische Energie
<i>E_{Sur}</i>	Oberflächenenergie
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
<i>F</i>	Faraday-Konstante



g^1	normierte Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes E
g^2	Autokorrelationsfunktion
h_{max}	maximale Höhe
I	Lichtintensität
I_t	transmittierte Intensität der elektromagnetischen Strahlung
I_0	einfallende Intensität der elektromagnetischen Strahlung
k_B	Boltzmann-Konstante
κ^{-1}	Debye-Hückel-Länge
λ	Wellenlänge
μ	Absorptionskoeffizient
μ_E	elektrophoretische Mobilität
m	Brechungsindex
n	Beugungsordnung
η	Viskosität
Oh	Ohnesorgezahl
ρ	Dichte
q	Streuvektor
We	Weberzahl
ϑ	Geschwindigkeit
γ	Oberflächenspannung, -Energie
v	Teilchengeschwindigkeit
λ	Wellenlänge
R	ideale Gaskonstante
Re	Reynoldszahl
r	Tropfenradius
T	Temperatur
t	Zeit
θ	Streuwinkel
θ	Beugungswinkel
U_0	Vorspannung
U_{max}	maximal angelegte Spannung
v	Wertigkeit der Gegenionen
v	elektronischer Grundzustand
v_D	Druckgeschwindigkeit



w	Linienbreite
x	Dicke der durchstrahlten Probe
z	Ladung des Ions
ξ	Zetapotential
ψ	elektrostatishes Potential
ψ_0	Oberflächenpotential



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Grundlagen	5
2.1	Zinkoxid-Nanopartikel	5
2.2	Kolloidale Dispersionen/Tinten	5
2.2.1	Stabilität von Dispersionen	6
2.2.2	Wechselwirkung zwischen Partikeln und DLVO Theorie	7
2.3	Tintenstrahldrucken	10
2.3.1	Tropfenerzeugung beim piezoelektrischen DoD Verfahren	11
2.3.2	Tropfenform	14
2.3.3	Eigenschaften der Tinte - Einfluss auf das Druckbild	15
2.3.3.1	Deposition der Tropfen auf das Substrat	17
2.3.4	Trocknung	17
2.4	Sintern	18
2.5	Bauelemente mit veränderlichem Widerstand	20
3	Methoden und experimentelle Durchführung	23
3.1.	Kolloidale ZnO-Dispersionen	23
3.1.1	ZnO-Nanopartikel-Dispersionen stabilisiert mit L- Cystein	23
3.1.2	ZnO-Nanopartikel-Dispersionen stabilisiert mit Salzen der Polyacrylsäure (PAS)	23
3.2.	Tintenstrahldrucken	24
3.2.1	Fujifilm Dimatix Material Drucker DMP2800	24
3.2.2	Microfab Druckkopf	27
3.3	Lasersintern	29
3.4	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	30
3.5	Zetapotential	32
3.6	Röntgendiffraktometrie (XRD)	34
3.7	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS)	35
3.8	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	36
3.9	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	37
3.10	Photolumineszenz Spektroskopie (PL)	38
3.11	Raman-Spektroskopie	38
3.12	Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR)	39
3.13	Profilometrie	40
3.14	Rheologie	40
3.15	Elektrische Charakterisierung gedruckter Schichten-IU Kennlinien	40
3.16	Herstellung eines Bauelements mit veränderlichem Widerstand	41
3.17	Herstellung gedruckter ZnO-Schichten auf vorstrukturierten Substraten	42



4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	ZnO-Nanopartikel-Dispersionen	43
4.1.1	ZnO-Nanopartikel-Dispersion stabilisiert mit L-Cystein	43
4.1.2	ZnO-Dispersionen stabilisiert mit Salzen der Polyacrylsäure (PAS)	56
4.2	Tintenstrahldrucken von Nanopartikel-Dispersionen	59
4.2.1	Anpassung der Druckerparameter an die Dispersion	59
4.2.1.1	Silber-Nanopartikel-Tinte in Kombination mit dem Dimatix Drucker (DMP2800)	59
4.2.1.2	ZnO-Cystein-Dispersionen in Kombination mit dem Microfab Druckersystem	63
4.2.1.3	ZnO-PAS-Dispersionen in Kombination mit dem Microfab Druckersystem	64
4.2.2	Dimensionslose Kennzahlen - Druckbarkeitsparameter	67
4.3	UV-Lasersintern	69
4.4	Simultanes Tintenstrahldrucken und Lasersintern	77
4.4.1	Simultanes Tintenstrahldrucken und Lasersintern mit ZnO-PAS-Dispersionen	78
4.4.2	Simultanes Tintenstrahldrucken und Lasersintern mit ZnO-Cystein-Dispersion	80
4.5.	Drucken von Bauelementen mit veränderlichem Widerstand	83
4.5.1	Einfluss des Lasersinters auf die Leitfähigkeit einer gedruckten ZnO-Schicht	83
4.5.2	Elektrische Charakterisierung eines vollständig gedruckten Bauelements	84
4.5.3	Elektrische Charakterisierung von ZnO-Schichten auf vorstrukturierten Substraten	86
5	Zusammenfassung und Ausblick	89
6	Literaturverzeichnis	93
7	Anhang	101



1 Einleitung und Motivation

Halbleiter-Nanopartikel wie ZnO und TiO₂ haben neben ihrer katalytischen Wirkung auch hervorragende optische und thermische Eigenschaften. Bei diesen beiden Materialien handelt es sich um Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von 3,4 eV für ZnO (Zandi et al. 2000; Kodama und Uchino 2012) und 3,2 eV für TiO₂ (Luo et al. 2009; Valencia 2010). ZnO und TiO₂ finden einen breiten Anwendungsbereich z. B. als Photokatalysatoren (Ozgur et al. 2005), Gassensoren (Oregan und Gratzel 1991), Solarzellen (Tang 1995), transparente Leiter (Cantao 1995) oder als (opto-)elektronische Bauelemente (Blazdell und Evans 2000).

Für die meisten Anwendungen werden homogene und dichte Nanopartikel-Schichten benötigt. Das Tintenstrahldruckverfahren ist eine Methode zur strukturierten Abscheidung von Nanopartikeln auf ein beliebiges Substrat und hat in den letzten Jahren zunehmend an Interesse gewonnen. Hierzu müssen die Nanopartikel zunächst in eine stabile, kolloidale Dispersion überführt werden, um sie dann als Tinte für das Drucken einzusetzen. Bei Nanopartikeln aus der Gasphase, die als Pulver vorliegen, müssen dafür zunächst die Agglomerate gebrochen und die Partikel gegen erneutes Agglomerieren, z. B. durch Anbringen von Liganden an die Partikeloberfläche, stabilisiert werden. Aufgrund der anziehenden van der Waals-Kräfte ist das Dispergieren vor allem von kleinen Partikeln bis zu 20 nm eine große Herausforderung. Die in dieser Studie verwendeten Nanopartikel wurden mittels der chemischen Gasphasensynthese (CVS) hergestellt, mit Primärpartikelgrößen zwischen 5 und 30 nm (Schilling et al. 2014).

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Herstellung kolloidaler ZnO-Dispersionen, die für das Tintenstrahldrucken verwendet werden. Um mit einer Nanopartikel-Tinte gute Druckergebnisse zu erhalten, müssen bestimmte physikochemische Eigenschaften wie Partikelgrößenverteilung, Partikelbeladung (Partikelanteil), Viskosität und Stabilität der Dispersion, sowie die Oberflächenspannung der Tinte, als auch des Substrates, an die Funktionen des Druckers angepasst werden. Derby und Reis (2010), sowie Meixner et al. (2008) haben dazu Druckbarkeitsparameter aufgestellt, mit deren Hilfe eine erste Voraussage getroffen



werden kann, wie gut sich eine Tinte für einen Drucker mit einem gewissen Düsendurchmesser eignet.

Das Tintenstrahldruckverfahren bietet den Vorteil, dass keine Maske benötigt wird wie z. B. bei lithographischen Verfahren. Es ist eine materialsparende Methode, da der Tropfen nur dort abgelegt wird, wo er benötigt wird (Drop on Demand). Es ist somit auch eine kostengünstige Methode, um Strukturen oder Schichten herzustellen. Sie ist nicht nur vielfältig bezogen auf die Materialien, mit denen gedruckt werden kann, sondern auch bezogen auf die Substrate, die bedruckt werden. Als einige wichtige Erfolge im Bereich des Tintenstrahldruckens seien gedruckte organische LED's (Hebner et al. 1998), organische Transistoren (Siringhaus et al. 2000), Enzym-basierte Sensoren (Setti et al. 2005) oder das Drucken magnetischer Nanopartikel für Datenspeicher (Voit et al. 2003) genannt. Die Auflösungsgrenze der gedruckten Strukturen ist durch den Düsendurchmesser und den damit verbundenen generierten Tropfendurchmesser limitiert. Die Herstellung kleinerer Düsen ist zwar prinzipiell möglich, allerdings auch mit höheren Herstellungskosten verbunden. Außerdem steigt mit kleineren Düsen das Risiko, dass die Düsen durch Partikelablagerungen schnell verstopfen. Die Entwicklung geeigneter Partikel-Tinten, sowie neuen Methoden zur Verbesserung der Auflösung ist von großem Interesse und Gegenstand aktueller Forschungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Druckersysteme, mit unterschiedlichen Düsendurchmessern, zum Drucken von ZnO-Schichten und Ag-Leiterbahnen verwendet. Es wurde das Ziel verfolgt, vollständig gedruckte (opto-)elektronische Bauelemente herzustellen.

Abgesehen von den technischen Voraussetzungen des Druckers und der Eigenschaften der Tinte, spielt der Trocknungsprozess eine entscheidende Rolle für die Druckqualität. Es entstehen beim Trocknen häufig Artefakte, sogenannte „Kaffeeringe“. Diese „Kaffeeringe“ besitzen inhomogene Schichtdicken mit einer erhöhten Partikelkonzentration an den Rändern (Shen et al. 2010). Es wurden bereits einige Ansätze beschrieben, um diese Artefakte zu vermeiden, z. B. durch das Mischen verschiedener Lösungsmittel zur besseren Kontrolle der Verdampfung des Dispergiermittels (Park und Moon 2006) oder durch einen höheren Feststoffanteil der Tinte (Derby and Reis 2003).

Für viele Anwendungen ist ein nachträglicher Tempersschritt notwendig, um dichte und homogene Schichten zu erhalten. Es gibt verschiedene Sintermethoden, wie z. B. thermisches Sintern (Ofensintern), Lasersintern oder Mikrowellensintern (Rahaman 2003). Die Vorteile des Lasersinterns sind die kurze Prozesszeit, die effiziente Energieabgabe und die lokalisierte Wärmelast. Durch letz-



tere wird das Aufheizen des Substrates reduziert. Damit ist Lasersintern auch eine interessante Methode für das Sintern keramischer Schichten auf (flexiblen) Polymer-Substraten für Anwendungen in der (Opto)-Elektronik (Berry et al. 1997; Ko et al. 2007; Ko et al. 2010; Perelaer et al. 2010).

Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit dem UV-Lasersintern von ZnO- und TiO₂-Nanopartikel-Schichten. Es wurde das Sinterverhalten der Nanopartikel bei geringen Laserleistungen untersucht, um ein besseres Verständnis für Mechanismus der Energieübertragung während des Lasersinterns zu erhalten.

Die Herstellung von Bauelementen durch eine Kombination von Tintenstrahldrucken und Lasersintern ergibt ein komplexes Zusammenspiel zwischen den Eigenschaften des Druckers, den rheologischen und chemischen Eigenschaften der Dispersion, dem Trocknungsverhalten nach der Deposition der Partikeltröpfchen auf einem Substrat und dem Mechanismus der Energieübertragung während des Sintervorgangs. Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis für die einzelnen Vorgänge während der Herstellung zu gewinnen, sowie diese vielen Parameter miteinander in Verbindung zu bringen und zu optimieren. Auf Grundlage der Untersuchungen mit den hergestellten druckbaren Dispersionen und den verwendeten Drucksystemen sowie des Lasersinterns von ZnO- und TiO₂-Schichten, wurde eine Methode entwickelt, mit der Trocknungsartefakte stark minimiert werden können. Dazu wurden für keramische Systeme erstmalig die Methoden des Tintenstrahldruckens und des Lasersinterns miteinander kombiniert und simultan angewendet. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wird die Anwendung des Aufbaus zur Herstellung von Bauelementen mit veränderlichem Widerstand aus ZnO-Nanopartikeln vorgestellt.





2 Grundlagen

2.1 Zinkoxid-Nanopartikel

Zinkoxid (ZnO) ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlücke von etwa 3,4 eV. Der Anwendungsbereich für ZnO-Nanopartikel ist sehr vielfältig. Sie werden beispielsweise als dünner Film für lichtemittierende Dioden (LEDs) (Neshataeva et al. 2009), Varistoren (Hingorani et al. 1993), als transparente Elektroden (Minami et al. 1984) für Solarzellen und Flachbildschirme, Fotokatalysatoren (Tian et al. 2012) oder Gassensoren (Khalil et al. 2001) verwendet. Sowohl Partikelgröße als auch Form und mögliche Dotierungen verändern die optoelektronischen Eigenschaften durch Oberflächen- und Quantengrößeneffekte (Gu et al. 2004; Tsukazaki et al. 2005; Djurišić und Leung 2006).

2.2 Kolloidale Dispersionen/Tinten

Schichten und Filme aus anorganischen Halbleiter-Materialien benötigen in der Regel hohe Prozesstemperaturen. Dies ist für das Aufbringen der Schichten auf Substraten aus z. B. Si, GaAs oder GaN gut durchführbar, jedoch kritisch für Polymersubstrate mit einem niedrigen Schmelz-, oder Zersetzungspunkt. Es müssen dafür alternative Methoden, wie z. B. das Tintenstrahldrucken, zur Aufbringung entsprechender Schichten angewendet werden. Dafür werden kolloidale Dispersionen als Tinte verwendet. Diese Dispersionen müssen bestimmte physikochemische Eigenschaften, wie Nanopartikelgröße, Partikelgrößenverteilung in der Dispersion, Oberflächenspannung, Viskosität und Stabilität der Dispersion mitbringen und auf die Druckereigenschaften angepasst werden (Habas et al. 2010; Schilling et al. 2014).



2.2.1 Stabilität von Dispersionen

Die Stabilität von Dispersionen ist ein entscheidendes Kriterium, um sie als Tinte für den Tintenstrahldruckprozess einzusetzen. Nanopartikel neigen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche und damit verbundenen hohen Oberflächenenergie zur Agglomeration (Lagaly et al. 2000), da dadurch der thermodynamisch stabilere Zustand einer kleineren Oberfläche erreicht wird. Um eine Verstopfung der Düsen beim Druckprozess zu verhindern, ist es wichtig, einen geringen Agglomerationsgrad der Nanopartikel zu erreichen. Es gibt drei Stabilisierungsmechanismen, die für kolloidale Dispersionen bekannt sind:

- sterische Stabilisierung
- elektrostatische Stabilisierung
- elektrosterische Stabilisierung

Bei der sterischen Stabilisierung binden Makromoleküle, wie z. B. Polymere, durch Adsorption oder kovalente Bindung an die Partikeloberfläche. Es wird der thermodynamisch stabilste Zustand eingenommen. Durch die Polymerketten an der Oberfläche wird eine Bindung der Partikel verhindert. Die Polymerketten sind beim Zusammentreffen zweier Partikel in ihrer Konfigurationsfreiheit gehindert. Dies führt zu einer Entropieerniedrigung und damit zu einem thermodynamisch ungünstigen Zustand. Aus diesem Grund bleiben die Partikel so weit von einander entfernt, dass die Überlappung der Makromoleküle minimiert wird (Rajagopalan and Hiemenz 1997).

Zur elektrostatischen Stabilisierung werden gleichnamige Ladungen, z. B. durch Säure/Base-Reaktionen, an die Partikeloberfläche aufgebracht. Bei Annäherung zweier gleichgeladener Partikel werden diese, auf Grund der Coulomb Abstoßung, voneinander fern gehalten.

Der dritte Stabilisierungsmechanismus, die elektrosterische Stabilisierung, ist eine Kombination der beiden vorangegangenen Mechanismen. Dafür werden Polyelektrolyte verwendet, die an die Partikeloberfläche binden und eine geladene (anionische, kationische oder zwitterionische) Endgruppe besitzen.



2.2.2 Wechselwirkung zwischen Partikeln und DLVO Theorie

Dispergiert man Partikel in einem wässrigen Medium, so führt dies zur Ausbildung von Oberflächenladungen. In Abbildung 2.1 ist ein negativ geladene Partikel in einer wässrigen Umgebung dargestellt. An die negativ geladene Partikeloberfläche sind entgegengeladene Ionen (Kationen) fest gebunden. Diese fest gebundene Ionenschicht wird als Stern-Schicht bezeichnet und kann nicht von der Partikeloberfläche abgeschert werden (Stern 1924). In unmittelbarer Nähe zur Stern-Schicht befindet sich die Scherebene, die den Beginn der diffusen Schicht kennzeichnet. In dieser diffusen Schicht ist die Konzentration an Gegen-Ionen nahe der Partikeloberfläche hoch und nimmt mit zunehmendem Abstand ab, während die Konzentration an negativen Ionen gleichzeitig zunimmt. Dies führt zu einem Ladungsausgleich, so dass die Partikel nach außen hin neutral wirken (Dörfler 2002). Die Verteilung der Gegen-Ionen wird durch das elektrostatische Potential ψ bestimmt und kann als Funktion des Abstands zum Partikel mit dem Gouy-Chapman Modell beschrieben werden. Das elektrostatische Potential ψ ist an der Partikeloberfläche gleich dem Oberflächenpotential ψ_0 . Mit zunehmender Entfernung von der Partikeloberfläche in der Lösung sinkt das elektrostatische Potential. Potentiale werden häufig als reduzierte Größen z und y ausgedrückt

$$z = \frac{vF}{RT} \psi_0 \quad (6)$$

$$y = \frac{vF}{RT} \psi \quad (7)$$

wobei v die Wertigkeit der Gegen-Ionen, F die Faraday-Konstante und R die Gaskonstante sind.

Die Konzentration der Gegen-Ionen als Funktion des Abstandes von der geladenen Partikeloberfläche kann mit Hilfe der Poisson-Boltzmann-Gleichung beschrieben werden. Diese Gleichung gilt für den Fall, dass nur entsprechend viele Gegen-Ionen vorhanden sind, um die Oberflächenladung zu kompensieren (Israelachvili 2011):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(\frac{z \cdot e \cdot n_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \right) e^{\left(-\frac{z \cdot e \cdot \psi}{k_B T} \right)} \quad (8)$$

mit $z \cdot e$ der Ladung des Ions, n_0 der Ionenkonzentration, ε der relativen Dielektrizitätskonstante, ε_0 der elektrischen Feldkonstante und k_B der Boltzmann-Konstante. Mit der Debye-Hückel Approximation

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (9)$$

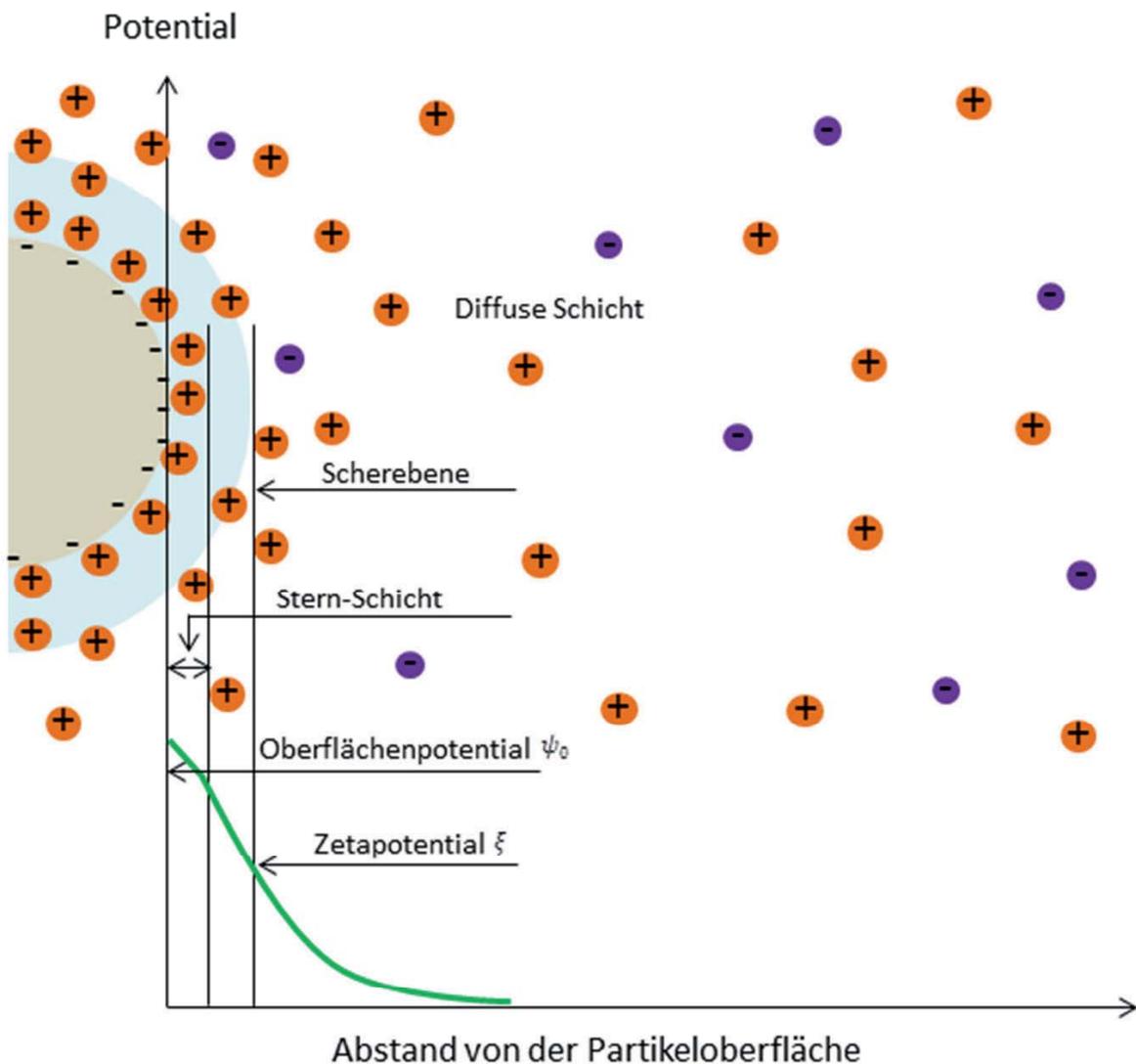


Abb. 2.1 Schematische Darstellung der elektrischen Ladungen um ein negativ geladenes Partikel in einer Elektrolytlösung.



und der Debye-Hückel-Länge κ^{-1} mit

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 \cdot n_0 \cdot z^2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

kann die Abschirmung des elektrischen Feldes bestimmt werden. Die Debye-(Hückel)-Länge ist umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Salzkonzentration im Elektrolyten (Debye and Hückel 1923). Demnach führt eine hohe Elektrolytkonzentration zu einer Verkleinerung der Debye-Länge, so dass die diffuse Ionenschicht eine geringere Reichweite in die Lösung hinein hat. Abgesehen von der Konzentration spielt auch die Wertigkeit der Ionen eine wichtige Rolle. Dabei gilt, dass höher geladene Ionen die diffuse Ionenschicht stärker komprimieren als einwertige Ionen.

Die Messung des Oberflächenpotentials ist durch die fest gebundene Sternschicht nicht möglich. Um dennoch eine Aussage über die Stabilität einer Dispersion treffen zu können, wird das Zetapotential ξ bestimmt. Es handelt sich dabei um das Potential an der Scherebene. Der Einfluss der zwischen den Teilchen wirkenden repulsiven elektrostatischen -, und Born Kräfte sowie der attraktiven van

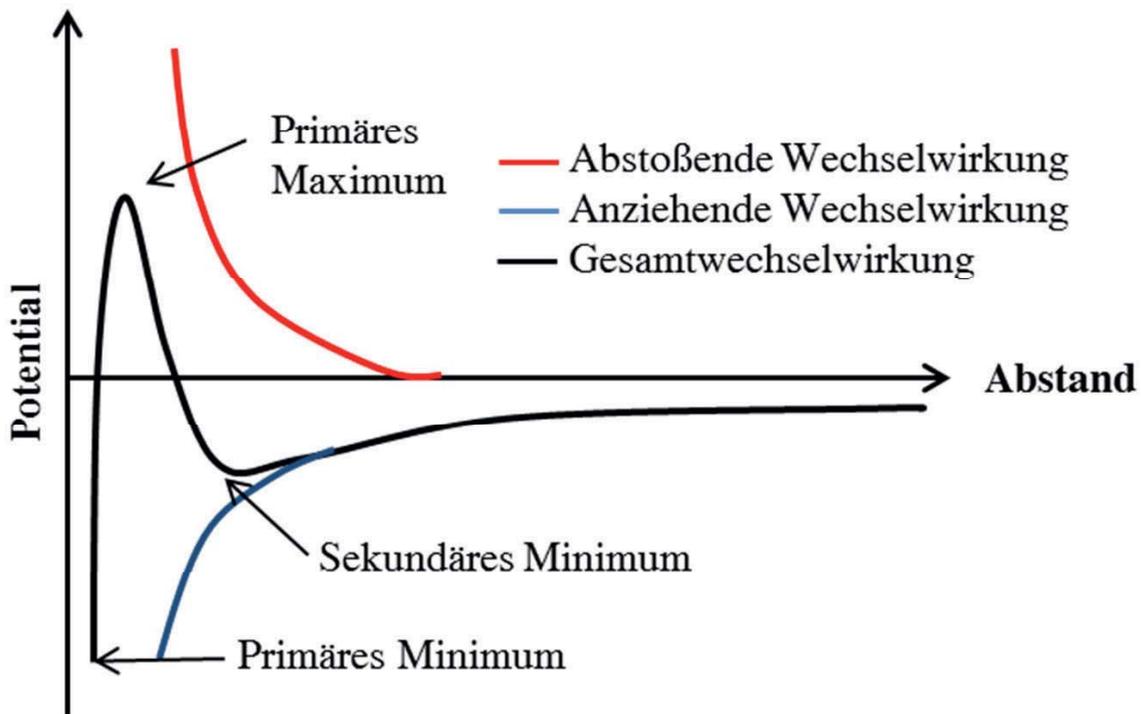


Abb. 2.2 Potentialverlauf in Abhängigkeit des Abstandes zweier Nanopartikel. Sinngemäß entnommen aus (Kittler 2010).



der Waals-Kräfte kann mit Hilfe der DLVO-Theorie beschrieben werden und ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt (Derjaguin und Landau 1993; Verwey et al. 1999). Wird bei Annäherung eines Kolloids an eine geladene Oberfläche die Energiebarriere zum primären Minimum überwunden, führt dies zur Bildung von „harten“ Agglomeraten. Solche Aggregate sind auf Grund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen nur mit großem Energieaufwand zu trennen. Bei einer Annäherung im sekundären Minimum werden hingegen durch schwach wirkende van der Waals-Kräfte lediglich „weiche“ Agglomerate gebildet, die durch Scherkräfte, Ultraschallbehandlung oder thermische Energie wieder getrennt werden können (Eggersdorfer et al. 2010; Elimelech et al. 2013).

Kolloide werden durch eine hohe Oberflächenladung und geringe Ionenstärke stabilisiert. Eine niedrige Oberflächenladung oder eine hohe Ionenstärke führt zu einem schnellen Potentialabfall in der diffusen Schicht. Die Energiebarriere ist dann so klein oder nicht mehr vorhanden, dass es zur Agglomeration der Kolloide kommt.

2.3 Tintenstrahldrucken

Die Tintenstrahldruck-Technologie lässt sich in zwei Kategorien einteilen: das kontinuierliche (continuous Inkjet, CIJ) Tintenstrahldruck-Verfahren und das Drop on Demand (DoD) Verfahren. Beide Technologien können noch in viele weitere Unterklassen eingeordnet werden, wie z. B. die Hertz- und Microdot CIJ-Drucker oder die thermischen und piezoelektrischen DoD Drucker. Wie bereits die Namen der beiden Verfahren andeuten, liegt der Hauptunterschied der Methoden in der Tropfenerzeugung. Bei CIJ-Druckern wird ein kontinuierlicher Tropfenstrang erzeugt, während bei den DoD-Druckern nur dann ein Tropfen erzeugt wird, wenn er auch benötigt wird (Derby und Reis 2003).

2.3.1 Tropfenerzeugung beim piezoelektrischen DoD Verfahren

Beim piezoelektrischen DoD Verfahren wird durch Anlegen eines Spannungsimpulses an ein piezokeramisches Bauelement ein Tropfen erzeugt. Diese Methode hat den Vorteil, dass sie für eine Vielzahl von Tinten und Materialien geeignet ist



(Clymer und Asaba 2008; Kamyshny et al. 20011). Auf der anderen Seite ist die Herstellung eines entsprechenden Druckkopfs aufwändiger und kostspieliger, als die des thermischen Druckkopfs. Ein großer Unterschied und Vorteil zum thermischen Druckverfahren ist die Möglichkeit, die Tropfengröße und Tropfenform über die Pulsform zu kontrollieren.

Die Pulsform

Das Druckerergebnis kann wesentlich durch die Pulsform beeinflusst werden. Die Pulsform ist der zeitliche Verlauf des Spannungspulses am piezoelektrischen Aktuator zur Erzeugung eines Tropfens und kann für jede Tinte optimiert werden. Die Beurteilung der Qualität erfolgt durch die Beobachtung der Tropfen über eine Kamera, wenn sie die Düse verlassen. In Abbildung 2.3 ist beispielhaft eine Pulsform dargestellt. Die gesamte Pulsform kann in vier Segmente unterteilt werden. Jedes Segment wird durch die Höhe der Spannung, die Dauer, über die diese Spannung gehalten wird, und die Anstiegsrate der Spannung charakterisiert. Das dargestellte Segment 0 gehört zu dem letzten Segment der vorhergehenden Pulsform und ist nicht als ein eigenständiges Segment zu verstehen. In diesem Segment befindet sich das Piezoelement in Bereitschaftsstellung und das Reservoir ist durch eine Vorspannung ($U_0 > 0V$) herabgesetzt. Im Segment 1 fällt die Spannung von U_0 auf $0V$ ab, was dazu führt, dass das Reservoir in seine natürliche Ausgangsposition zurückkehrt. Dadurch wird Tinte in die Flüssigkeitskammer ge-

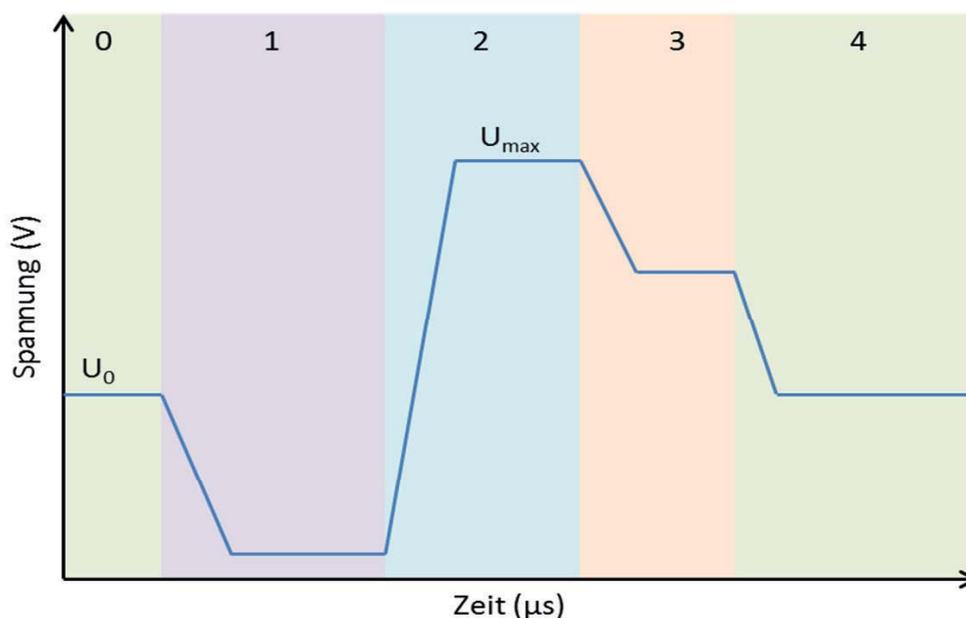


Abb. 2.3 Aufbau einer Pulsform.



pumpt, wodurch ein Meniskus an der Düsenöffnung entsteht. Im nächsten Segment erfolgt die Tropfenerzeugung, die an dieser Stelle etwas näher betrachtet wird. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die einzelnen Schritte der Ausbreitung einer Druckwelle bis zur Tropfenausstoßung in einer piezoelektrischen Düse. Durch den Spannungsanstieg wird der piezoelektrische Aktuator verformt und das Reservoir komprimiert. Dadurch wird eine negative Druckwelle erzeugt, die sich in der Kapillare ausbreitet (Abb. 2.4 (a)). Diese negative Druckwelle teilt sich in zwei Wellen, die sich in entgegengesetzte Richtungen mit halber Amplitude ausbreiten (Abb. 2.4 (b)). Der Düsenausgang wird als geschlossenes Ende betrachtet, da die Öffnung der Düse im Vergleich zur Querschnittsfläche der Kapillare sehr klein ist. Die Druckwelle, die vom geschlossenen Ende (Düsenöffnung) reflektiert wird, behält ihre Phase bei, während die Welle, die vom offenen Ende reflektiert wird, eine Phasenumkehrung erfährt. Die beiden reflektierten Druckwellen laufen nun wieder in entgegengesetzte Richtungen zurück (Abb. 2.4 (c)) und treffen sich in der Mitte der Kapillare (Abb. 2.4 (d)). Die letzten beiden Segmente beschreiben die Erholungsphase, bei der das Piezoelement wieder in seine Bereitschaftsstellung auf seine Vorspannung U_0 zurückgeführt wird. Dabei erfolgt zunächst nur eine teilweise Druckentlastung, die mit Segment 3 in Abb. 2.3 dargestellt ist, bis zur anschließenden vollständigen Dekomprimierung in Segment 4. Diese Bewegung des Aktuators erzeugt nun eine positive Druckwelle, die mit den beiden reflektierten Druckwellen überlagert wird. Die negative Druckwelle wird demnach gelöscht, während sich die positive Amplitude der Druckwelle verdoppelt (Abb. 2.4 (e)). Diese neue Druckwelle mit doppelter Amplitude nähert sich nun dem Düsenausgang und treibt einen Tropfen aus der Düse heraus, wenn der Reibungswiderstand und die Oberflächenspannung der Tinte überwunden werden können (Abb. 2.4 (f)).

Die maximale Höhe der angelegten Spannung (U_{max}), wie sie in Segment 2 dargestellt ist, hat den größten Einfluss auf den Druckprozess. Die Änderung der Dauer der Spannung im Segment 1 und der Anstiegsrate der Spannung in Segment 2 und/oder die Änderung der Dauer der Spannung im Segment 2, haben einen großen Einfluss auf die Tropfenbildung. Die an das Piezoelement angelegte Spannung steht im direkten Zusammenhang zu dem Volumen des Reservoirs. Demnach verändern schnelle Spannungsänderungen auch das Volumen des Reservoirs schneller, und große Spannungsänderungen führen zu großen Volumenänderungen im Reservoir. Wie schnell sich das Volumen des Reservoirs ändert, wird durch die Anstiegsrate der Spannung bestimmt.

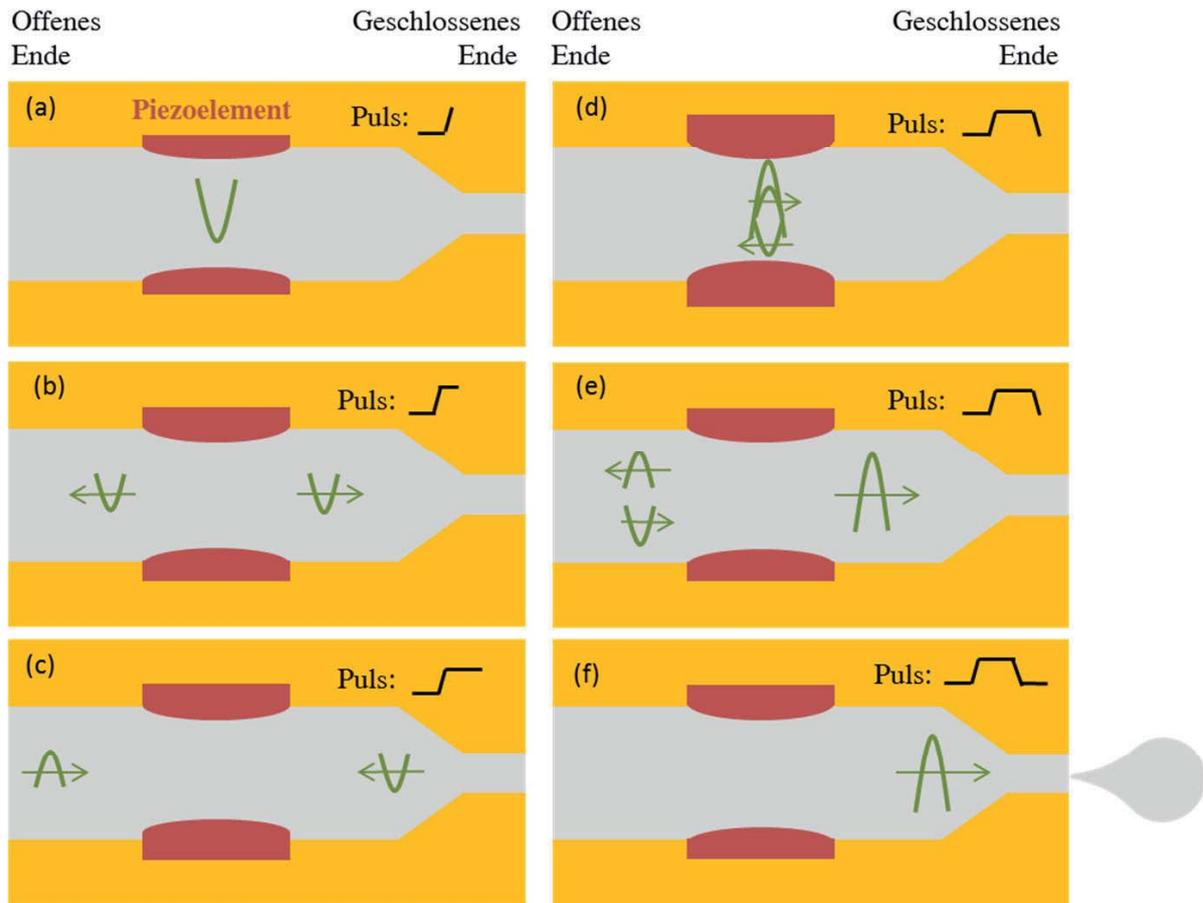


Abb. 2.4 Schematische Darstellung der Druckwellenerzeugung in einer piezoelektrischen Düse (sinngemäß übernommen nach (Angelo 2013)).

Damit die Tinte in der Düse nicht eintrocknet, existiert eine zweite Pulsform für den Bereitschaftszustand der Düse, allerdings mit deutlich kleineren Spannungswerten. Das bedeutet, dass sich die angelegte Spannung nach der Tropfenerzeugung leicht ändert und keinen konstanten Wert für die Vorspannung einnimmt. Durch diese leichte Änderung und damit verbundene Bewegung der Tinte kann das Eintrocknen und Verstopfen der Düse verhindert werden (Dimatix 2006).

2.3.2 Tropfenform

Abbildung 2.5 von Jang et al. (2009) zeigt den Entstehungsverlauf eines Tropfens aus einer piezoelektrischen Düse. Wenn ein Tropfen die Düse verlässt, hat er zunächst eine langgezogene Form. Auf dem Weg zum Substrat verschwindet der Ausläufer und es entsteht im idealen Fall ein sphärischer Tropfen. Die Oberflächenspannung ist entscheidend dafür, ob ein Tropfen leicht gebildet werden kann. Ist sie zu groß und die Druckwelle in der Düse nicht ausreichend, um die Oberflächenspannung zu überwinden, dann kann kein Tropfen ausgestoßen werden. Wenn die Oberflächenspannung zu klein ist, verteilt sich die Tinte um die Düse herum, so dass ebenfalls keine saubere Tropfenbildung möglich ist. Die Viskosität der Tinte ist vor allem für die Länge des Ausläufers wichtig. Tinten mit einer hohen Viskosität formen längere Ausläufer. Entscheidend für eine präzise Positionierung des Tropfens ist, dass der Ausläufer sich während des Fluges zum Substrat mit dem Tropfen verbindet. Wenn der Ausläufer zu lang ist, kann es dazu kommen, dass er in mehrere Satellitotropfen zerfällt, die in unterschiedliche Richtungen zum Substrat fallen. Dadurch wird das Druckbild verschlechtert oder gar unbrauchbar. Satellitotropfen werden aber nicht nur durch die Viskosität verursacht. Sie können auch durch zu hohe Spannungen oder durch auf die Tinte nicht gut abgestimmte Pulsformen entstehen.

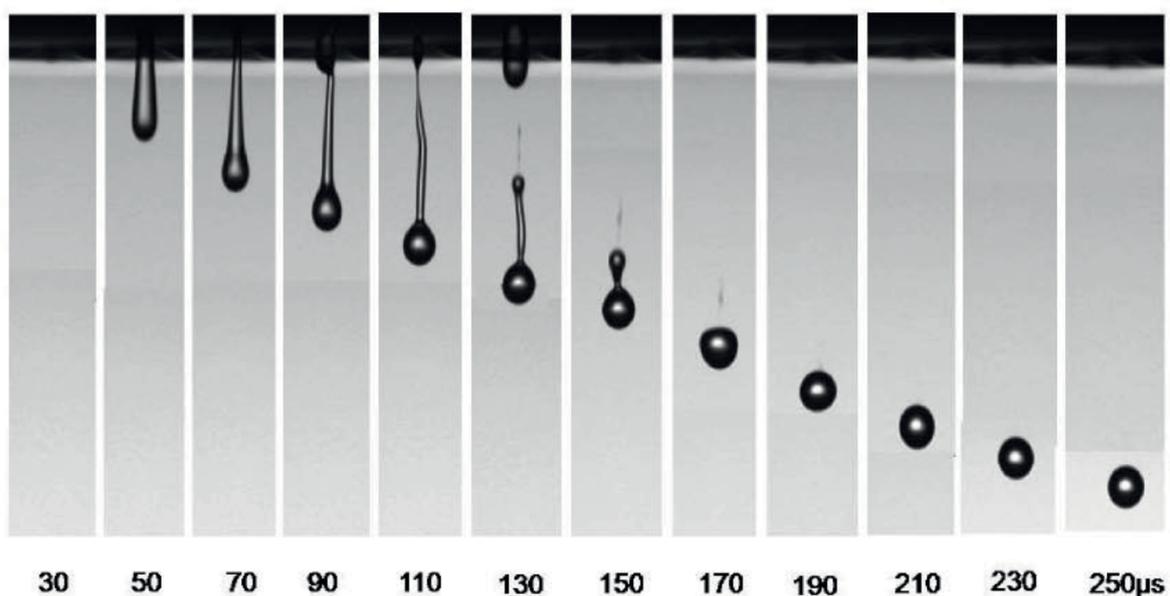


Abb. 2.5 Entstehung eines Tropfens aus seiner piezoelektrischen Düse (aus Jang et al. 2009).



2.3.3 Eigenschaften der Tinte - Einfluss auf das Druckbild

Viskosität und Oberflächenspannung einer druckbaren Dispersion haben einen großen Einfluss auf Tropfengröße, Geschwindigkeit und letzten Endes auch auf das Druckbild. Die Änderung dieser Größen ist bei der Herstellung der Dispersionen oft eine Herausforderung. Möchte man die Viskosität einer Tinte auf wässriger Basis erhöhen, so kann dies im Grunde entweder durch Hinzufügen eines weiteren, möglichst hochviskosen Lösemittels oder Polymers erfolgen, oder aber durch eine erhöhte Partikelbeladung. Entsprechendes gilt nicht nur für wässrige Dispersionen, sondern auch für Dispersionen, die auf Basis organischer Lösungsmittel hergestellt werden. Ein solches Zusatzlösungsmittel darf die Stabilität der Dispersion nicht beeinträchtigen und vor allem die Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel nicht ändern. Polymere Additive können beispielsweise in elektronischen Bauelementen störend wirken. Ein weiterer Nachteil vieler hochviskoser Zusatzlösemittel, wie z. B. Ethylenglykol, ist der hohe Siedepunkt. Es werden hohe Temperaturen benötigt, um solche Zusatzstoffe vollständig aus der gedruckten Schicht zu entfernen.

Eine weitere wichtige Größe beim piezoelektrischen Drucken ist die Partikelgröße. Diese sollte möglichst klein sein, damit ein Verstopfen der Düsen verhindert wird. Je größer der Durchmesser der Druckerdüse, desto größer können die Partikel in der Dispersion sein. Dabei ist jedoch nicht außer Acht zu lassen, dass mit einer größeren Düse auch entsprechend größere Tropfen erzeugt werden und das Druckbild damit für manche Anwendungen eine ungenügende Auflösung besitzt (Derby und Reis 2003).

Ob eine Dispersion als Tinte für das Drucken geeignet ist, kann mit Hilfe der dimensionslosen Kennzahlen abgeschätzt werden. Dazu zählen die Reynolds- (Re), Weber- (We) und Ohnesorge- (Oh) Zahl, die wie folgt definiert sind:

$$Re = \frac{\vartheta \rho a}{\eta} \quad (1)$$

$$We = \frac{\vartheta^2 \rho a}{\gamma} \quad (2)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma \rho a)^{1/2}} \quad (3)$$



mit der Geschwindigkeit ϱ , der Dichte ρ , dem Radius der Druckerdüse a , der Viskosität η und der Oberflächenspannung γ .

Die inverse Ohnesorge-Zahl erlaubt eine Aussage darüber, ob eine stabile Tropfenerzeugung mit der Dispersion möglich ist. Derby und Reis (2003) zeigten, dass die inverse Ohnesorge-Zahl für eine stabile Tropfenerzeugung zwischen 1 und 10 liegen sollte. Für inverse Ohnesorge-Zahlen größer als 14 wurde beobachtet, dass die Tropfen mit einer hohen Geschwindigkeit in Richtung Substrat fallen, so dass sich der Ausläufer des Tropfens in kleinere Satellitotropfen zerteilt, die unkontrolliert auf das Substrat treffen und dadurch zu einem unsauberen Druckbild führen. In Abbildung 2.6 ist der Einfluss der Fluideigenschaften auf die Druckbedingungen bezüglich der Reynolds- und Weberzahl nach Derby (Derby 2010) dargestellt.

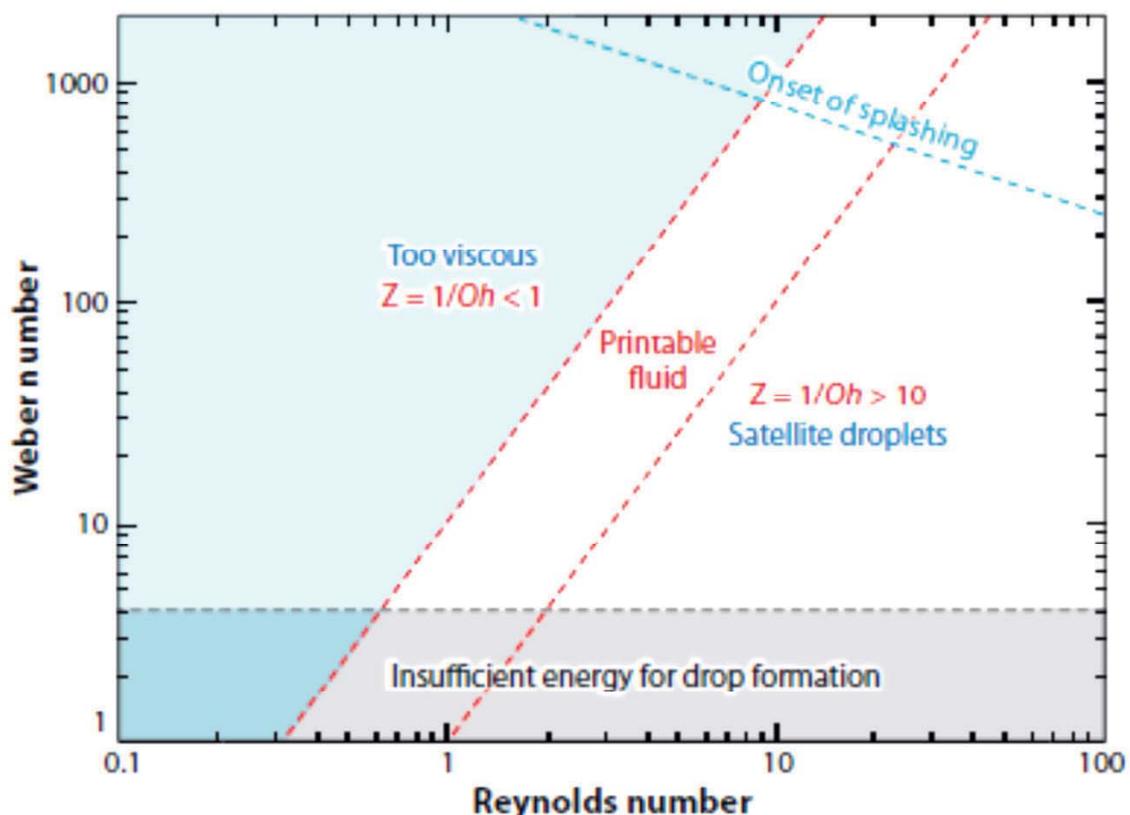


Abb. 2.6 Einfluss der Fluideigenschaften auf die Druckbedingungen bezüglich der Reynolds- und Weberzahl (Derby 2010).



2.3.3.1 Deposition der Tropfen auf das Substrat

Um eine saubere und präzise gedruckte Struktur zu erhalten, dürfen die Tropfen nicht zu stark auf dem Substrat aufprallen und dadurch verspritzen. Meixner et al. (2008) führten dafür die Energie-Zahl (En) ein, die als Verhältnis zwischen kinetischer Energie E_{kin} zur Oberflächenenergie E_{sur} des Tropfens definiert ist:

$$E_{sur} = 4\gamma\pi r^2 \quad (4)$$

$$E_{kin} = \frac{2}{3}\rho\pi r^3 v^2 \quad (5)$$

$$En = \frac{E_{kin}}{E_{sur}} \quad (6)$$

mit dem Tropfenradius r .

Ein Tropfen kann beim Aufprall auf das Substrat in mehrere Tropfen zerspringen, wenn die Zunahme der Oberflächenenergie kleiner ist als die kinetische Energie des fallenden Tropfens. Für Energie-Zahlen kleiner 1 wird beim Aufprall des Tropfens auf das Substrat kein Spritzen beobachtet.

2.3.4 Trocknung

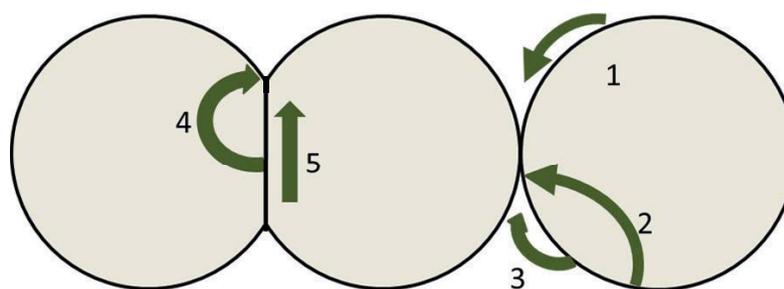
Ein häufig beobachtetes Phänomen beim Tintenstrahldrucken ist der „Kaffeerings-Effekt“. Darunter versteht man die Neigung eines dispergierten Stoffes zur Anlagerung an den Grenzen einer gedruckten Struktur. Die Ursache für die Entstehung eines solchen „Kaffeerings“ ist umstritten. Deegan et al. (1997) erklärten dieses Phänomen mit der höheren Verdampfungsrate an der Tropfengrenzlinie im Verhältnis zur Tropfenmitte. Dadurch, dass der Tropfenrand sich nicht zurückziehen kann, entsteht ein kapillarer Materialfluss von der Tropfenmitte zum Tropfenrand, der zur Ausbildung eines „Kaffeerings“ führt. Sommer und Rozlosnik (2005) hingegen sind der Meinung, dass die Ringbildung unabhängig von dem unbeweglichen Tropfenrand ist, während Hu und Larson (2006) zeigen, dass für den „Kaffeerings“ eine feste Randlinie und die Unterdrückung des Marangoniinflusses

notwendig ist. Bei dem Marangonifluss handelt es sich um einen Stoffstrom entlang der Grenzfläche, ausgehend von einem Ort mit erniedrigter Oberflächenspannung in Richtung der lokal erhöhten Oberflächenspannung (Hu and Larson 2006).

Eine weitere Einflussgröße für die Trocknung der gedruckten Struktur ist der Kontaktwinkel. Untersuchungen von Moon et al. (2006) an einer gedruckten, wässrigen Silizium-Partikel-Dispersion auf OTS (Octadecyltrichlorosilan) beschichtetem Glas zeigen, dass kein „Kaffeering“ ausgebildet wird, wenn der Kontaktwinkel der Dispersion groß ist. Smith et al. (2006) zeigten, dass der Kontaktwinkel einen Einfluss auf die gedruckte Linienbreite hat. Mit größeren Kontaktwinkeln konnten schmalere Linien gedruckt werden.

2.4 Sintern

Die Verfestigung und Verdichtung eines Grünkörpers oder Pulvers zu einem kompakten Material durch thermische Behandlung unterhalb des Schmelzpunktes wird als Sintern bezeichnet. Diffusions-, Verdampfungs- und Kondensationsprozesse spielen dabei eine entscheidende Rolle. Abbildung 2.7 zeigt schematisch die verschiedenen Materialtransportmechanismen während des Sintervorgangs. Beim Sinterprozess werden generell drei Stadien unterschieden, die in Abbildung 2.8 dargestellt sind: das Anfangs-, das Zwischen- und das Endstadium.



- 1 Oberflächendiffusion
- 2 Volumendiffusion von der Oberfläche zum Sinterhals
- 3 Verdampfung/Kondensation
- 4 Volumendiffusion von den Korngrenzen zum Sinterhals
- 5 Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenzen

Abb. 2.7 Diffusionsmechanismen beim Sintervorgang nach Rahaman (2003).

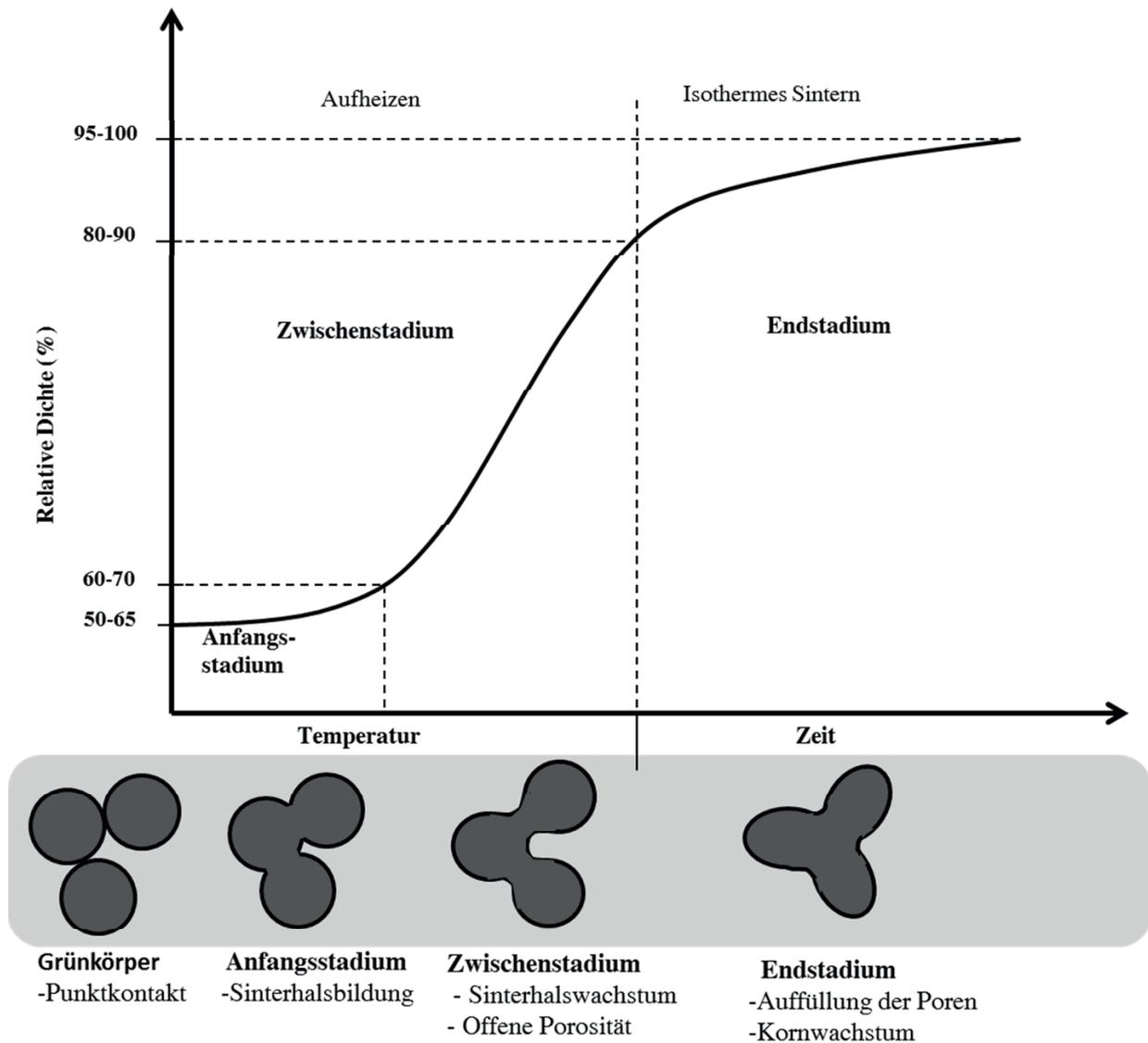


Abb. 2.8 Schematische Darstellung der Stadien während des Sinterprozesses.

Ausgehend vom Grünkörper hat das Material im Anfangsstadium eine hohe Porosität, so dass die Partikel sich umordnen können. Dieses Umordnen führt zu einer Steigerung des inpartikulären Kontakts, welcher die Ausbildung von Sinterhälsen ermöglicht und zur Abrundung der Poren führt. Verdampfungs- und Kondensationsmechanismen spielen bei keramischen Sintervorgängen seltener eine Rolle, dominierend sind die verschiedenen Diffusionsmechanismen (Oberflächen-, Volumen- und Grenzflächendiffusion). Sie unterscheiden sich vor allem in ihrer Kinetik.

Im Zwischenstadium haben die Poren zu Beginn ihre Gleichgewichtsform erreicht und es liegt immer noch eine offene Porosität vor. Im weiteren Verlauf



nimmt die Zahl der Poren durch Porenschrumpfung und Koaleszenz ab, so dass eine geschlossene Porosität entsteht, dann ist das Endstadium erreicht. Parallel dazu kann Kornwachstum stattfinden, wobei die Gesamtenergie durch Abbau der Grenzfläche verringert wird.

Im Endstadium erfolgt die restliche Auffüllung der Poren zu einem dichten Material. Dabei erfolgt Kornwachstum, indem große Körner auf Kosten kleinerer Körner wachsen. Das Ausmaß des Kornwachstums hängt von den Sinterbedingungen und vom Material ab. Generell lässt sich sagen, dass die treibende Kraft für den Sinterprozess die Reduktion des chemischen Potentials oder der Grenzflächenenergie ist (Rahaman 2003).

Eine mögliche Sintermethode ist das Lasersintern, das im Gegensatz zu anderen Sintermethoden, wie Ofensintern oder Mikrowellensintern, eine kurze Prozesszeit, eine effiziente Energieabgabe und eine lokalisierte Wärmelast als Vorteile mit sich bringt. Durch letztere wird das Aufheizen des Substrates reduziert. Damit ist Lasersintern auch eine interessante Methode für das Sintern keramischer Schichten auf Polymer-Substraten, also für flexible (Opto)-Elektronik (Ko et al. 2010).

2.5 Bauelemente mit veränderlichem Widerstand

Veränderliche Widerstandsbauelemente ändern ihren Widerstand in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen. Ein Bauelement, bei dem sich der Widerstand mit der anliegenden Spannung ändert, wird als Varistor bezeichnet. Die Strom-Spannungs-Kennlinie hat einen nichtlinearen Verlauf und der Widerstand sinkt mit zunehmender Spannung. Für Metalloxidvaristoren wird häufig ZnO verwendet. Die charakteristische Kennlinie kommt durch Halbleiterübergänge an den Körner zustande. Varistoren kommen häufig als Überspannungsschutz zum Einsatz, da sie in der Lage sind, hohe Überlastungen auszuhalten. Ein Bauelement, bei dem der elektrische Widerstand von dem bisher durch das Bauelement geflossenem Strom abhängt, also quasi von seiner Vergangenheit, wird Memristor genannt. Das Wort setzt sich aus den englischen Begriffen Memory (Speicher, Gedächtnis) und Resistor (Widerstand) zusammen. Die meisten in der Literatur beschriebenen Memristoren bestehen aus einer isolierenden oxidischen Nanopartikel-Schicht, wie z. B. TiO₂, CuO oder NiO, die zwischen zwei Metallschichten eingeschlossen ist. Chen et al. (2013) beschreibt, dass aufgrund der Diffusion von Sauerstoff-Ionen in der oxidischen Schicht durch das angelegte



elektrische Feld, entsprechend der Polarität leitfähige Filamente entstehen oder aber abgebaut werden. Dies führt zu der Eigenschaft von Memristoren, dass der Widerstand vom bisher geflossenen Strom abhängt. Eine charakteristische Kennlinie für einen Memristor besteht aus zwei Schlaufen, die einen gemeinsamen Nullpunktdurchgang haben. In der Literatur werden zwei Typen von Memristoren beschrieben: Ein Typ-I Memristor weist eine Kennlinie mit einem Kreuzungspunkt im Ursprung auf, während ein Typ-II Memristor keinen Kreuzungspunkt zeigt. Der Typ-II Memristor ist in der Literatur sehr umstritten und wird in theoretischen Arbeiten, aufgrund des fehlenden Kreuzungspunktes, als Memristor sogar ausgeschlossen (Biolek et al. 2011). Ein solcher Kennlinienverlauf wurde bereits mehrfach experimentell gemessen, jedoch kann dieser Verlauf nicht immer einem memristiven Effekt zugeschrieben werden (Pershin und Di Ventra 2011). In Abbildung 2.9 sind die klassischen Verläufe der Strom-Spannungs-Kennlinien für einen Varistor und einen Memristor dargestellt.

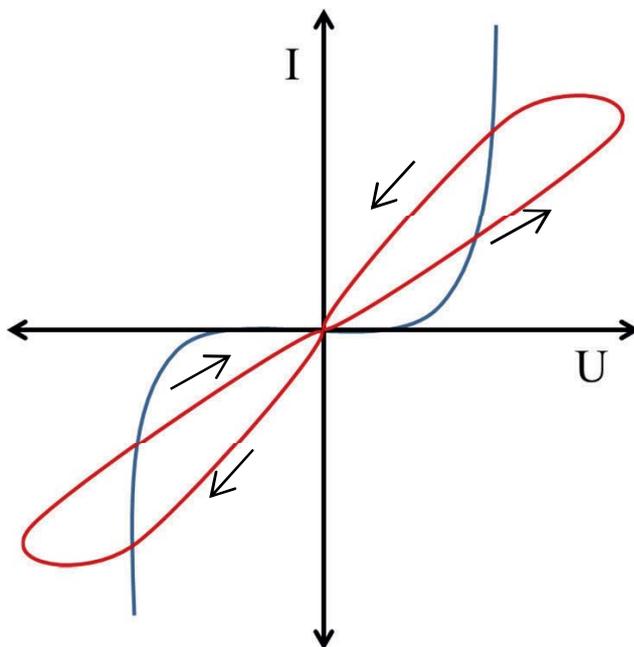


Abb. 2.9 Typischer Verlauf von Strom-Spannungs-Kennlinien eines Varistors (blau) und eines Memristors (rot).





3 Methoden und experimentelle Durchführung

Die hier aufgeführten Messungen wurden zum Großteil von mir persönlich durchgeführt. Bei den übrigen Messungen sind die entsprechenden Kollegen am Ende der verwendeten Methodenbeschreibung namentlich erwähnt.

3.1 Kolloidale ZnO-Dispersionen

In dieser Arbeit wurden ZnO-Nanopartikel verwendet, die mit Hilfe der chemischen Gasphasensynthese (CVS) hergestellt wurden (Schilling und Winterer 2014). Diese Methode bietet den Vorteil, dass hochkristalline und schwach agglomerierte Partikel mit einer schmalen Größenverteilung hergestellt werden können. Aus diesem ZnO-Nanopulver wurden wässrige Dispersionen unter Verwendung eines Stabilisators hergestellt.

3.1.1 ZnO-Nanopartikel-Dispersionen stabilisiert mit L-Cystein

Die verwendeten ZnO-Partikel, mit einer Primärpartikelgröße von 13 nm (aus der Linienbreite der XRD Daten bestimmt), wurden mit der Aminosäure L-Cystein in Wasser stabilisiert. Dafür wurden zunächst 100 mg L-Cystein (ABCR, 98%) in 10 ml Reinstwasser (ca. 0,054 $\mu\text{S}/\text{cm}$) gelöst. Der pH-Wert wurde mit einer 1M NH_4OH Lösung (Alfa Aesar) auf pH 9 eingestellt. Anschließend wurde die Lösung zu 50 mg ZnO Pulver gegeben und 10 Minuten lang mittels eines Ultraschallfingers (Hielscher UP200S, 200 W, 24 kHz) dispergiert.



3.1.2 ZnO-Nanopartikel-Dispersionen stabilisiert mit Salzen der Polyacrylsäure (PAS)

Es wurde zunächst eine wässrige PAS-Stammlösung hergestellt. Dafür wurden 0,1g PAS (Alfa Aesar, 25 gew%) mit 30 ml Reinstwasser gemischt und der pH-Wert mit 1M NH_4OH Lösung (Alfa Aesar) auf pH 6 gebracht. Es ist bekannt, dass ZnO im sauren und basischen Milieu zersetzt wird, so dass die pH-Wert-Anpassung der PAS wichtig ist, damit es nicht direkt zur Auflösung der ZnO-Partikel kommt (Degen und Kosec 2000). 5 ml der PAS-Lösung wurden zu 25 mg ZnO-Pulver gegeben und 30 Minuten lang mit einem Ultraschallfinger dispergiert (Hielscher UP200S, 200 W, 24 kHz). Trotz einer Kühlung der Dispersion während der Ultraschallbehandlung wurde nach 10 Minuten eine 5-minütige Pause eingelegt, um ein zu starkes Erwärmen und damit die Reagglomeration der Partikel zu vermeiden.

3.2. Tintenstrahldrucken

Die Weiterverarbeitung der kolloidalen Dispersionen erfolgte mit dem Tintenstrahldruckverfahren. Es wurden Schichten aus ZnO-Nanopartikeln und Leiterbahnen aus Ag-Nanopartikeln auf Quartz- und Silizium-Substrate mit unterschiedlichen Druckersystemen hergestellt.

3.2.1 Fujifilm Dimatix Material Drucker DMP2800

Bei dem DMP2800 (Abb. 3.1) handelt es sich um einen piezoelektrischen DoD Drucker mit dem eine Vielzahl von Tinten, bestehend aus stabilen kolloidalen Dispersionen, auf beliebige Substrate gedruckt werden können. Ein großer Vorteil dieses Drucksystems ist die Option mit mehreren Düsen gleichzeitig drucken zu können. Der Druckkopf enthält 16 quadratische Düsen mit einer Kantenlänge von 21 μm , die einzeln über die Software ansteuerbar sind. Das Drucken mit mehreren Düsen gleichzeitig ist allerdings lediglich mit nebeneinander liegenden Düsen möglich. Dem Drucker stehen zwei verschiedene Druckköpfe mit einem Tropfenvolumen von 10 pl oder 1 pl zur Verfügung, die jeweils auf eine Kartusche mit einem Füllvolumen von 1,5 ml aufgesetzt werden. Des Weiteren ist der Druckkopf

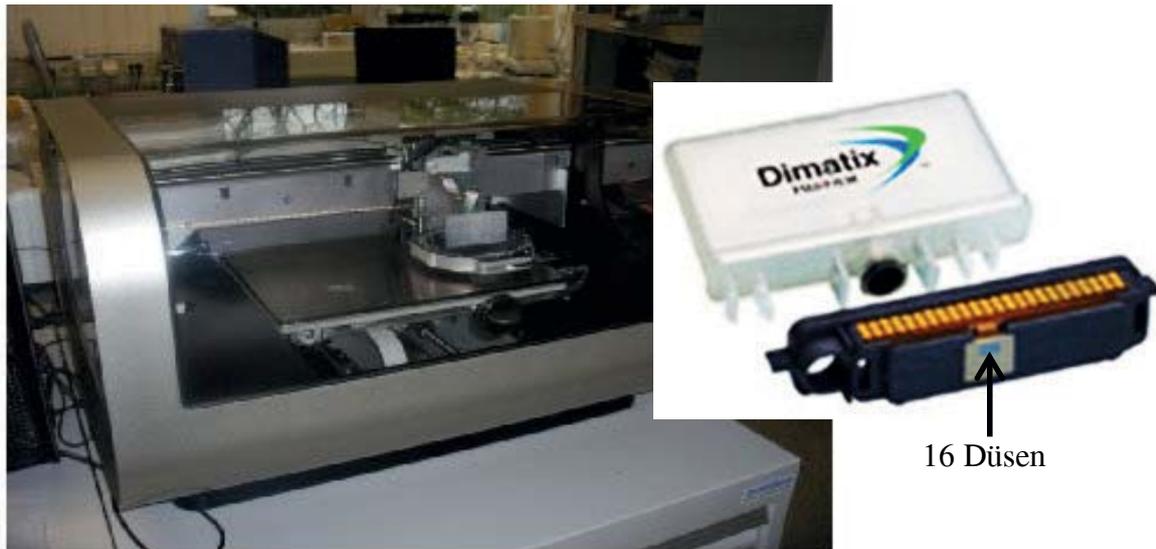


Abb. 3.1 Dimatix Material Drucker DMP2800. Rechts: Druckkopfeinheit mit Reservoir.

bis 80 °C beheizbar, wodurch auch das Drucken von Tinten mit hoher Viskosität möglich wird. Die angelegte Pulsform, die zur Tropfenerzeugung benötigt wird, kann durch die dazugehörige Software erstellt werden. Der Tropfenabstand wird über den Winkel der Düsen zur Druckrichtung mechanisch eingestellt, was eine exakte Einstellung erschwert. Um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen, kann die Substratplatte, und damit auch das darauf liegende Substrat, bis auf 60 °C beheizt werden. Die Substrathalterung auf der Lochplatte wird durch ein leichtes Vakuum realisiert. Das gewünschte Druckmuster kann ebenfalls über die dazugehörige Software erstellt werden. Zur Positionierung der Druckerdüse auf dem Substrat und Einstellung des Druckstartpunktes steht eine Kamera zur Wahl, die fest an der Druckeinheit montiert ist. Eine weitere Kamera steht zur Tropfenbeobachtung zur Verfügung. Die Druckparameter können während der Tropfenbeobachtung angepasst werden, um möglichst schnell die geeigneten Parameter für die Tinte zu finden. Darüber hinaus enthält der DMP2800 eine integrierte Reinigungseinheit. Dabei wird mit Überdruck Tinte aus den Düsen auf ein Reinigungspad getropft. Diese Reinigungsmethode erweist sich allerdings oft als ungeeignet, da teilweise die Verstopfungen der Düsen noch verstärkt werden.

Um zu den gewünschten Strukturen in guter Qualität zu gelangen, wird die verwendete Tinte durch einen 0,2- μm -Partikelfilter filtriert, um mögliche Verunreinigungen wie z. B. Staub zu beseitigen und das Risiko, dass die Düsen verstopfen, zu minimieren. Anschließend wird die Kartusche mit der filtrierten Dispersion befüllt. Die Auswahl der Düsen (10 pl oder 1 pl Volumen) richtet sich zum einen nach der gewünschten Druckstruktur, zum anderen aber auch nach der Partikel-

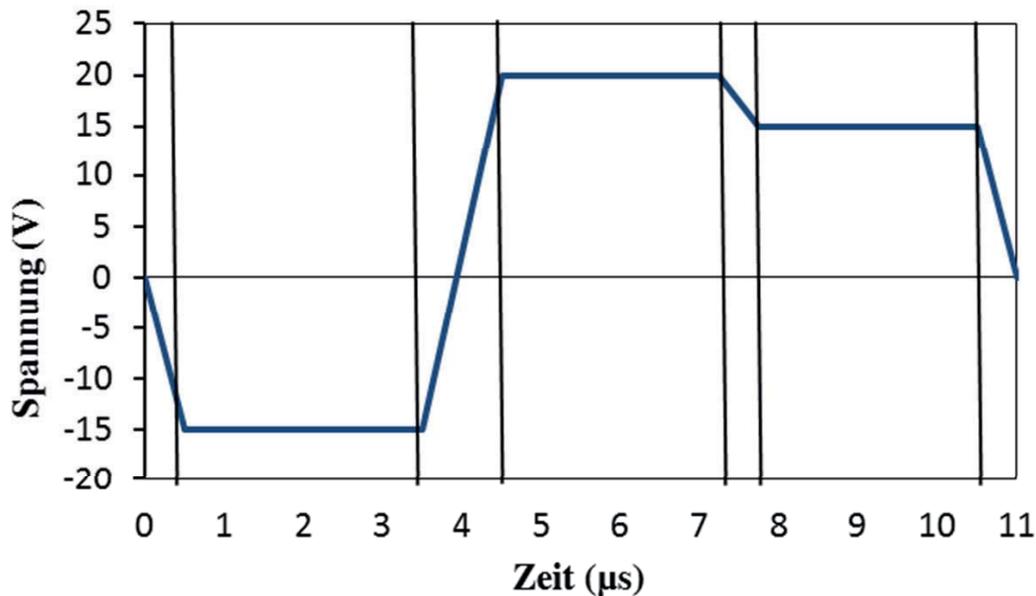


Abb. 3.2 Bipolare Pulsform für das Drucken mit einer Ag-Dispersion mit dem Dimatix Material-Drucker.

größe. Je kleiner die Tropfen, desto feiner kann gedruckt werden. Sind die Partikel zu groß oder schlecht dispergiert, besteht die Gefahr, dass die Düsen verstopfen und damit kein gutes Druckergebnis erreicht werden kann.

Als nächstes müssen geeignete Druckparameter für die Tinte gefunden werden. Dafür muss eine entsprechende Pulsform (Abb. 3.2) erzeugt und die Frequenz beim Drucken angepasst werden. Über die Ansteuerungssoftware können die Tropfen durch eine CCD Kamera beobachtet und die Druckerparameter dementsprechend optimiert werden. Nicht immer sind alle 16 Düsen gleichermaßen funktionsfähig, so dass man über die Beobachtungsstation eine Auswahl an Düsen treffen kann, mit der dann gedruckt wird. An dieser Stelle sei noch einmal zu erwähnen, dass nur nebeneinander liegende Düsen gleichzeitig verwendet werden können. Es wurde häufig beobachtet, dass selbst bei einer neuen Druckeinheit bereits Düsen defekt oder teilweise verstopft waren, auch wenn nur mit Reinstwasser zu Testzwecken gedruckt wurde. Demnach ist es selten möglich, mit allen 16 Düsen gleichzeitig zu drucken. In der Praxis erwiesen sich maximal 5 nebeneinander liegende, funktionsfähige Düsen als realistisch. Nachdem die Druckparameter soweit optimiert wurden, dass stabile Tropfen (ohne Satelliten) erzeugt werden, kann die gewünschte Struktur über die Software ausgewählt und gedruckt werden. Für die Auflösung der gedruckten Struktur ist die Ausbreitung des Tropfens auf dem Substrat entscheidend. Dabei spielt die Tropfengröße und die Wechselwirkung der



Tabelle 3.1 Druckparameter für das Drucken mit Ag-Tinte.

Frequenz f (Hz)	Tropfen/ Steuerimpuls	Düsendurchmesser (μm)	Tropfenvolumen (pl)	Druckhöhe (μm)
5	1	20	1	500

Tinte mit dem Substrat eine wichtige Rolle. Bevor nun die gewünschte Struktur auf einem Substrat gedruckt werden kann, müssen zunächst noch der Tropfenabstand und die Druckhöhe ausgewählt werden. Als Druckhöhe ist der Abstand zwischen der Druckerdüse und dem Substrat zu verstehen. Eine Druckhöhe von 500 μm erwies sich nach Auswertung der Tropfenbilder (Abschnitt 4.2.1.1) als geeignet. Für die Auswahl des richtigen Tropfenabstands werden mehrere Linien mit unterschiedlichen Tropfenabständen von 5-30 μm in 5 μm Schritten auf ein Testsubstrat gedruckt. Anschließend erfolgt eine erste qualitative Begutachtung der gedruckten Strukturen mit einem Lichtmikroskop (Olympus). Nach Auswahl des Tropfenabstandes kann die gewünschte Struktur mit den optimierten Parametern gedruckt werden.

Für das Drucken von Leiterbahnen mit einer Silber-Nanopartikel-Dispersion (Sigma-Aldrich) wurde die in Abbildung 3.2 dargestellte Pulsform verwendet. Die Druckerparameter, die standardmäßig für diese Tinte gewählt wurden, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Je nach Anwendung wurden der Tropfenabstand und die Anzahl der übereinander gedruckten Schichten variiert.

3.2.2 Microfab Druckkopf

Die Vorgehensweise für das Drucken mit dem Microfab Druckkopf ist grundsätzlich analog zum Dimatix Material Drucker (Abschnitt 3.2.1). Die Unterschiede sind, dass hier nur eine Düse zur Verfügung steht und dass sich das Substrat unter der Druckerdüse bewegt und der Druckkopf fest fixiert ist. Dementsprechend wird die Druckgeschwindigkeit (v_D) über die Geschwindigkeit des xyz-Translations-tisches gesteuert, auf dem sich das Substrat befindet.

Das Druckersystem der Firma Microfab besteht aus einem beheizbaren DoD Druckkopf mit einem Düsendurchmesser von 60 μm . Das Reservoir für die Tinte ist eine handelsübliche Spritze, die auf den Druckkopf geschraubt wird. Für die Tropfenerzeugung wird eine Ansteuerungseinheit (*Jet drive III*) in Kombination mit einem *LabVIEW* Programm verwendet. Darüber können die Pulsform, die

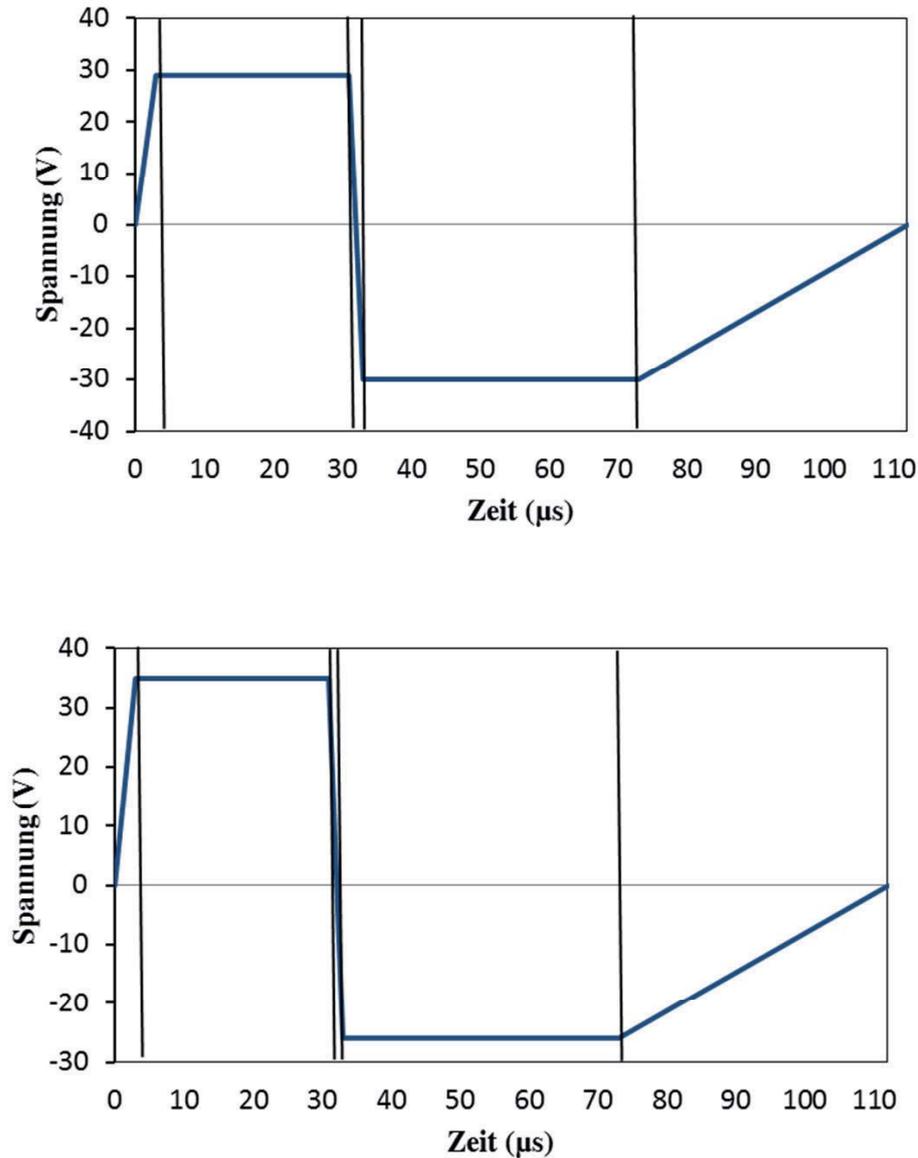


Abb. 3.3 Verwendete Pulsform die für das Drucken von ZnO-PAS- (oben) und ZnO-Cystein-Dispersionen (unten).

Anzahl der Tropfen pro Puls, die Frequenz und die Druckgeschwindigkeit variiert werden. Das zu bedruckende Substrat befindet sich auf einer Lochplatte, die über einen xyz -Translationstisch bewegt werden kann. Zur Tropfenbeobachtung stehen eine CCD Kamera und ein Stroboskop zur Verfügung. Darüber lassen sich Bilder der Tropfenerzeugung aufnehmen und daraus weitere Parameter, wie das Tropfenvolumen oder die Geschwindigkeit der Tropfen, bestimmen.

Für das Drucken mit der ZnO-PAS-Dispersion wurde die obere bipolare Pulsform (Abb. 3.3) bei einer Frequenz von 5-12 Hz verwendet. Die Druckgeschwindigkeit bzw. Geschwindigkeit des Translationstisches wurde entsprechend angepasst und lag zwischen 60 und 200 $\mu\text{m/s}$. Für die L-Cystein stabilisierte ZnO-



Dispersion ergab sich eine ähnliche Pulsform, wie für die ZnO-PAS-Dispersion (Abb. 3.3 unten). Für die in Abschnitt 4.2.1.2 dargestellten Ergebnisse wurden unterschiedliche Druckgeschwindigkeiten bei einer Frequenz von 5 Hz verwendet.

3.3 Lasersintern

Um homogene und möglichst dichte Nanopartikelschichten zu erhalten, bedarf es einer thermischen Behandlung der gedruckten Schichten. Für das Lasersintern wird ein kontinuierlich strahlender (*cw*) HeCd Laser (IK 3802 R-G, Soliton) mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm und einer maximalen Laserleistung von 80 mW über eine 40 mm Linse auf das Substrat fokussiert. Der Laserstrahl rastert das Substrat ab, indem das Substrat mit Hilfe eines Translationstisches relativ zum Laserstrahl bewegt wird. Die Schreibgeschwindigkeit wird über die Verfahrgeschwindigkeit des Translationstisches reguliert und kann über ein *LabVIEW* Programm, wie auch die Linienanzahl, -länge und -abstand, gesteuert werden. Die Laserleistung kann über einen verstellbaren ND (neutral density) Filter abgeschwächt werden. Der Filter befindet sich zwischen dem Laserstrahlausgang und dem ersten Spiegel. Die Laserleistung wird mit einem Powermeter (Vega 10A-P-V3, Ophir Photonics) am Ende des Strahlengangs gemessen.

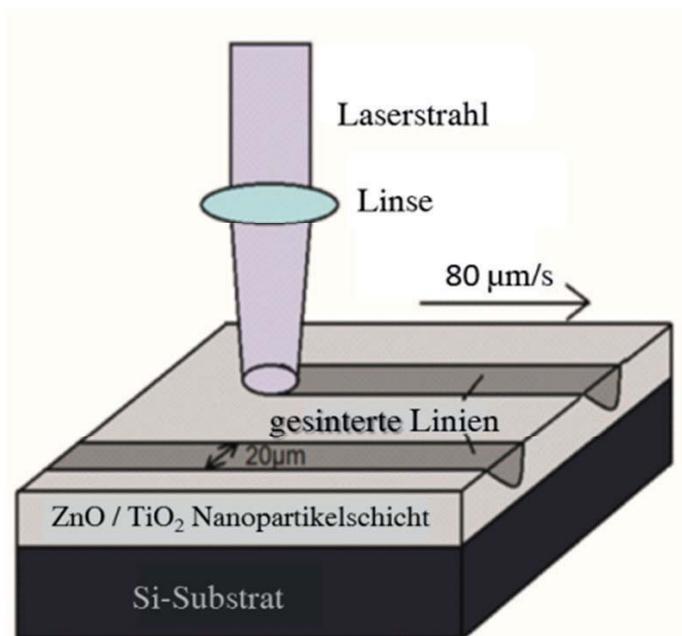


Abb. 3.4 Schematischer experimenteller Aufbau des Lasersinterns von ZnO oder TiO₂-Nanopartikelschichten.



In den in Kapitel 4.3 beschriebenen Experimenten wird die Auswirkung des Lasersinterns auf ZnO-, TiO₂- und ZrO₂-Nanopartikelschichten erläutert. Alle Partikelsorten wurden mittels der CVS-Methode hergestellt und anschließend jeweils in 2-Propanol mit Hilfe eines Ultraschallfingers dispergiert. Die Herstellung der Schichten erfolgte mittels Dip-Coating, wobei ein Si-Substrat (10x10 mm), welches vorher in einer „Piranha“-Lösung (3H₂SO₄ : 1H₂O₂) gereinigt wurde, in die Nanopartikeldispersion getaucht und anschließend an Umgebungsluft getrocknet wurde. Der He-Cd Laser wurde durch eine 40 mm Linse unter einem Einfallswinkel von 90° auf die Probe fokussiert. Die Probe wurde durch einen xy-Translationstisch mit einer Geschwindigkeit von 80 µm/s in eine Richtung bewegt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Die Laserleistung wurde in 5 mW Schritten von 10 mW - 80 mW variiert und jeweils eine Linie über das gesamte Substrat mit entsprechender Laserleistung geschrieben. Dies entspricht einer Leistungsdichte von 12 kW/cm² - 102 kW/cm² für einen Laserspotdurchmesser von 10 µm.

3.4 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird ein monochromatischer Laserstrahl durch die Probe geleitet und das an den Partikeln gestreute Laserlicht in einem Einfallswinkel von 173° detektiert. Durch die Brown'sche Molekularbewegung der Partikel kommt es zu zeitlichen Fluktuationen der Streulichtintensität, die von einem Photomultiplier erfasst und mit Hilfe eines Korrelators ausgewertet werden. In Abbildung 3.5 ist das Funktionsprinzip der dynamischen Lichtstreuung schematisch dargestellt. Diese Intensitätskorrelationsfunktion wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \frac{1}{t_M} \int_0^{t_M} I(t) \cdot I(t + \tau) dt \quad (3.1)$$

$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$ ist der Ensemble-Mittelwert des Produktes der Lichtintensität I zwischen den Zeiten $t=0$ und $t + \tau$. Die normierte Autokorrelationsfunktion $g_2(\tau)$ wird erhalten, indem Gleichung 3.1 durch das mittlere Intensitätsquadrat $\langle I(t) \rangle^2$ dividiert wird:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3.2)$$

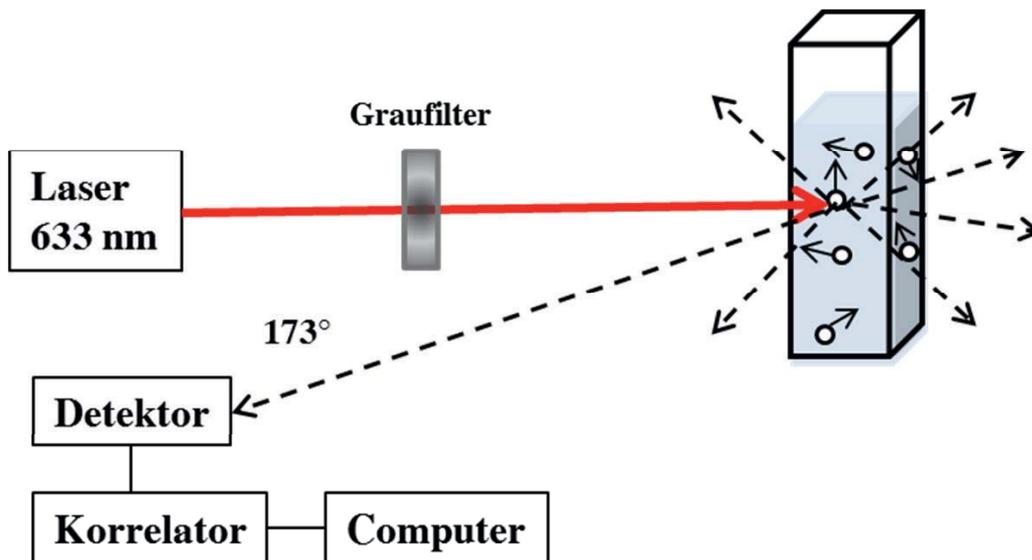


Abb. 3.5 Funktionsprinzip der dynamischen Lichtstreuung (nach dem Malvern Zetasizer Handbuch).

Die gemessene Streulichtintensität ist proportional zur elektrischen Feldamplitude $E(t)$ des Detektors, so dass sich aus Gleichung 3.2 durch Normierung auf das elektrische Feld folgende Autokorrelationsfunktion ergibt:

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E(t) \rangle^2} \quad (3.3)$$

Je kleiner die Partikel in der Dispersion sind, desto schneller sind die Fluktuationen der Streulichtintensität, da kleine Partikel auch entsprechend schneller diffundieren als große Partikel.

Die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes $g_1(\tau)$ wird mit der Autokorrelationsfunktion der Intensität $g_2(\tau)$ über die Siegert-Beziehung folgendermaßen verknüpft:

$$g_2(\tau) = 1 + B g_1(\tau)^2 \quad (3.4)$$

B ist hierbei eine vom Experiment abhängige Konstante. Für den monodispersen Fall entspricht die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes einer einfachen Exponentialfunktion:



$$g_1(\tau) = e^{(-q^2Dt)} \quad (3.5)$$

Mit dem Streuvektor q :

$$q = \left(\frac{4\pi m}{\lambda}\right) \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (3.6)$$

Dabei ist m der Brechungsindex der Lösung, λ die Wellenlänge des monochromatischen Lichts und Θ der Streuwinkel zwischen dem einfallenden Licht und dem Detektor. Aus dem exponentiellen Abfall kann dann der Diffusionskoeffizient D berechnet werden. Die Stokes-Einstein-Gleichung liefert die Beziehung zur Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot d_H} \quad (3.7)$$

Mit der Boltzman-Konstante k_B , der Temperatur T , Viskosität η und dem hydrodynamischen Durchmesser d_H (Pecora 2000; Hassan et al. 2015).

Die Partikelgrößenverteilung und der daraus resultierende hydrodynamische Durchmesser wurden mit einem Zetasizer Nano ZS (Malvern) gemessen. Für die Messung wird ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm verwendet. Es wird 1 ml der Dispersion in eine Küvette gefüllt und bei Raumtemperatur vermessen.

3.5 Zetapotential

Das Oberflächenpotential von Partikeln in einer Dispersion kann nicht direkt gemessen werden, weil die Partikel in der Lösung nie ohne gebundene Ionen aus dem Lösungsmittel vorliegen. Deshalb misst man das Zetapotential zur Charakterisierung der Oberflächenladung. Die Bestimmung des Zetapotentials erfolgt über Elektrophorese. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes bewegen sich die geladenen Partikel in der Dispersion zur gegensinnig gepolten Elektrode. Dies hat zur Folge, dass die diffuse Schicht abgestreift werden kann, so dass nur noch die fest fixierte Stern-Schicht an den Partikeln gebunden ist. Das Potential, das nach Abstreifen der diffusen Schicht an der Scherebene vorliegt, ist das Zetapotential.



Das Messprinzip beruht auf der Laser-Doppler-Anemometrie, mit der die Partikelgeschwindigkeit bestimmt werden kann (Uzgiris 1981). Unter Verwendung eines Lasers mit einer Wellenlänge von 633 nm wird die durch den Dopplereffekt erzeugte Frequenzverschiebung des an den Partikeln gestreuten Laserlichts detektiert. Diese Frequenzverschiebung ist abhängig von der elektrophoretischen Mobilität μ_E der Partikel und damit auch von deren Ladung.

$$\mu_E = \frac{v \left[\frac{\mu m}{s} \right]}{E \left[\frac{V}{cm} \right]} \quad (3.8)$$

Dabei ist v die Teilchengeschwindigkeit und E die elektrische Feldstärke. Aus der elektrophoretischen Mobilität kann das Zetapotential berechnet werden. Es können zwei Näherungen betrachtet werden. Für kleine Partikel mit einer dicken Doppelschicht greift die Hückel-Näherung:

$$\mu_E = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi}{\eta} \quad (3.9)$$

Während für große Partikel mit dünner Doppelschicht die Smoluchowski-Näherung herangezogen wird:

$$\mu_E = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \xi}{\eta} \quad (3.10)$$

Dabei ist η die dynamische Viskosität, ε_0 die elektrische Feldkonstante und ε die Dielektrizitätskonstante.

Für die Messung des Zetapotentials wurde ebenfalls der Zetasizer Nano ZS (Malvern) verwendet. Es wurden pH-abhängige Zetapotential-Messungen mit Hilfe des Autotitrators MTP2 (Malvern) durchgeführt. Die Nanopartikel wurden in einer 0.01 M NaCl-Lösung dispergiert, da während der Messung eine konstante Leitfähigkeit gewährleistet sein muss. Reinstwasser, das für die Herstellung der Dispersionen verwendet wird, hat eine zu niedrige Leitfähigkeit, so dass eine Erhöhung des Elektrolyt-hintergrunds durch NaCl erfolgen muss. NaOH- und HCl-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen wurden als Titranten verwendet. Für eine Zetapotential-Messkurve des gesamten pH Bereichs wurden 10 ml der Dispersion vom Ausgangs-pH-Wert zunächst in den sauren Bereich titriert und anschließend eine zweite Titration mit 10 ml Dispersion vom Ausgangs-pH-Wert in

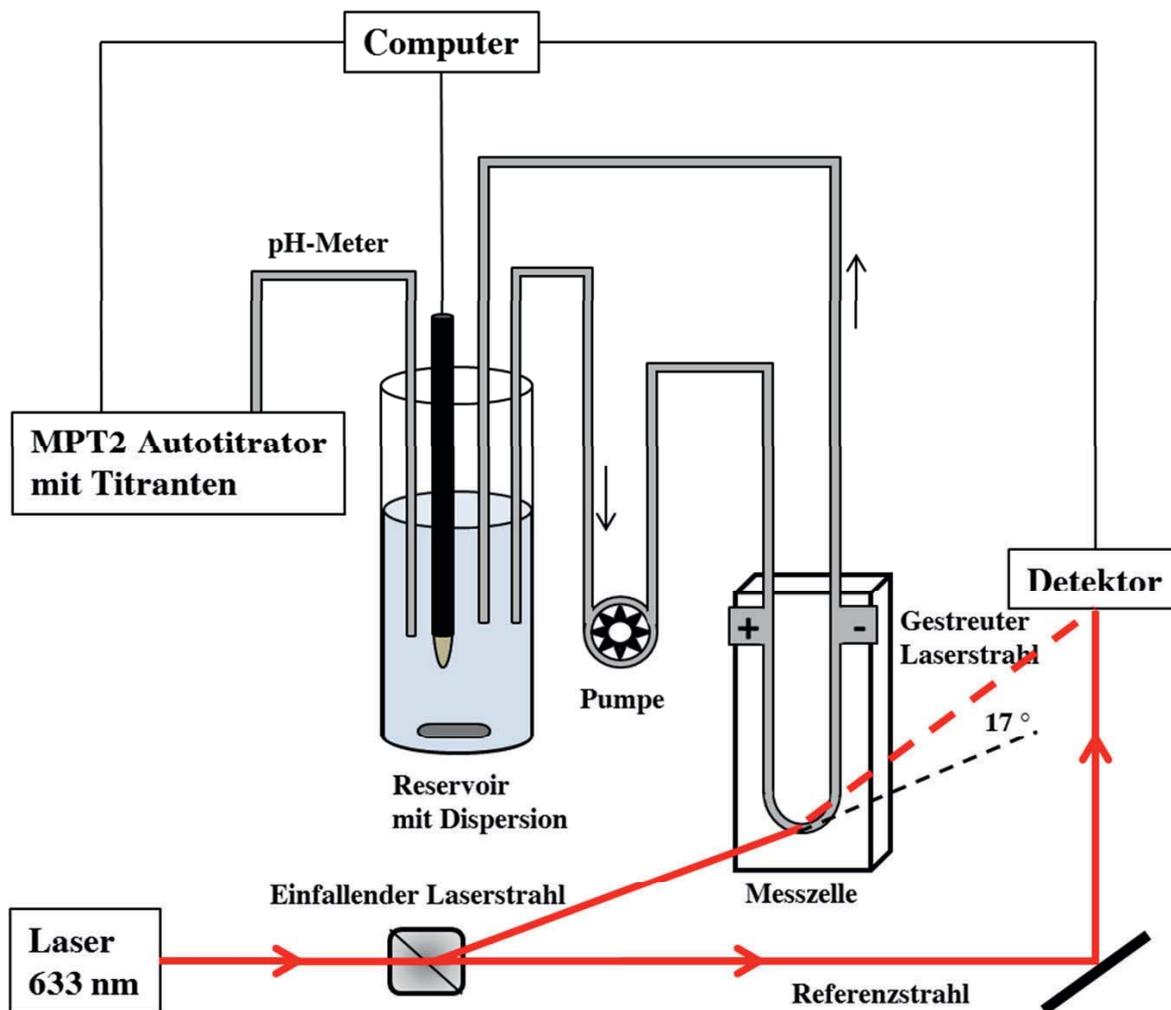


Abb. 3.6 Messaufbau zur Bestimmung des Zetapotentials (nach dem Malvern Zetasizer Handbuch).

den basischen Bereich durchgeführt, wobei das Zetapotential in 0,7-pH-Schritten aufgenommen wurde. Der Messaufbau ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

3.6 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mit Hilfe der Röntgenbeugung können Rückschlüsse über die Kristall- und Mikrostruktur (Kristallitgröße und Mikrodehnung) gezogen werden. Trifft kohärente Röntgenstrahlung eine kristalline Probe kommt es zur Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen, wenn ihr Abstand und die Wellenlänge der auftreffenden Röntgenwellen die gleiche Größenordnung haben. Die geometrische Bedingung ist durch die Bragg-Gleichung gegeben (Grauer 1970):



$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.11)$$

Dabei ist n die Beugungsordnung, λ die Wellenlänge, d der Netzebenenabstand und θ der Beugungswinkel.

Die Kristallstruktur und Kristallitgröße der Nanopartikel wurden mit einem PANalytical Röntgendiffraktometer (X'Pert Pro) gemessen. Über eine Cu-Röhre (40 kV, 40 mA) wird eine Ni-gefilterte Cu-K $_{\alpha}$ Strahlung (1.5 Å) verwendet und die gebeugte Strahlung mit einem X'Celerator Detektor gemessen. Die Röntgenbeugungsdaten wurden durch Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm MAUD (Lutterotti und Scardi 1990) angepasst. Die Messungen wurden von Alexander Kompch und Carolin Schilling durchgeführt (NPPT).

3.7 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES und EXAFS)

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird die Absorption von Röntgenphotonen untersucht, genauer gesagt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Photonenenergie. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz wird elektromagnetische Strahlung beim Durchgang durch eine zu untersuchende Probe in ihrer Intensität geschwächt:

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (3.12)$$

I_0 ist die einfallende Röntgenintensität, I_t die transmittierte Intensität, x die Dicke der durchstrahlten Probe und μ der Absorptionskoeffizient.

Durch die Röntgenstrahlung werden Rumpfelektronen in unbesetzte Energieniveaus oberhalb der Fermi-Energie angeregt. Die entstandenen Photoelektronen breiten sich als Elektronenwelle aus, die an Nachbaratomen gestreut wird. Wird ein Rumpfelektron ins Kontinuum angeregt, so entsteht eine scharfe Absorptionskante. Die oszillierende Struktur in einem Röntgenstrahlabsorptionsspektrum (Abbildung 3.7) ist ein Interferenzmuster, das sich aus der Eingangselektronenwelle und der zurückgestreuten Elektronenwelle ergibt. Es wird bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie zwischen zwei Bereichen unterschieden: Dem Nahkantenbereich (XANES), der sich in einem Energiebereich von etwa 50 – 100 eV erstreckt, und den erweiterten Energiebereich (EXAFS) bis etwa 400 – 2000 eV (Aksenov et. al 2001). Der XANES-Bereich liefert Informationen über unbesetzte Elektronenzustände in den Atomorbitalen des untersuchten Elements und

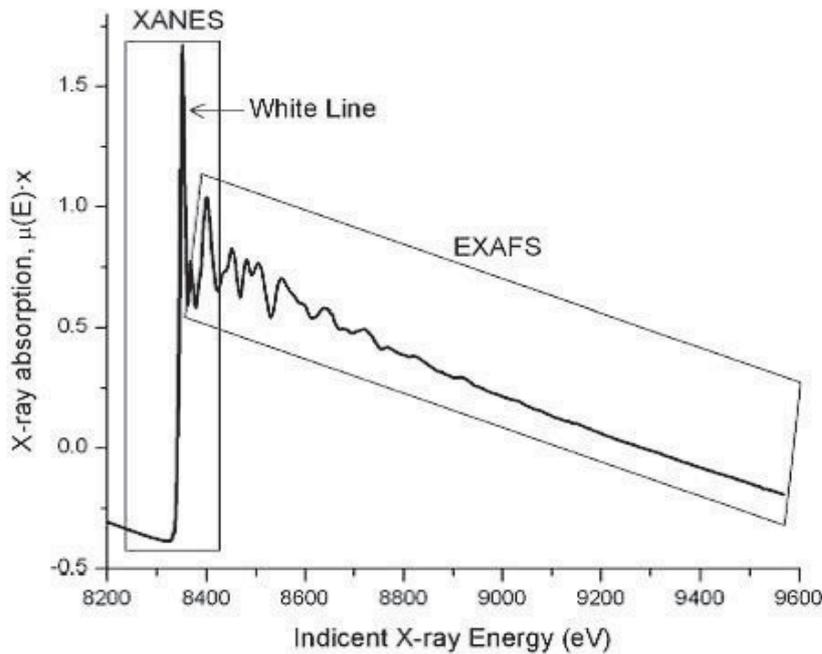


Abb. 3.7 Beispiel eines Röntgenabsorptionsspektrums mit den charakteristischen XANES- und EXAFS Bereichen (entnommen aus (Kelly 2008)).

somit über die Koordinationschemie des absorbierenden Atoms. Der EXAFS-Bereich hingegen gibt Auskunft über die Koordinationszahl des absorbierenden Atoms oder über die Bindungsabstände zwischen dem absorbierendem Atom und dem rückstreuenden Atomen. Mit Hilfe einer Reverse Monte Carlo (RMC) Simulation können durch Anpassung eines theoretischen Modells an die gemessenen Spektren partielle Paarverteilungsfunktionen ermittelt werden, die Aufschluss über die lokale Struktur des Materials geben.

Es wurden Röntgenabsorptionsspektren an der Zink K-Kante von einer eingetrockneten ZnO-Cystein-Dispersion, sowie von ZnO-Nanopartikel-Pulver bei 80K aufgenommen. Die Aufnahme der Transmissions-Spektren erfolgte an der Synchrotron-Strahllinie 20-BM-B des „Advanced Photon Source Argonne National Laboratory“ zusammen mit Alexander Kompch und Severin Lorenz (NPPT).

3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine bildgebende Methode, bei der durch einen feingebündelten Elektronenstrahl eine Probenoberfläche abgerastert wird. Ein Rasterelektronenmikroskop besteht aus einer Elektronenquelle, den Elektronenlin-



sen, einem Vakuumsystem, der Probenhalterung und den Detektoren (Gerber et al. 1986). Durch die Wechselwirkung der Elektronen des Primärstrahls mit der Probe entstehen viele Signale, wobei die Sekundärelektronen (SE), die Rückstreuielektronen (BSE) und die charakteristische Röntgenstrahlung (EDX) die am häufigsten genutzten sind.

REM-Aufnahmen wurden vorgenommen, um die Partikel- bzw. Agglomeratgröße getrockneter Dispersionen zu bestimmen, die Qualität gedruckter Schichten zu beurteilen und den Einfluss des UV Lasersinterns auf die Nanopartikel zu analysieren. Dafür wurde ein Hochvakuum-Rasterelektronenmikroskop (JEOL-JSM-7500F) mit kaltem Feldemitter für hohe Auflösungen verwendet. Neben den Aufnahmen der Sekundärelektronen mit dem SEI-Detektor wurden auch Bilder im Transmissionsmodus aufgenommen, für die der TED-Detektor verwendet wurde. Das Gerät hat einen Vergrößerungsbereich von 25x-1.000.000x und einer maximalen Auflösung von 1.0 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV bzw. 1,4 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 1kV. Man kann Bilder im Hell- und Dunkelfeldmodus aufnehmen. Für die Analyse der Partikelgröße einer Dispersion wurde ein Kupfernetz verwendet, auf das die Dispersion getropft und anschließend getrocknet wurde. Zur Charakterisierung gedruckter und gesinterter Strukturen wurden die Quarz- oder Si-Substrate auf einen Klemmhalter fixiert. Dieser bietet im Gegensatz zu Kohlenstoffpads/Klebern den Vorteil, dass das Substrat leicht wieder abzulösen ist und danach für weitere Untersuchungen verwendet werden kann.

3.9 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie werden die Elektronen durch ein mehrstufiges Linsensystem über elektrische und magnetische Felder gebildet und anschließend auf die Probe weitergeleitet. Die Elektronen durchstrahlen die Probe, wobei sie teilweise Streuung erleiden. Anschließend werden die Elektronen von dem Objektiv wieder eingefangen, wodurch ein Zwischenbild entsteht, das durch weitere Objektivlinsen vergrößert und entsprechend auf einem Bildschirm abgebildet wird. Verwendet man ausschließlich den ungestreuten Strahl, so spricht man von der Hellfeld-Methode, blendet man ungestreute Intensitäten aus, so spricht man von der Dunkelfeld-Methode (Reimer 1989).



Für die TEM Aufnahmen wurde die Dispersion auf ein Kupfer-Netz getropft und getrocknet. Die Aufnahmen wurden mit einem Raster-Transmissions-elektronenmikroskop (STEM) (JEOL 2200FS) bei 200 kV durchgeführt. Es wurden Bilder sowohl im Hellfeld-Modus als auch im Dunkelfeld-Modus aufgenommen. Die Messungen wurden von Christian Liebscher (ICAN) durchgeführt.

3.10 Photolumineszenz Spektroskopie (PL)

Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie werden durch Lichtabsorption die Elektronen der zu untersuchenden Probe in elektronisch angeregte Energiezustände gebracht. Unter Aussenden von Licht fallen diese Elektronen anschließend wieder in energetisch tiefer liegende Energiezustände zurück. Die Wellenlänge und Intensität des ausgesandten Lichts werden detektiert und geben Informationen über die elektronischen Zustände der Probe (Gilliland 1997). Die Photolumineszenz Spektren wurden mit einem Fluorolog 3 Instrument (FI3-22, Jobin Y, Horiba) und einer Anregungswellenlänge von 350 nm mit Unterstützung von Sebastian Kluge (AG Schulz) aufgenommen.

3.11 Raman-Spektroskopie

Die zu untersuchende Probe wird mit monochromatischem Licht bestrahlt, wobei der größte Teil des eingestrahlt Lichts die Probe durchdringt. Ein weiterer Anteil des Lichts wird mit derselben Frequenz ν_0 gestreut und als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Ein kleiner Anteil des Lichtstrahls kann durch inelastische Stöße beschrieben werden, die zu einer Änderung des Energiezustands führen und damit die Frequenz größer oder kleiner ν_0 ergeben. Hierbei werden zwei Fälle unterschieden, die den Raman-Effekt beschreiben:

Im ersten Fall liegt das System im Schwingungs-Grundzustand ($\nu=0$) vor und wird durch das Photon in einen angeregten Schwingungszustand gebracht. Das Molekül relaxiert dann in den ersten angeregten Zustand ($\nu=1$) zurück. Das Photon hat Energie an das Molekül abgegeben, so dass das Streulicht demnach langwelliger/ niedrigfrequenter als das eingestrahlt Licht ist. Diese Raman-Linien werden als Stokes-Linien bezeichnet.



Im zweiten Fall befindet sich das Molekül bereits im angeregten Zustand ($\nu=1$). Nachdem es durch ein Photon angeregt wird, fällt es wieder in seinen Grundzustand ($\nu=0$) zurück. Das Streulicht ist damit kurzwelliger/hochfrequenter als das eingestrahlte Licht. Die zu sehenden Spektrallinien werden als Anti-Stokes-Linien bezeichnet. Für die Intensität der Raman-Bande ist die durch die Schwingung verursachte periodische Polarisierbarkeitsänderung maßgebend (Raman und Krishnan 1928; Le Ru und Etchegoin 2008).

Die Messungen der Raman-Spektren erfolgten mit einem Raman-Mikroskop Senterra (Bruker), bei dem das Raman-Spektrometer in ein Mikroskop integriert ist. Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm (Diodenlaser) bei einer Laserleistung von 40 mW und einer Integrationszeit von 30 s aufgenommen. Anhand der aufgenommenen Schwingungsspektren kann die Zusammensetzung der Probe analysiert werden. Die Messungen erfolgten in Zusammenarbeit mit Stefan Graß (AG Zellner).

3.12 Fourier-Transformation-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)

Durch IR-Strahlung werden Schwingungen und Rotationen in Molekülen angeregt und die dadurch erfolgte Absorption detektiert. Wie bei der Raman-Spektroskopie gibt es auch hier eine Auswahlregel, die erfüllt werden muss, damit eine Molekülschwingung überhaupt IR-aktiv ist. Nur wenn es innerhalb des Moleküls durch Bestrahlung mit polychromatischem Licht zu einer Änderung des Dipolmoments kommt, kann die IR-Strahlung von Atomgruppen absorbiert werden. Wie auch bei der Raman-Spektroskopie kann man mit Hilfe der IR-Spektroskopie Aussagen über die physikalischen Eigenschaften von Molekülen, wie z. B. chemischen Bindungen, treffen. Aufgrund unterschiedlicher Auswahlregeln liefern die Raman- und IR-Spektroskopie komplementäre Informationen (Hesse und Meier 2014).

Die Messungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer (IFS66v/S) der Firma Bruker durchgeführt. Die gestreute Strahlung setzt sich aus der von der Oberfläche reflektierten Strahlung und aus der absorbierten Strahlung, die durch innere Streuprozesse wieder an die Oberfläche gebracht wird, zusammen. Die am Detektor ankommenden Signale werden in eine Summe von Sinusfunktionen mit unterschiedlichen Frequenzen und Amplituden über die Fourier-Transformation zerlegt. Die Messungen wurden von Jens Theis (AG Lorke) durchgeführt.



3.13 Profilometrie

Bei der Profilometrie wird eine Diamantspitze über die zu untersuchende Probe gerastert, ohne die Probe zu berühren. Über die Software Vision64 können die Scanlänge, Geschwindigkeit und Auflagekraft eingestellt werden. Die Schreibspitze ist an einen Differentialtransformator (LDVT) gekoppelt, der entsprechend der Oberflächenänderungen der Probe elektrische Signale erzeugt und weiterverarbeitet. Mit dem verwendeten Profilometer (DektakXT, Bruker) wurden gedruckte Strukturen hinsichtlich der Druckqualität untersucht sowie die Schichtdickenhomogenität gedruckter Linien bestimmt.

3.14 Rheologie

Mit einem Rheometer wird der Zusammenhang zwischen äußerer Belastung und der darauf folgenden Bewegung eines Fluids untersucht. Bei der Rotationsrheologie wird die Probe in eine geeignete Messgeometrie (Kegel-Platte, Platte-Platte, Couette) gebracht, auf die eine Kraft bzw. ein Drehmoment angelegt wird und dadurch die Probe ins Fließen versetzt wird. Die zentrale Messgröße ist die Viskosität η .

Zur Messung der Viskosität der hergestellten Dispersionen wurde ein Rotationsrheometer (Bohlin Gemini, Malvern) verwendet. Als Messgeometrie wurde ein koaxialer Doppelspaltzylinder mit einem Probenvolumen von 5 ml verwendet, da dieser weniger empfindlich gegen Sedimentationserscheinungen ist und höhere Schergeschwindigkeiten eingestellt werden können.

3.15 Elektrische Charakterisierung gedruckter Schichten - IU-Kennlinien

Die gedruckten ZnO-Nanopartikel-Schichten wurden elektrisch charakterisiert, indem der Strom als Funktion der Spannung gemessen wurde. Mit Hilfe eines steuerbaren Labornetzteils (Source Measurement Unit, SMU, Keithley 2400) wurde ein Messzyklus durchlaufen, bei dem die Spannung von 0 auf 20 V hoch-, anschließend auf -20 V herunter- und letztlich wieder auf 0 V hochgefahren wurde. Alle elektrischen Messungen wurden von Jens Theis (AG Lorke) durchgeführt.



3.16 Herstellung eines Bauelements mit veränderlichem Widerstand

In Abbildung 3.8 ist ein komplett gedrucktes Bauelement mit veränderlichem Widerstand (Abschnitt 4.5.1) aus ZnO-Nanopartikeln und Ag-Nanopartikel-Elektroden schematisch dargestellt. Dafür wurde zunächst eine ZnO-PAS-Schicht mit dem Aufbau zum simultanen Drucken und UV-Lasersintern auf ein Quarzglas (10x10 mm) gedruckt. Es wurde eine ZnO Fläche von etwa 5x5 mm gedruckt, die aus 15 übereinander gedruckten Schichten bestand. Nach 5 Schichten wurde die Druckrichtung von x nach y vertauscht, um eine homogene Schicht zu erhalten. Zum schnelleren Verdampfen des Lösungsmittels wurde während des Druckvorgangs der UV-Laser eingesetzt. Die komplette Schicht wurde anschließend noch einmal mit dem Laser gesintert, um eine bessere Leitfähigkeit zu erhalten. Es wurde eine kommerziell erhältliche Silbertinte (Aldrich) verwendet, mit der die Elektroden auf die ZnO-Schicht gedruckt wurden. Dafür wurde der Dimatix DMP2800 Drucker verwendet. Es wurden zwei Ag-Schichten übereinander gedruckt. Die angelegte Pulsform entspricht der, die in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Die Druckparameter sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Die gedruckten Silberelektroden wurden anschließend ebenfalls mit dem UV-Laser bei 60 mW gesintert, so wird das enthaltene Ethylenglykol verdampft und die Leitfähigkeit der Ag-Nanopartikel-Elektroden erhöht. Anschließend erfolgte die elektrische Charakterisierung.

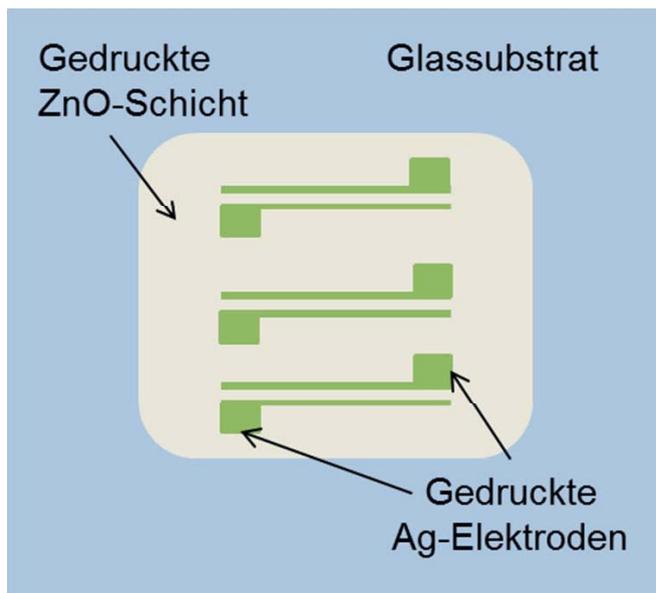


Abb. 3.8 Schematische Darstellung eines komplett gedruckten Bauelements aus ZnO-Nanopartikeln und Ag-Nanopartikel-Elektroden.

3.17 Herstellung gedruckter ZnO-Schichten auf vorstrukturierten Substraten

Es wurden vorstrukturierte Proben hergestellt, auf die eine ZnO-PAS-Schicht aufgedruckt wurde (in Abbildung 3.9 dargestellt). Die Elektroden wurden mit Hilfe der Elektronenstrahl-Lithographie (EBL) auf ein Quarzsubstrat aufgebracht. Mit dieser Methode kann ein Elektrodenabstand von einigen hundert Nanometern realisiert werden. Um eine geschlossene ZnO-Schicht zu erhalten, wurden 5 Schichten ZnO übereinander gedruckt, wobei die Druckrichtung nach drei Schichten geändert wurde (Druckparameter s. Anhang). Nach dem Drucken wurde die Schicht mit dem UV-Laser bei 60 mW gesintert und anschließend elektrisch charakterisiert.

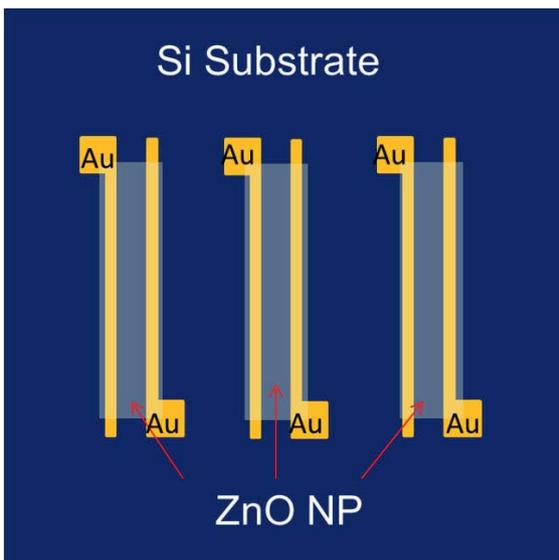


Abb. 3.9 Schematische Darstellung eines Substrats für Leitfähigkeitsmessungen an ZnO Schichten auf einem vorstrukturierten Substrat.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 ZnO-Nanopartikel-Dispersionen

Um Koagulation und Agglomeration von Nanopartikeln zu verhindern, werden Funktionalisierungsmoleküle an die Oberfläche der Partikel aufgebracht. Chemisorbierte Moleküle führen zu einer sterischen Barriere zwischen den Partikeln, so dass dadurch die anziehenden van der Waals-Kräfte überwunden werden können. Je kleiner die Partikel sind, desto größer ist das Oberflächen- zum Volumenverhältnis. Der Volumenanteil der Partikel wird in solchen Partikel-Liganden-Systemen sehr klein, so dass möglichst kurze Liganden zur Funktionalisierung verwendet werden sollten.

4.1.1 ZnO-Nanopartikel-Dispersion stabilisiert mit L-Cystein

Partikelgrößenverteilung und Zetapotential

In Abbildung 4.1(a) ist die mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gemessene volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der ZnO-Cystein-Dispersion im Vergleich zu unfunktionalisierten ZnO-Nanopartikeln in Wasser dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung der ZnO-Partikel in reinem Wasser zeigt eine breite Größenverteilung von etwa 30 - 300 nm, mit einem Maximum bei 60 nm. Die ZnO-Cystein-Dispersion hingegen weist eine schmalere Verteilung auf (ca. 15 - 120 nm), mit einem Maximum bei 24 nm. Die schwarze Linie deutet die Primärpartikelgröße der ZnO Partikel von 13 nm an, die durch XRD Messungen bestimmt wurde. Der Vergleich zeigt, dass Cystein die Agglomeration der Partikel verhindert und die ZnO-Partikel nahezu bis zur Primärpartikelgröße dispergiert werden können. Abbildung 4.1(b) zeigt die entsprechenden pH-abhängigen Zetapotential-Messungen der beiden Dispersionen. Der Verlauf der beiden Kurven zeigt deutliche Unterschiede. Dies weist auf eine Änderung der ZnO-Nanopartikel-Oberflächenchemie durch die Wechselwirkung mit L-Cystein hin.

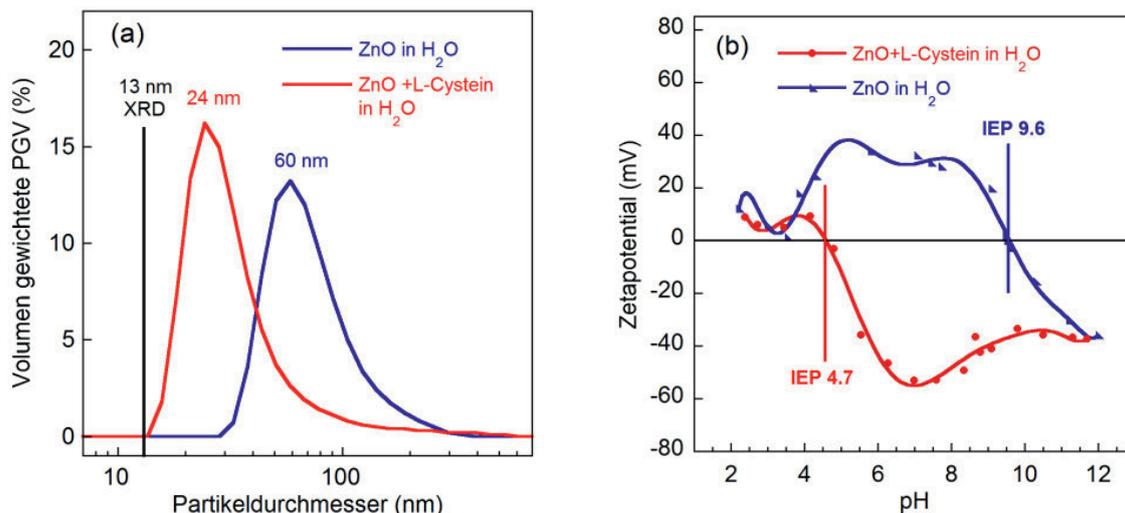


Abb. 4.1 Volumengewichtete Partikelgrößenverteilung (a) sowie pH abhängige Zetapotential Messung (b) einer ZnO-Dispersion in Wasser und einer L-Cystein stabilisierten ZnO-Dispersion (a).

Der isoelektrische Punkt (IEP) ist der pH-Wert, bei dem die Partikel nach außen hin neutral sind und die Dispersion dementsprechend am instabilsten ist. Für die ZnO-Wasser-Dispersion liegt der IEP bei pH 9,6, in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (Degen und Kosec 2000). Für die ZnO-Cystein Dispersion ist eine Verschiebung des IEP zu pH 4,7 zu beobachten. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Kurven ist jedoch die Ladungsumkehrung. Für die ZnO-Wasser-

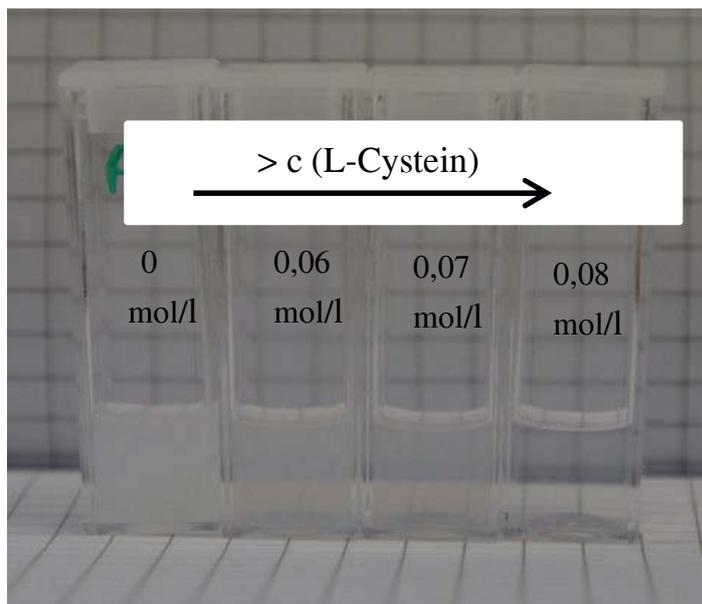


Abb. 4.2 Zunehmende Transparenz der Dispersion mit steigender Cystein-Konzentration.

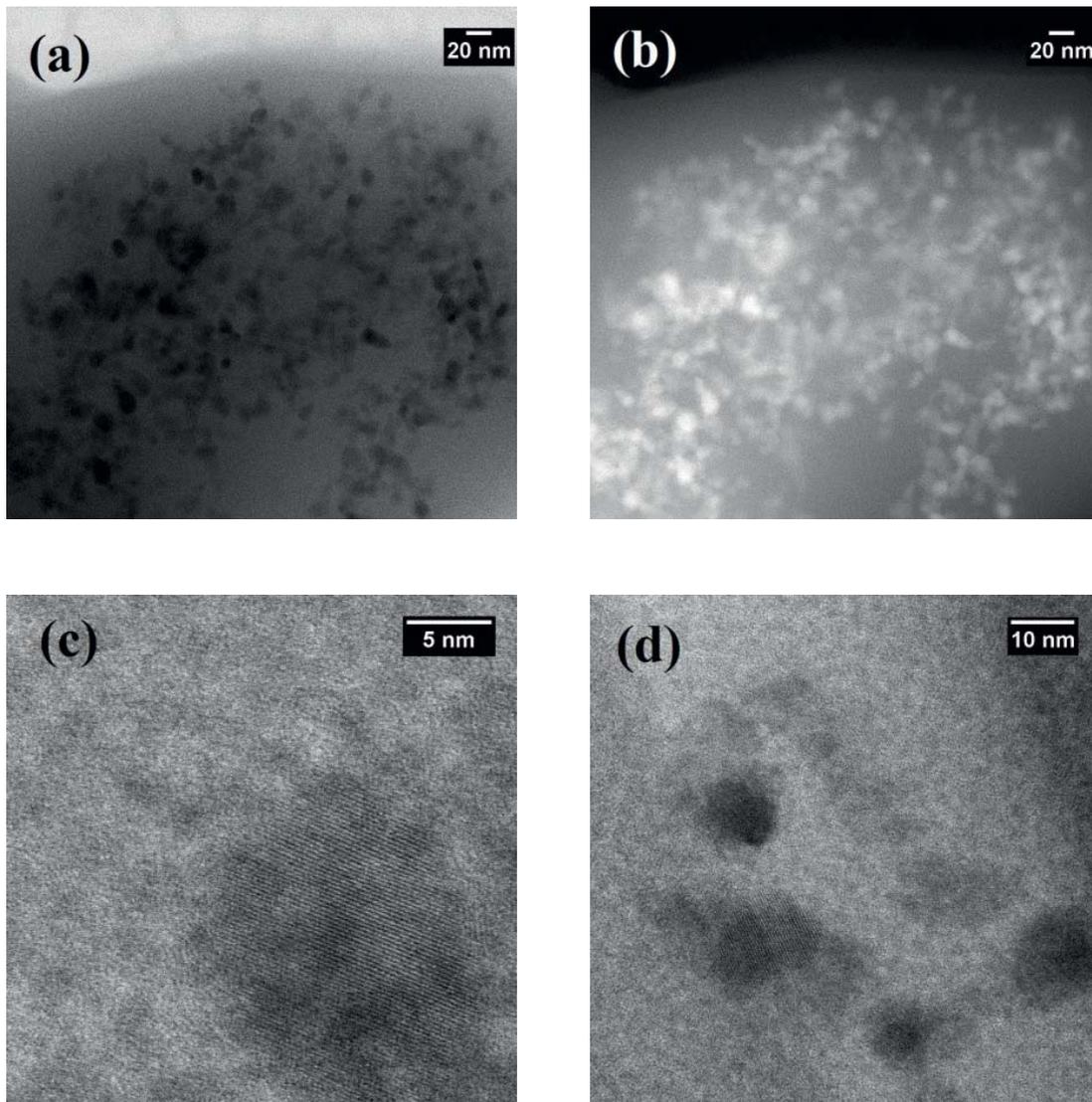


Abb. 4.3 HRTEM-Aufnahmen von einer auf einem kohlenstoffverstärkten Kupfer-Netz getrockneten ZnO-Cystein-Dispersion. Die Bilder (a) und (b) sind Hellfeld- und Dunkelfeld-Aufnahmen derselben Region auf dem TEM-Netz. Abbildungen (c) und (d) geben einen genaueren Einblick auf die ZnO-Partikel mit der sie umgebenden Matrix.

Dispersion ist die Ladung über einen breiten pH-Bereich positiv und die Zetapotential-Werte liegen lediglich leicht über +30 mV im pH-Bereich von 4,5 -6 und bei pH 11. Im Gegensatz dazu ist die Ladung der ZnO-Cystein-Dispersion meist negativ und über einen weiten pH-Bereich stabil mit Werten bis zu -55 mV bei pH 7. Dispersionen mit einem Zetapotential größer als ± 30 mV gelten als stabil (Everett 1988). L-Cystein bindet an die ZnO-Oberfläche und agiert als elektrostatischer Stabilisator mit negativ geladenen funktionellen Gruppen. Demnach sollte die Dispersion im Vergleich zu ZnO in Wasser eine erhöhte Stabilität aufweisen, wie man bereits an der kleineren Partikelgröße in den DLS Messungen sehen

kann. Die ZnO-Wasser-Dispersion ist lediglich einige Stunden stabil. Die Partikel agglomerieren und sedimentieren rasch, während die ZnO-Cystein-Dispersion eine Woche lang stabil bleibt. Abbildung 4.2 zeigt die zunehmende Transparenz der Dispersion mit steigender Cystein-Konzentration von 0 – 0,08 mol/l Cystein. Dies ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass Cystein ein guter Stabilisator für ZnO-Nanopartikel ist und auf Grund der Transparenz nur wenige Agglomerate vorhanden sind. Anhand der HRTEM-Aufnahmen in Abbildung 4.3 kann man ebenfalls sehen, dass die Cystein-stabilisierten-Partikel gut dispergiert sind. Die Bilder (a) und (b) sind Dunkelfeld- und Hellfeld-Aufnahmen von derselben Region auf dem Kupfernetz mit nur wenigen erkennbaren Agglomeraten. Vergrößerte Aufnahmen der ZnO-Partikel zeigen die Bilder (c) und (d). Es ist erkennbar, dass die ZnO-Partikel von einer Matrix eingehüllt sind, was eine Kontrastverbesserung der Partikel enorm erschwerte.

Optische Eigenschaften und strukturelle Charakterisierung

Zur optischen Charakterisierung wurden Photolumineszenz-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Dabei wurde die L-Cystein-Konzen-

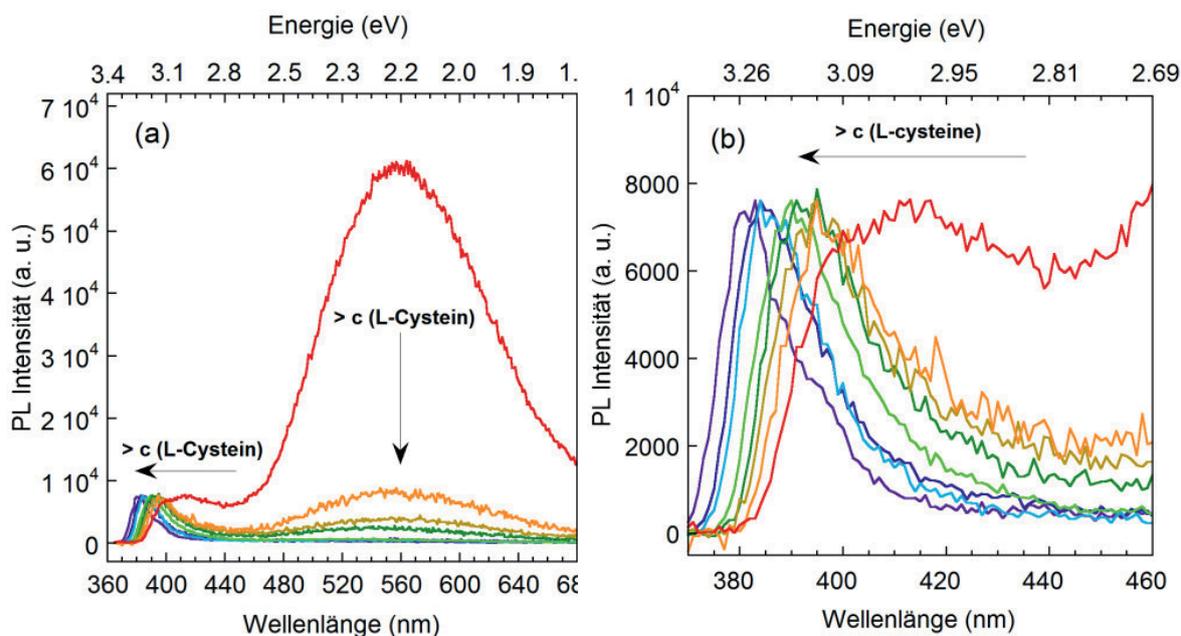


Abb. 4.4 Photolumineszenz Spektren von ZnO-Cystein-Nanopartikel-Dispersionen mit verschiedenen L-Cystein Konzentrationen (0 - 100 mg).

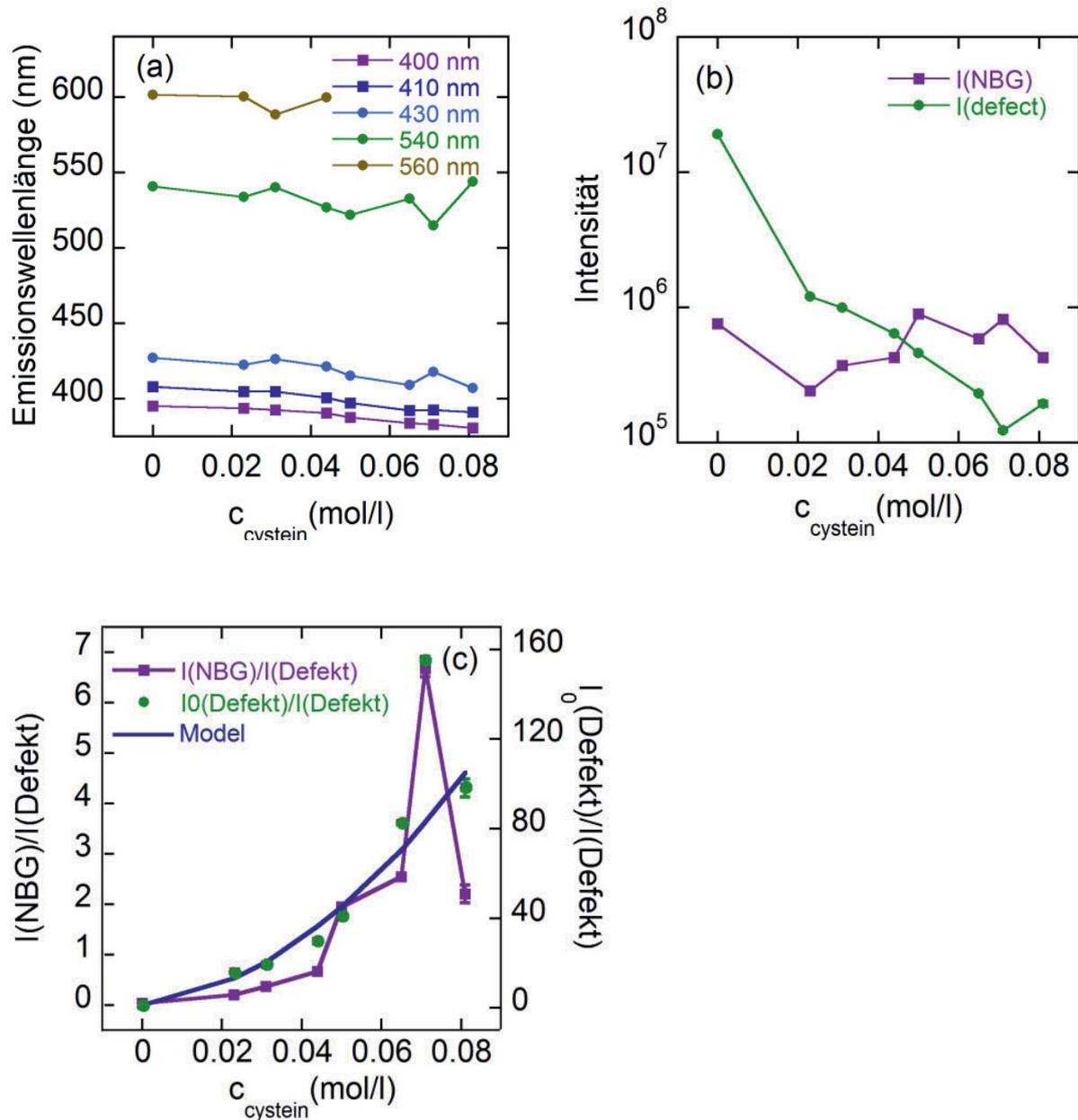


Abb. 4.5 Blauverschiebung der NBE und DL als Funktion der Cystein-Konzentration durch Anpassung der Spektren mit 5 pseudo-Voigt Linien (a). Relative Emissionsintensitäten der NBE und DL (c) und Analyse der Stern-Volmer-Auftragung der DL-Auslöschung mit zunehmender Cystein-Konzentration unter Anwendung des Ansatzes nach Keizer (Model) (1983). Absolute (integrierte) Intensitäten der NBE und DL (B) als Funktion der Cystein-Konzentration durch Anpassung der Spektren aus (a) mit 5 pseudo-Voigt Linien.

tration schrittweise von 0 - 100 mg erhöht. Wie anhand der Spektren zu erkennen ist, übt Cystein einen starken Effekt auf die optischen Eigenschaften aus. Es können zwei Emissionsbanden für reines ZnO beobachtet werden. Eine scharfe Bande nahe der Bandkanten-Emission (NBE) im UV-Bereich bei etwa 380 nm und eine



breite Defektlumineszenz-Bande (DL) im sichtbaren Bereich zwischen 460 und 680 nm mit einer Mode im grünen Bereich. Es wurde eine pseudo-Voigt Anpassung an den PL-Spektren durchgeführt (Berechnungen erfolgten durch Markus Winterer), wobei 2 Linienanpassungen für den NBE-Bereich und 3 für den DL-Bereich vorgenommen wurden. Die Ergebnisse für die Emissionswellenlänge sowie die Intensitäten sind in Abbildung 4.5 zu sehen. Mit zunehmender Cystein-Konzentration können substantielle Änderungen für beide Banden beobachtet werden. Die NBE zeigt eine deutliche Blauverschiebung um etwa 35 nm mit zunehmender Cystein-Konzentration, die wahrscheinlich auf dem Burstein-Moss-Effekt beruht. Die DL-Bande hingegen verschwindet mit zunehmender Cystein-Konzentration, während die Intensität der NBE-Emissionsbande zunächst ebenfalls abfällt und anschließend mit steigender Cystein-Konzentration steigt, bis sie ihr Maximum bei einer Konzentration von 0,05 mol/l Cystein erreicht, was bei etwa 20% oberhalb des Wertes für reines ZnO liegt. Das Verhältnis der NBE- und DL-Intensitäten steigt bis zu einer Cystein-Konzentration von 0,07 mol/l um ein 7-faches an. Dies ist in der Stern-Volmer-Darstellung korreliert, in der das Verhältnis der DL von reinem ZnO (ohne Cystein) zu der DL mit steigender Cystein-Konzentration aufgetragen und in der ein Anstieg um das 120-fache zu verzeichnen ist. Diese starke Auslöschung der DL hat eine positive Krümmung und wurde mit der Methode nach Keizer (1983) analysiert.

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurden Raman- und FTIR-Messungen einer ZnO-Wasser Dispersion, L-Cystein in Wasser (pH 9) und einer ZnO-Cystein-Dispersion (pH 7) durchgeführt (Abb. 4.6). Für die ZnO-Wasser-Dispersion können die Banden bei 1629 cm^{-1} und 2313 cm^{-1} OH-Streckschwingungen zugeordnet werden. Die Bande bei 2331 cm^{-1} ist in allen Spektren erkennbar und kann N_2 , der während der Messungen enthalten ist, zugeschrieben werden. Die charakteristischen Banden für Cystein liegen bei 3213 cm^{-1} (NH_2 , O-H), 2577 cm^{-1} (S-H), $1430\text{-}1403\text{ cm}^{-1}$ (COO^-) und $1098\text{-}1065\text{ cm}^{-1}$ (C-N). Die starke Bande bei 2577 cm^{-1} für wässriges Cystein kann einer S-H Streckschwingung zugeordnet werden (Foley and Enescu 2007). Diese Bande verschwindet im Raman-Spektrum der ZnO-Dispersion, was auf eine Deprotonierung der Thiolgruppe hinweist. Die Entstehung einer neuen Bande bei 504 cm^{-1} , die charakteristisch für die Vibrationsschwingung einer Disulfidbrücke S-S ist, würde auf eine Transformation von Cystein zu seinem Dimer Cystin hindeuten (Wei et al. 2006). Diese Schwingung wird jedoch nicht beobachtet, sodass man annehmen

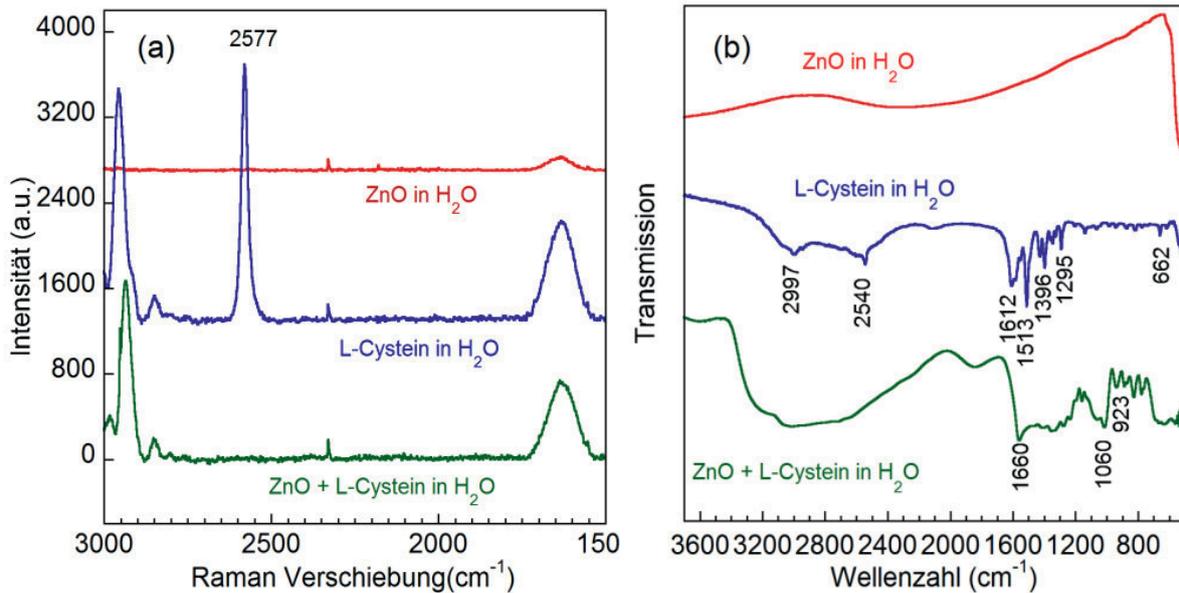


Abb. 4.6 Raman- und FTIR-Spektren einer ZnO-Dispersion in Wasser, L-Cystein in Wasser und einer L-Cystein-stabilisierten ZnO-Dispersion.

kann, dass Cystein mindestens über die Thiolgruppe an die ZnO-Oberfläche bindet und kein freies Cystein in der Dispersion vorhanden ist.

Die FTIR-Spektren stimmen gut mit den Raman-Spektren überein. Die Absorptionsbande bei 2540 cm⁻¹ für Cystein entspricht der Streckvibration einer S-H Schwingung. Diese Schwingung erlischt auch hier im Spektrum der ZnO-Cystein-Dispersion, was die Aussage, dass die Thiolgruppe mit der ZnO-Oberfläche wechselwirkt, unterstützt. Des Weiteren ändern sich die Intensitäten der Carboxylgruppe bei 1430 cm⁻¹ und 1403 cm⁻¹ im Raman-Spektrum und die FTIR-Banden bei 1396 cm⁻¹ und 1513 cm⁻¹ sind stark unterdrückt. Dies lässt ebenfalls auf eine Wechselwirkung mit der ZnO-Oberfläche schließen. Demnach bindet Cystein entweder über die Thiolgruppe oder als Chelat über die Thiol- und Carboxylgruppe an die ZnO-Oberfläche.

Strukturelle Analyse – XRD und XAFS

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurden XRD-Messungen vom ZnO-Pulver, das für die Dispersion verwendet wurde, sowie vom Pulver, das durch Eintrocknen der ZnO-Cystein-Dispersion auf einem Silizium-Substrat erhalten wurde, durchgeführt (Abb. 4.7). Der Vergleich der Diffraktogramme zeigt deutlich, dass das Pulver der getrockneten Dispersion ZnO in der Wurtzit-Struktur enthält. Die Intensitäten und Peakbreiten lassen darauf schließen, dass die nanokristalline Mikro-Struktur in der Dispersion bewahrt bleibt. Es sind dennoch auch zusätzliche

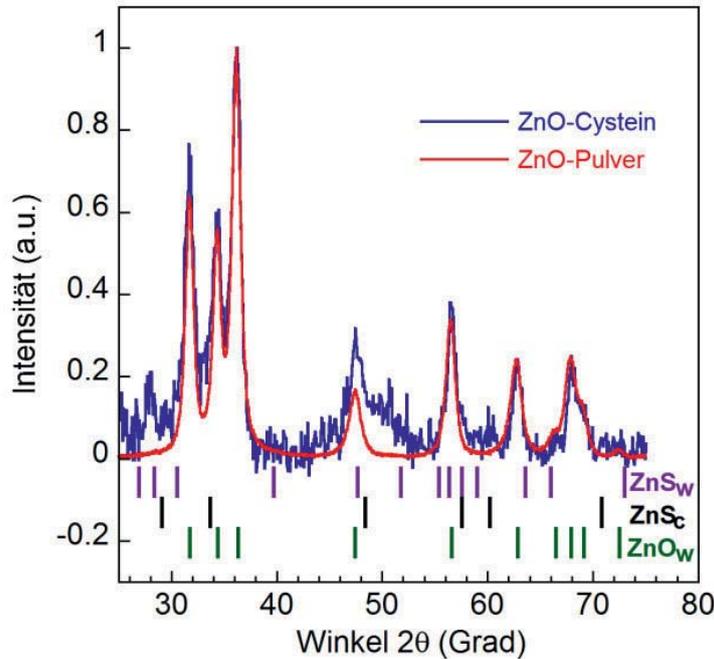


Abb. 4.7 XRD-Diffraktogramme von ZnO-Pulver (rot) und einer getrockneten ZnO-Cystein-Dispersion (blau). Die vertikalen Linien zeigen die Positionen der Bragg-Reflexe für Wurtzit ZnS (obere Reihe), kubisches ZnS (mittlere Reihe) und Wurtzit ZnO (untere Reihe).

Reflexe im Diffraktogramm der getrockneten ZnO-Cystein-Dispersion unterhalb von $30^\circ 2\theta$ und zwischen 50 und $55^\circ 2\theta$ zu erkennen, die von Wurtzit oder Zinkblende Zinksulfid (ZnS) stammen können. Sowohl ZnO, als auch ZnS kommen in der Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur vor, wobei ZnS größere Gitterparameter besitzt als ZnO. Die Bragg-Reflexe (010), (002) und (011) für ZnS in der Wurtzit-Struktur fallen zwischen 26 und $31^\circ 2\theta$. In Abbildung 4.8. sind XANES-Spektren von ZnS, ZnO und der eingetrockneten Dispersion, dargestellt. Das Spektrum der eingetrockneten Dispersion ähnelt einer erweiterten Linearkombination von etwa 50% ZnO und ZnS. Der erste Peak (A), unmittelbar an der Absorptionskante, ist die „white line“ des ZnS, der zweite Peak der des ZnO. Das Spektrum der ZnO-Cystein-Dispersion verläuft entsprechend der Peaks des reinen ZnO-Pulvers. Die Intensität der Peaks ist jedoch unterschiedlich. Der erste Peak (A) nach der Kante ist stärker ausgeprägt, während die Intensität der „white line“ (B) stark reduziert ist. Die abgeschwächte Intensität der Linie (B) lässt ein Auffüllen der leeren 3d Zustände vermuten, möglicherweise durch einen Elektronentransfer vom Cystein zum ZnO. Abgesehen davon ist eine Verschiebung von $0,9$ eV in der Zn-K Kantenposition zwischen dem reinen ZnO-Pulver und der getrockneten Dispersion zu

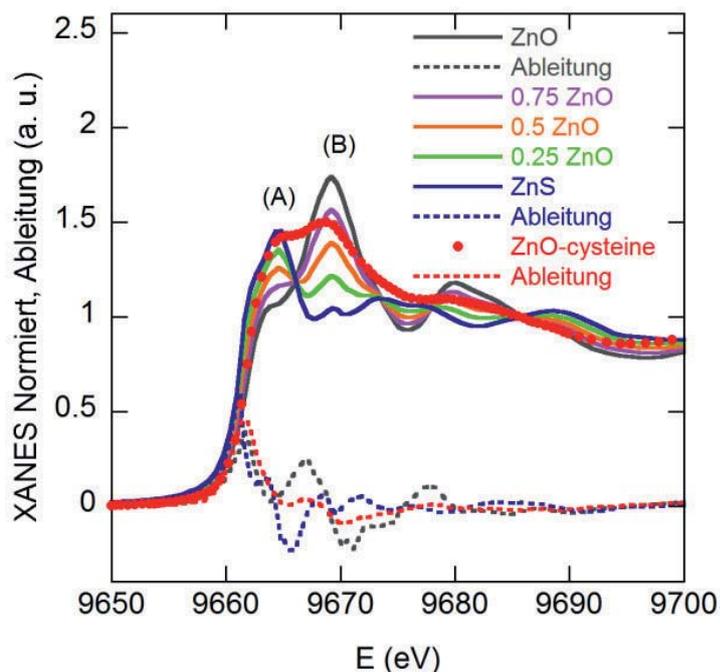


Abb. 4.8 XANES-Spektren vom ZnO-Pulver (grau), Pulver einer eingetrockneten ZnO-Cystein-Dispersion (rot) und ZnS-Pulver (blau). Die Ableitung des Absorptionskoeffizienten ist in den entsprechenden Farben als gestrichelte Linie dargestellt. Zusätzlich sind die Linearkombinationen der ZnO und ZnS Spektren als Vergleich mit einem ZnO-Anteil von 0,75, 0,5 und 0,25 dargestellt.

verzeichnen. Dies ist eine gute Übereinstimmung zum Burstein-Moss-Effekt, der in den PL-Spektren zu beobachten ist. Die gemessenen Linien entsprechen den gemessenen Spektren von Guglieri und Chaboy (2010) an ZnO-Nanopartikeln, bulk-ZnO-Material und ZnO-Nanopartikeln mit einem Thiol-Liganden. In den von uns gemessenen Spektren ist im Gegensatz dazu jedoch eine Verbreiterung der Peaks zu verzeichnen, die durch eine größere Unordnung in der Kristallstruktur zu erklären wäre. Eine detailliertere Betrachtung der ZnO-Cystein-Dispersion erfolgte durch Anwendung der RMC- Simulation (reverse Monte Carlo) an den EXAFS-Spektren (Winterer 2000). Das gemessene Spektrum konnte weder durch ein ZnO-, noch durch ein ZnS-Model zufriedenstellend angepasst werden. Ein Kern-Schale-Model, mit ZnO als Kern und einer ZnS Schale, passt hingegen gut mit dem experimentell gemessenen Spektrum überein. In Abbildung 4.9. ist das EXAFS-Spektrum der getrockneten ZnO-Cystein-Dispersion mit der Kurve aus der RMC-Simulation und der Differenzkurve dargestellt. Im XANES-Bereich der Kurven sind Abweichungen zu erkennen, die auf Mehrfachstreuung zurückzuführen ist, welche in der RMC-Simulation nicht berücksichtigt werden. Weitere Modelle mit ZnO, ZnS, ZnO im Kern und ZnS als Schale mit ZnO-Gitterparametern

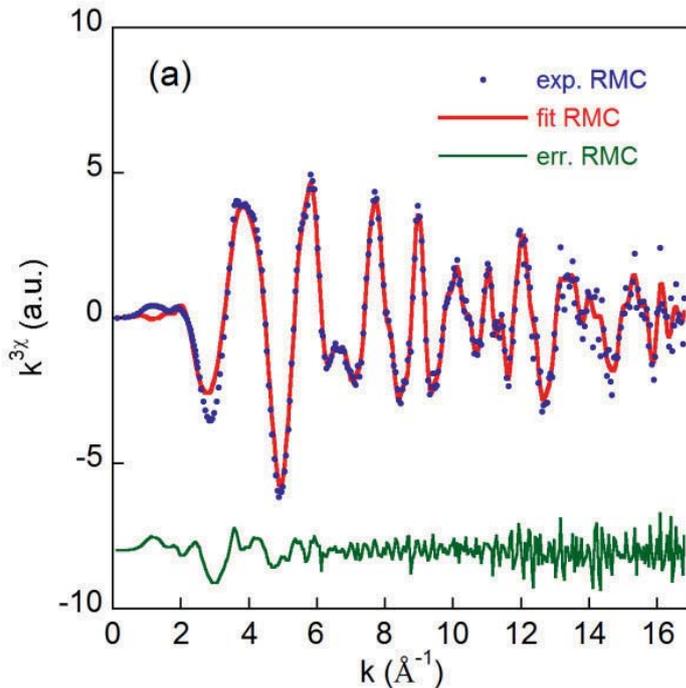


Abb. 4.9 EXAFS Spektrum der getrockneten ZnO-Cystein-Dispersion mit der Anpassung aus der RMC-Simulation und der Differenzkurve.

sowie einem ZnO-Kern und einer ZnS-Schale mit ZnS-Gitterparametern, konnten nicht zufriedenstellend an das ZnO-Cystein-Spektrum angepasst werden. Die partiellen Paarverteilungsfunktionen wurden aus dem verfeinerten Cluster-Modell erstellt und sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die orange Linie zeigt den Zn-S Abstand in einer ZnS Struktur, die von Kisi und Elcombo (1989) übernommen wurde. Die Zn-O und Zn-Zn-Abstände sind bezüglich ihrer Ausgangswerte verbreitert, während sich der Zn-S-Abstand des nächsten Nachbaratoms von seiner Ausgangsposition in Richtung des Abstandes der in einer ZnS-Struktur zu erwarten ist, bewegt. Der erste Zn-S-Peak zwischen 1 und 2 Å ist möglicherweise ein Artefakt, der darauf zurückzuführen ist, dass Cystein nur als Schwefel simuliert wird und nicht als vollständiges Molekül. In der Wurtzit-Struktur sind die Zn-Atome tetragonal an Sauerstoff- bzw. Schwefel-Atome mit einer Koordinationszahl von 4 koordiniert. Die RMC/EXAFS-Ergebnisse zeigen, dass Zn an 2,4 Sauerstoff- und 1,7 Schwefel-Atome koordiniert ist, was zusammen ebenfalls eine Koordinationszahl von 4 ergibt. Die reduzierte Koordinationszahl von 9,1 für Zn-Zn im Vergleich zu bulk-Wurtzit-ZnO und ZnS, kommt durch fehlende Zn-Atome an der Oberfläche des ZnO-ZnS Modells zustande.

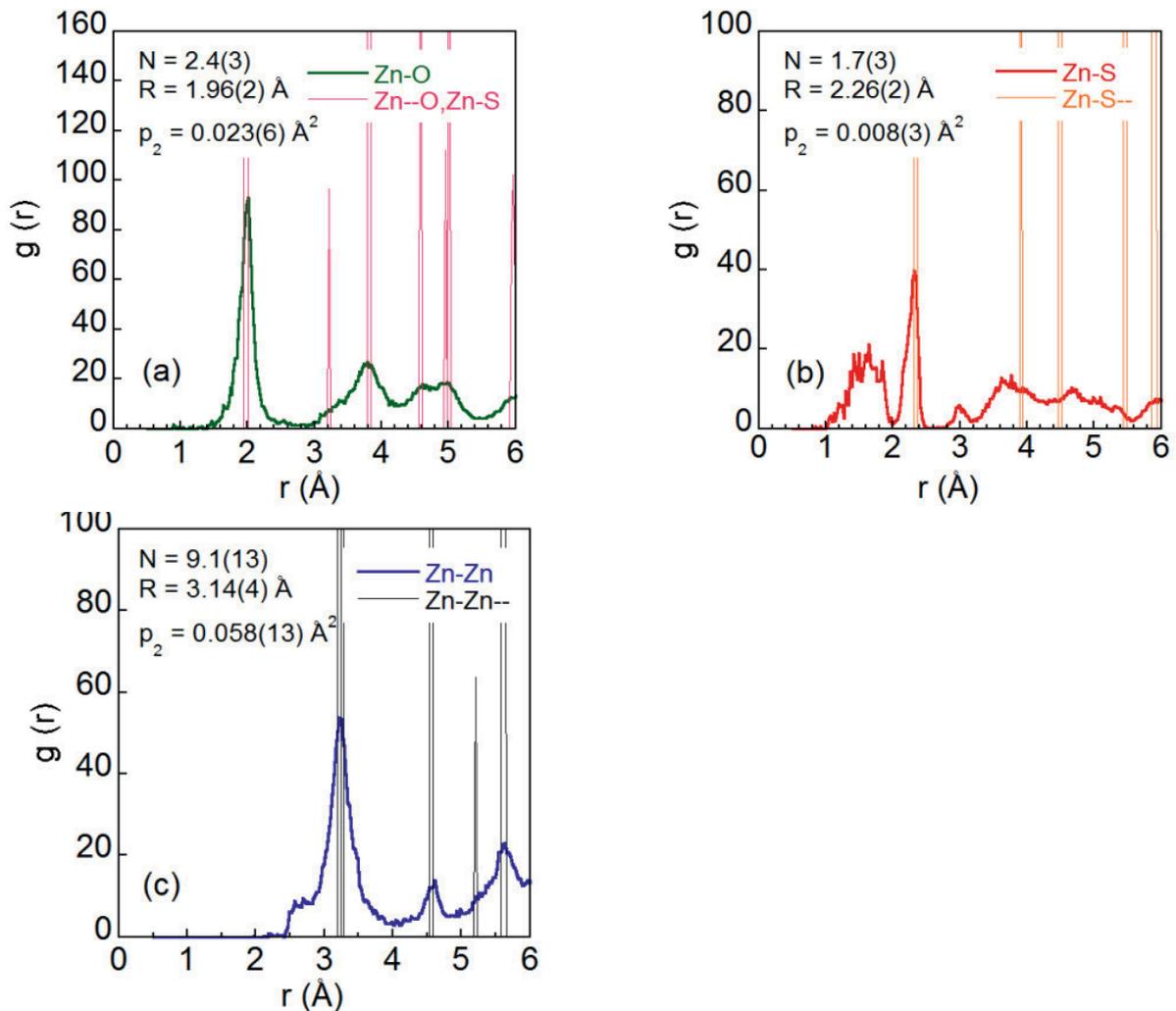


Abb. 4.10 Durch RMC-Analyse erhaltenen partiellen Paarverteilungsfunktionen.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass ein Teil der ZnO Nanopartikel in ZnS umgewandelt wird. Es ist bekannt, dass Cystein als Schwefelquelle zur Herstellung von ZnS verwendet wird, und es ist die einzige Schwefelquelle in der Dispersion. Im basischen pH-Bereich liegt die Thiolgruppe des Cysteins deprotoniert vor, wodurch das Cystein als Ligand eine starke Bindung zur ZnO-Oberfläche bilden kann (Tamang et al. 2011). Die starke Verschiebung des IEP bei der Zetapotential-Messung kann ebenfalls auf ZnS hindeuten, wobei die Werte für den IEP von ZnS in der Literatur stark schwanken. Die Studie von Duran et al. (1999) zeigt einen IEP bei pH 5.5, während Radhika et al. (2006) einen IEP bei pH 3 für hochreines ZnS, bei pH 7.8 für chemisch synthetisiertes ZnS und bei pH 8 für bakteriell synthetisiertes ZnS beobachten. Die zwitterionische Eigenschaft des Cysteins kann zu einer Ätzung der Oberfläche durch die Carboxylgruppe führen, vor allem, wenn man die kleine Partikelgröße mit großer spezifischer Oberfläche bedenkt, wie es bereits bei Zitronensäure von Mudunkotuwa et al. (2012)



beobachtet wurde. Demnach adsorbiert Cystein teilweise dissoziativ an die ZnO-Oberfläche, mit Alanin als Nebenprodukt, wobei die ZnO-Oberfläche zu ZnS umgewandelt wird. Die überschüssigen Cystein-Moleküle adsorbieren an die ZnS-Oberfläche und stabilisieren dadurch die entstandenen Kern-Schale-Nanopartikel. Die Entstehung einer sehr dünnen ZnS-Schale ist eine mögliche Erklärung für die Beobachtungen bei den konzentrationsabhängigen PL-Messungen. Eine solche Blauverschiebung der NBE kann nicht durch den Quanten-Größen-Effekt erklärt werden, da die Primärpartikel zu groß sind, auch wenn man eine gewisse Ätzung der Oberfläche annimmt. Aus diesem Grund ist die Verschiebung der NBE eher mit dem Burstein-Moss-Effekt zu erklären, wie es auch für S-dotiertes ZnO beobachtet wurde (Geng et al. 2003; Shen et al. 2005). Das Fermi Niveau bewegt sich mit steigender Ladungsträgerkonzentration zum Leitungsband, was zu einer Aufweitung der effektiven Bandlücke führt. Die Abnahme der DL mit steigender Cystein-Konzentration entsteht durch die Absättigung von Oberflächendefekten wie Sauerstoff-Leerstellen.

Betrachtet man alle Ergebnisse, so kann ein Kern-Schale Modell für die ZnO-Cystein Dispersion vorgeschlagen werden, bei dem der Kern aus Wurtzit-ZnO besteht und die Schale aus Wurtzit oder Zinkblende ZnS. Cystein bindet an Schwefel-Leerstellen in der ZnS-Schale über ihre Thiolgruppe. Dies würde energetisch einer Typ-II Band-Konfiguration entsprechen, bei der das Valenz- und Leitungsband des Kerns unterhalb der Bänder der Schale liegen. Das Elektron ist im Kern gebunden und das Loch in der Schale, so wie es für CdS/ZnTe Kern-Schale QDs beschrieben wird (Kim et al. 2002; Balet et al. 2004). Kern-Schale-Nanostäbchen aus ZnO und ZnS mit einer Typ-II Band-Konfiguration wurden von Guo et al. (2013) beobachtet. Eine Valenzband-Verschiebung um 0,96 eV und eine Leitungsband-Verschiebung von 1,25 eV führen zu einer Verstärkung der Trennung der photogenerierten Ladungsträger. Sauerstoff-Leerstellen werden durch Schwefel gefüllt, wodurch die sichtbare Emission der Sauerstoff-Leerstellen bei 575 nm herabgesenkt wird und die UV-Emission steigt. Dies liegt daran, dass Materialien mit einer großen Bandlücke das Tunneln von Ladungsträgern vom Kern zur Schale hemmen können, so dass mehr Elektronen und Löcher im ZnO-Kern gebunden sind. Die verbleibende sichtbare Emission entsteht möglicherweise durch Elektronen-Löcher-Rekombination an der Grenzfläche. Diese Beobachtungen decken sich mit den hier dargestellten Ergebnissen. Für das in Abbildung 4.11 dargestellte Banddiagramm wurden für das Leitungsband-Minimum -4,19 und -3,46 eV, sowie -7,39 und 7,06 eV für das Valenzband-Maximum für ZnO und ZnS nach Xu und



Schoonen (2000) verwendet. Das Redox-Potential des Cystein-Cystin-Paares von +0,19 V (nach Joycelyn 1967) ist ebenfalls in Abbildung 4.11 dargestellt. In den Raman-Spektren konnte keine Disulfid-Bindung des Cystins beobachtet werden, da die Disulfid-Gruppe möglicherweise an die Oberfläche gebunden ist oder aufgrund einer transienten Bildung des Moleküls in der diffusionskontrollierten Redox-Reaktion. Die Position des Redox-Potentials relativ zu dem Leitungsband-Minimum des ZnO zeigt dennoch, dass ein Elektronentransfer vom Cystein zu dem Partikel möglich ist (Jocelyn 1967). Die dünne ZnS-Schale ist eine Tunnelbarriere für die Ladungsträger. Demnach können die Cystein-Liganden als Elektronendonator-Oberflächendotierung für ZnO-Nanopartikel agieren.

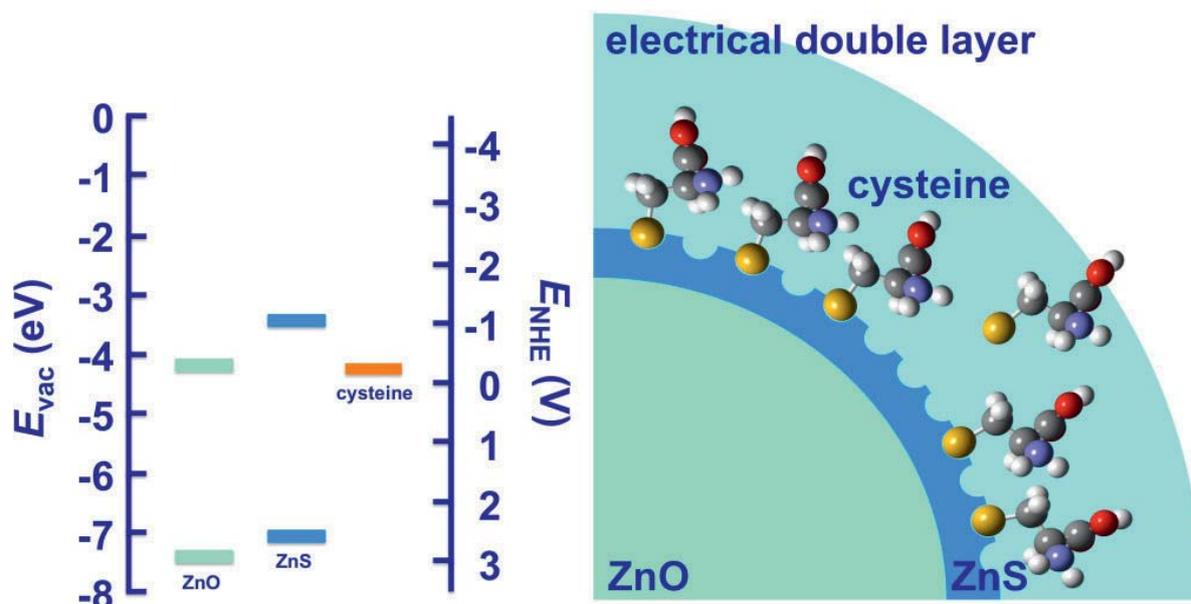


Abb. 4.11 Banddiagramm für die vorgeschlagene Kern-Schale-Ligand-Struktur (rechts) mit den Valenzband-Maxima und Leitungsband-Minima für Bulk-ZnO und ZnS, sowie die Größenordnung für das Redox-Potential der Cystein-Cystin- Reaktion, Festkörper- (links) und elektrochemische Energie (Mitte) (Sandmann et al. 2015).

4.1.2 ZnO-Dispersionen stabilisiert mit Salzen der Polyacrylsäure (PAS)

In Abbildung 4.12 ist die volumengewichtete Partikelgrößenverteilung der PAS-stabilisierten ZnO-Dispersion sowie einer reinen ZnO-Dispersion in Wasser dargestellt. Die Primärpartikelgröße der ZnO-Partikel liegt bei 13 nm. Während die ZnO-Partikel in Wasser eine sehr breite Verteilung zeigen, ist für die mit PAS stabilisierte Dispersion eine deutlich schmalere Verteilung zu beobachten. Der Modalwert für die PAS-Dispersion liegt bei 40 nm und bei 63 nm für die reine ZnO-Dispersion. Abbildung 4.12 b) zeigt die pH-abhängigen Zetapotential-Kurven der beiden Dispersionen. Auch bei dieser Dispersion ist eine Ladungsumkehrung zu erkennen. Die Dispersion ist über einen pH-Bereich von 5 - 12 stabil und erreicht Werte von bis zu -60 mV. Im sauren pH-Bereich nimmt das Zetapotential stetig ab, da sich die ZnO Partikel in bekannter Weise zu Zn^{2+} -Ionen auflösen (Degen und Kosec 2000). Das hohe Zetapotential deutet auf eine sehr gute Stabilität der Dispersion hin. Dies konnte auch über einen längeren Zeitraum hinweg beobachtet werden. Die Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Interessanterweise zeigen die DLS-Messungen nach 3 und 12 Monaten einen kleineren Modalwert von 30 nm, als die Ausgangsdispersion. Möglicherweise haben sich durch Ostwald-Reifung größere Partikel gebildet, die über die Zeit sedimentiert sind. Für die DLS-Messungen wird lediglich ein Milliliter der Dispersion benötigt, so dass

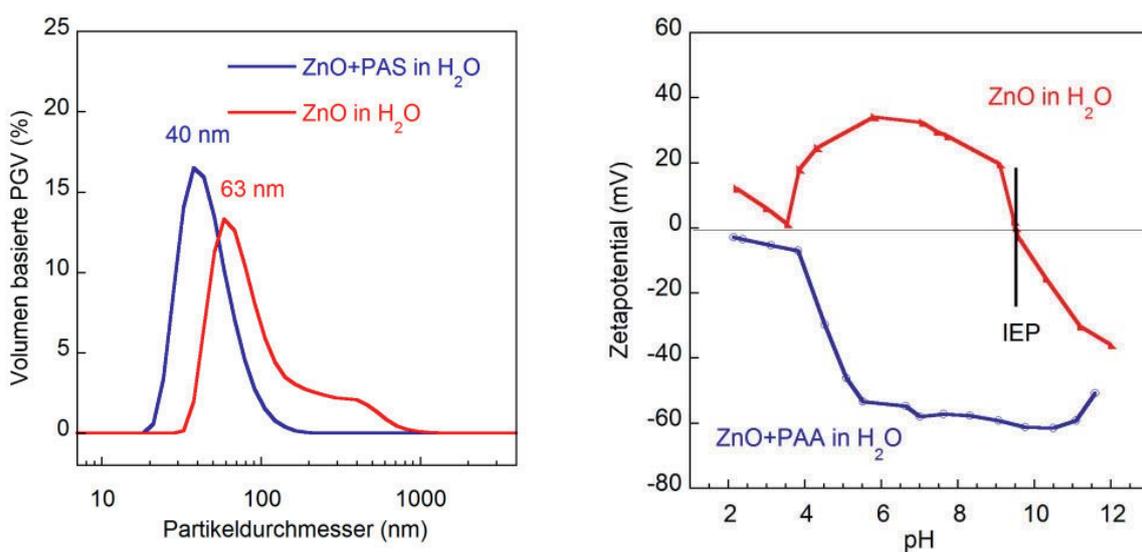


Abb. 4.12 Volumengewichtete Partikelgrößenverteilung (a) sowie pH abhängige Zetapotential Messung (b) einer ZnO Dispersion in Wasser und einer PAS stabilisierten ZnO Dispersion (a).

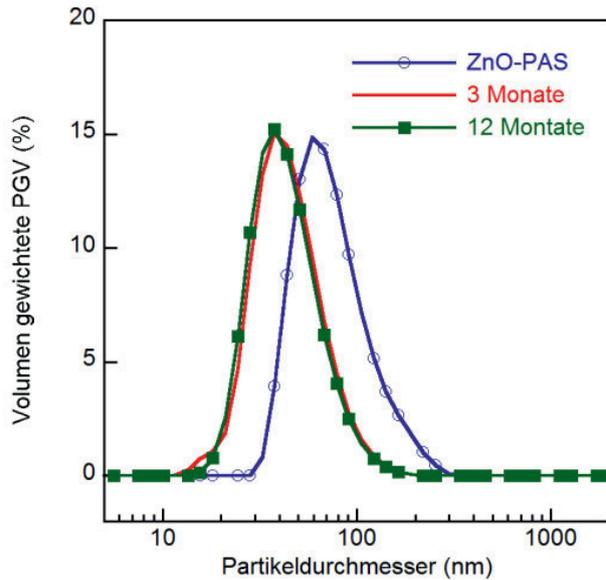


Abb. 4.13 DLS-Messungen derselben ZnO-PAS Dispersion nach 3 Monaten und nach 12 Monaten.

die am Boden liegenden Partikel nicht aufgenommen und dadurch bei der Messung möglicherweise nicht berücksichtigt wurden. Dennoch zeigen die DLS Messungen, dass die Dispersion über ein Jahr lang stabil.

Sowohl mit Cystein, als auch Polyacrylsäure können wässrige, stabile ZnO-Nanopartikel-Dispersionen hergestellt werden, die sich unter diesem Kriterium als Tinte für den Tintenstrahldruckprozess einsetzen lassen.





4.2 Tintenstrahldrucken von Nanopartikel Dispersionen

Die Methode des Tintenstrahldruckens bietet den Vorteil, dass verschiedene Materialien auf beliebige Substrate gedruckt werden können. Dafür wird über eine Software die gewünschte Struktur vorgegeben, ohne dass eine Maske wie z. B. bei der Lithographie verwendet werden muss.

4.2.1 Anpassung der Druckerparameter an die Dispersion

Zur Einschätzung der Druckbarkeit einer Dispersion, werden Tropfenbilder während der Tropfenerzeugung aufgenommen. Anschließend erfolgt eine Auswertung der Bilder, durch die Parameter wie z. B. die Tropfengröße und die Tropfengeschwindigkeit erhalten werden und ggf. erneut angepasst werden müssen. Die Charakterisierung der Tropfenbilder ist nachfolgend für drei unterschiedliche Dispersionen und beide Druckverfahren aufgeführt.

4.2.1.1 Silber-Nanopartikel-Tinte in Kombination mit dem Dimatix Drucker (DMP2800)

Neben den bereits in Abschnitt 4.1 erwähnten ZnO-Dispersionen wurde auch mit einer kommerziell erhältlichen Silber-Nanopartikel-Tinte (Sigma-Aldrich, Produktnummer 736481) gedruckt. Diese Dispersion eignet sich beispielsweise zum Drucken von Leiterbahnen. Eine bipolare Pulsform, die sich für das Drucken mit dem Dimatix Material Drucker als gut erwiesen hat, wurde bereits in Abbildung 3.2 gezeigt. Die damit generierten Tropfen bei einer Spannung von 22 V sind in Abbildung 4.14 zu sehen. Ab 60 μs Flugzeit ist zu erkennen, wie der Tropfen die Düse verlässt. Im weiteren zeitlichen Verlauf ist zu sehen, dass der Tropfen einen langen Ausläufer von ca. 400 μm besitzt, was für Dispersionen mit höherer Viskosität üblich ist. Die Viskosität beträgt auf Grund des Ethylenglykols 10 mPas, daher ist diese Tinte deutlich viskoser als die ZnO-Dispersion auf wässriger Basis. Nach 130 μs trennt sich der Tropfen vom Ausläufer und erreicht nach 150 μs die eingestellte Druckhöhe (Abstand Düse-Substrat) von 500 μm . Entscheidend für ein gutes Druckergebnis ist, dass der Ausläufer während des Falls zum Substrat an

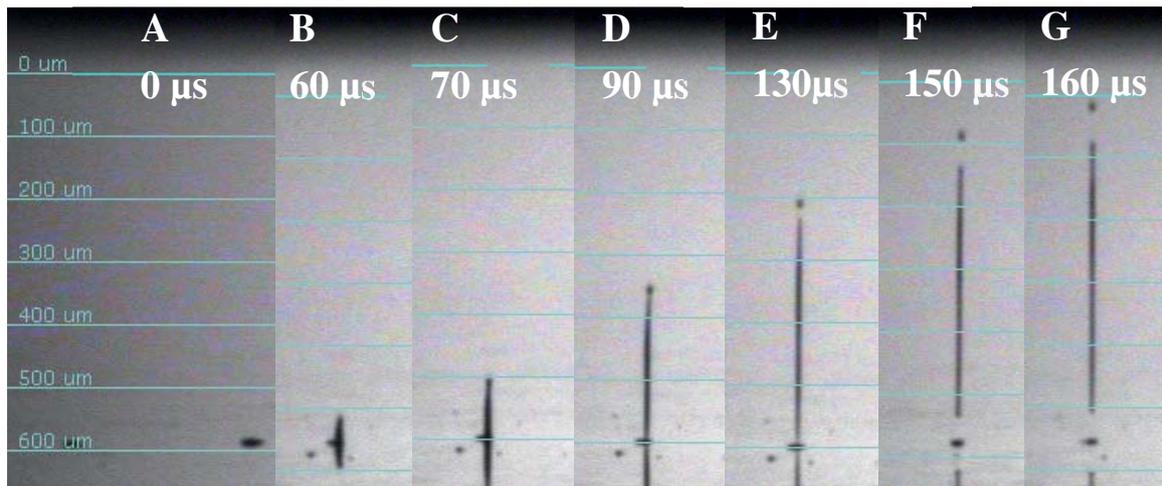


Abb. 4.14 Bilder der Tropfenerzeugung mit einer Ag-Dispersion bei 22V.

den Tropfen gebunden ist oder aber sich der abgelöste Ausläufer unmittelbar hinter dem Tropfen befindet, wie es in Abb. 4.14 zu sehen ist. Damit ist gewährleistet, dass der Tropfen das Substrat an der gewünschten Stelle erreicht, ohne die Druckqualität durch Satellitentropfen zu verschlechtern. Anhand der Tropfenbilder konnte der Tropfendurchmesser ermittelt werden, indem der Tropfen mit dem Programm *ImageJ* in drei Richtungen ausgemessen und daraus der Mittelwert bestimmt wurde. Da sich der Tropfen erst bei 130 μs vom Ausläufer löst, konnte die Auswertung des Tropfendurchmessers nur anhand der Bilder E, F und G erfolgen.

Tabelle 4.1 Auswertung des Tropfendurchmessers und der Tropfengeschwindigkeit für eine Ag-Dispersion.

D1 (μm)	D2 (μm)	D3 (μm)	Volumen (pl)	Abstand Düse-Tropfen (μm)	Flugzeit (μs)	Geschwindigkeit (m/s)
-	-	-	-	30	60	-
11,05	-	-	-	65,7	70	-
10,65	-	-	-	123,2	90	-
12,33	14,45	12,50	1,16	259,5	130	1,99
13,80	13,8	12,32	1,22	317,9	150	2,11
10,08	14,45	12,52	0,95	351,9	160	2,19
Mittelwert:	12,9	1,1	-	-	-	2,19



Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Der gemittelte Durchmesser liegt bei $13\ \mu\text{m}$. Das daraus errechnete Tropfenvolumen beträgt $1,1\ \text{pl}$, was sehr gut mit der Angabe des Herstellers für die Kartusche übereinstimmt. Die Geschwindigkeit, mit der die Tropfen auf dem Substrat auftreffen, beträgt $2,19\ \text{m/s}$.

Einige Druckergebnisse von Leiterbahnen auf einem Si-Substrat sind in Abbildung 4.15 zu sehen. Bei den Bildern (a), (b) und (d) handelt es sich um Lichtmikroskop-Aufnahmen. Bild (b) wurde direkt nach dem Drucken zur ersten qualitativen Begutachtung aufgenommen. Die gedruckten Silberlinien erscheinen in diesem Bild teilweise dunkel, da die Strukturen noch nicht vollständig getrocknet waren. Aufgrund des enthaltenen Ethylenglykols in der Dispersion müssen die Substrate bei mindestens $170\ ^\circ\text{C}$ ausgeheizt werden, um das Lösungsmittel zu entfernen. Auf den restlichen Bildern sind die gedruckten Strukturen nach dem Ausheizen zu sehen, daher erscheinen sie nun heller als das Substrat. Es ist gelungen, die Linien in einem relativ geringen Abstand von ca. $20\ \mu\text{m}$ zu drucken, ohne dass sie miteinander in Berührung kommen. Je kleiner die Abstände der Leiterbahnen gewählt werden, desto höher sollte der geflossene Strom durch die ZnO-Schicht sein. Es muss ein gutes Maß gefunden werden, den Abstand möglichst gering zu halten und demnach ein Berühren der Linien auszuschließen, da dies zu elektrischen Kurzschlüssen führen würde. Die Bilder (e) und (f) sind REM-Aufnahmen der gedruckten Strukturen. Bild (f) zeigt eine geschlossene Ag-Schicht mit einer sauberen Partikelkante. Bild (e) wurde nach dem Lasersintern der Ag-Schicht aufgenommen und zeigt eine deutliche Vergrößerung der Partikel mit erkennbaren Sinterstrukturen und einer geringen Porosität. Es konnte eine geschlossene, dichte Ag-Schicht gedruckt werden, wie es für Leiterbahnen erforderlich ist, damit kein elektrischer Kurzschluss entstehen kann.

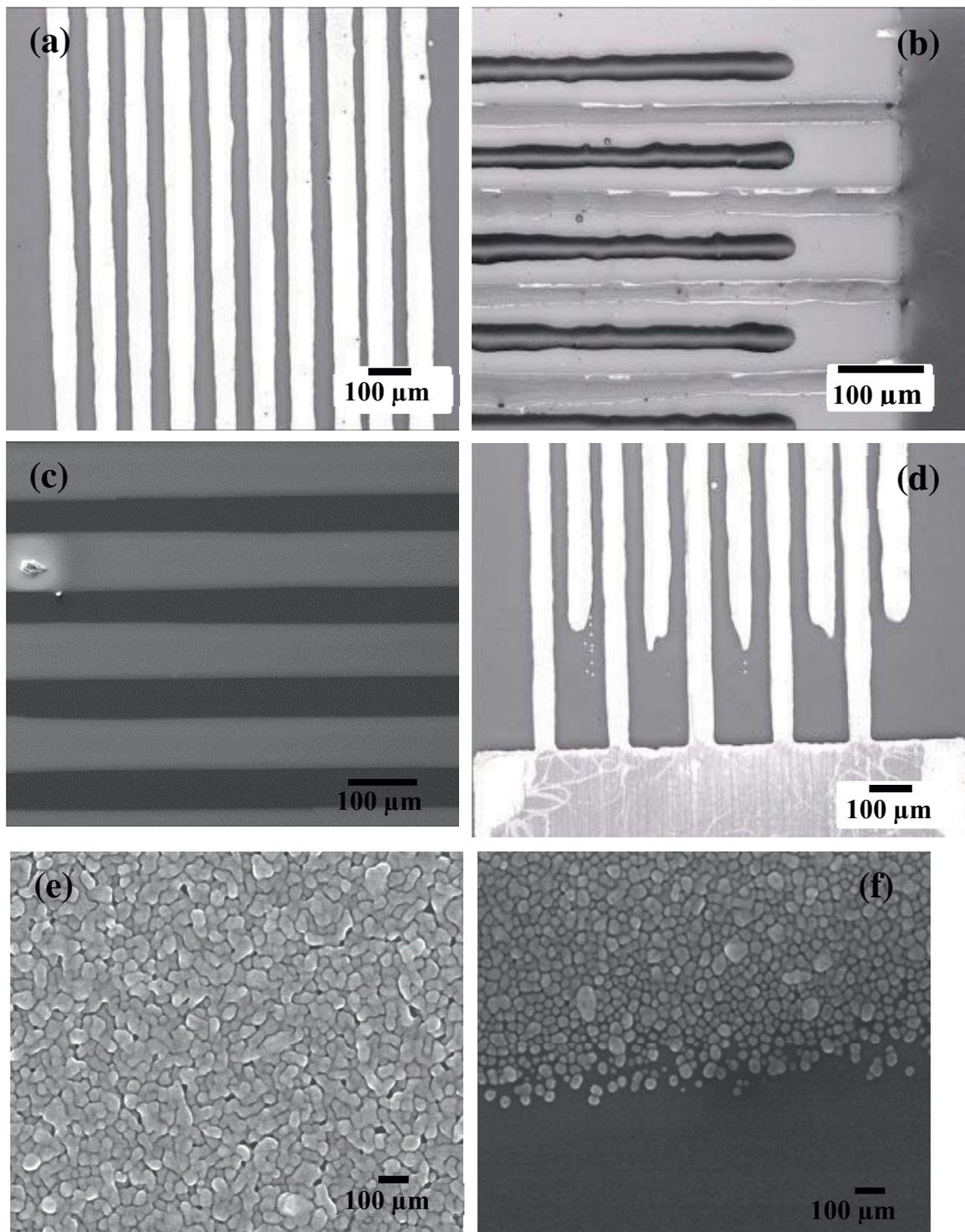


Abb. 4.15 Lichtmikroskop- (a, b, d) und REM-Aufnahmen (c, e, f) gedruckter und gesinterter Silber-Leiterbahnen auf einem Si-Substrat.



4.2.1.2 ZnO-Cystein-Dispersionen in Kombination mit dem Microfab Druckersystem

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, wurden die ZnO-Dispersionen mit dem Microfab Druckersystem gedruckt. Abbildung 4.16 zeigt Druckergebnisse von einer ZnO-Cystein-Dispersion bei unterschiedlichen Druckgeschwindigkeiten v_D . Die dafür verwendeten Parameter sind im Anhang in Tabelle 7.4 aufgelistet. Wie in Abb. 4.16 (a) zu erkennen ist, führt eine Druckgeschwindigkeit von $700 \mu\text{m/s}$ zu einzelnen Tropfen mit einem relativ großen Abstand zueinander. Sowohl die Tropfenform, als auch der Tropfenabstand sind zwar gleichmäßig gedruckt, Ziel ist es allerdings, eine durchgehende Linie zu erhalten. Wird das Substrat langsamer verfahren, mit einer Geschwindigkeit von $500 \mu\text{m/s}$ (Abb 4.16 (b)) zeigt sich bereits eine deutliche Annäherung der Tropfen zueinander. Es besteht allerdings immer noch kein Kontakt zwischen den Tropfen, so dass die Geschwindigkeit weiter reduziert werden muss, um einheitliche, durchgehende Linien zu erhalten. Eine Geschwindigkeit von $300 \mu\text{m/s}$ führt zu durchgehenden Linien, allerdings haben diese noch einen welligen Rand. Bild (d) zeigt die gewünschte Linienform, die mit einer Druckgeschwindigkeit von $200 \mu\text{m/s}$ erreicht werden konnte. Die Linienbreite beträgt etwa $120 \mu\text{m}$ und ist damit nicht wesentlich breiter, als die ein-

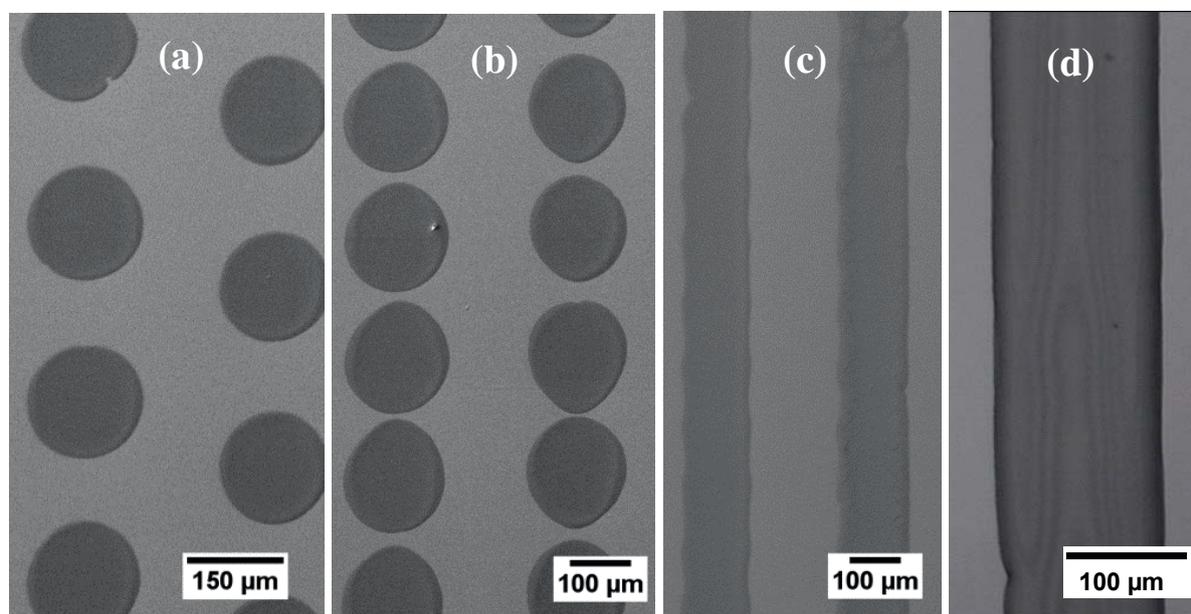


Abb. 4.16 Einfluss der Druckgeschwindigkeit v auf die Linienbildung. (a) $v_D = 700 \mu\text{m/s}$: einzelne Tropfen mit großem Abstand. (b) $v_D = 500 \mu\text{m/s}$: einzelne Tropfen mit kleinerem Abstand. (c) $v_D = 300 \mu\text{m/s}$: durchgehende Linie mit leichten Wellen. (d) $v_D = 200 \mu\text{m/s}$: durchgehende Linie.

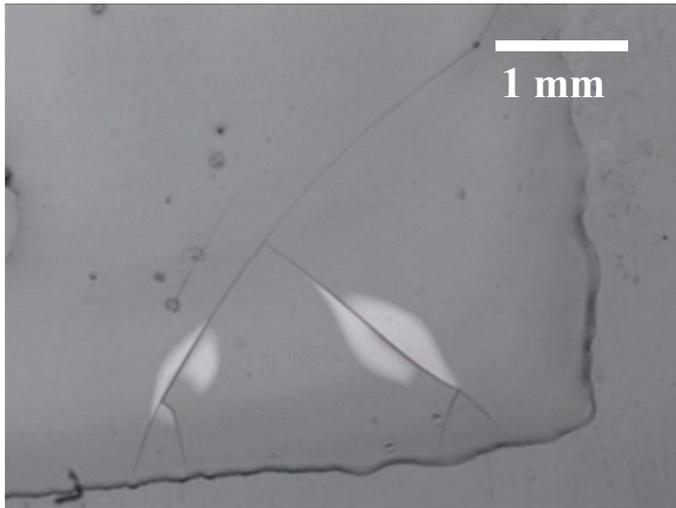


Abb. 4.17 Lichtmikroskop Aufnahme einer gedruckten ZnO-Cystein-Dispersion.

zelenen gedruckten Tropfen, die in den Bildern (a) und (b) zu sehen sind. Die Transparenz der Dispersion bleibt auch bei den gedruckten Strukturen erhalten. Abbildung 4.17 zeigt eine gedruckte Fläche mit einer ZnO-Cystein-Dispersion auf einem Glassubstrat. Die Schicht wirkt glasartig und hat eine sehr starke Haftung auf dem Substrat. Während sich die meisten Nanopartikelschichten relativ leicht vom Substrat wieder entfernen lassen, wenn kein zusätzlicher Tempersschritt durchgeführt wurde, lassen sich Schichten aus dieser Dispersion nur durch Auflösen in HCl wieder entfernen.

4.2.1.3 ZnO-PAS-Dispersionen in Kombination mit dem Microfab Druckersystem

Für das Drucken mit ZnO-PAS-Dispersionen wurde die in Abbildung 3.3 gezeigte Pulsform verwendet. Um die Tropfengröße und -Geschwindigkeit zu bestimmen, wurden die Bilder aus Abbildung 4.18 ausgewertet (Tabelle 4.2). Der Tropfendurchmesser liegt im Mittel bei $67 \mu\text{m}$ und das Volumen bei 160 pl . Eine Ausbildung eines Ausläufers, Satellitentropfen oder eine ungerade Flugbahn des Tropfens sind auch hier nicht zu erkennen. Es ist demnach davon auszugehen, dass die Druckerparameter gut gewählt sind. Der Abstand zwischen der Düse und dem Substrat wird auf etwa $500 \mu\text{m}$ eingestellt. Die Tropfen treffen nach den Berechnungen mit einer Geschwindigkeit von $1,6 \text{ m/s}$ auf das Substrat. In Abbildung 4.19 ist ein REM-Bild zweier gedruckter ZnO-PAS-Linien auf einem Si-Substrat

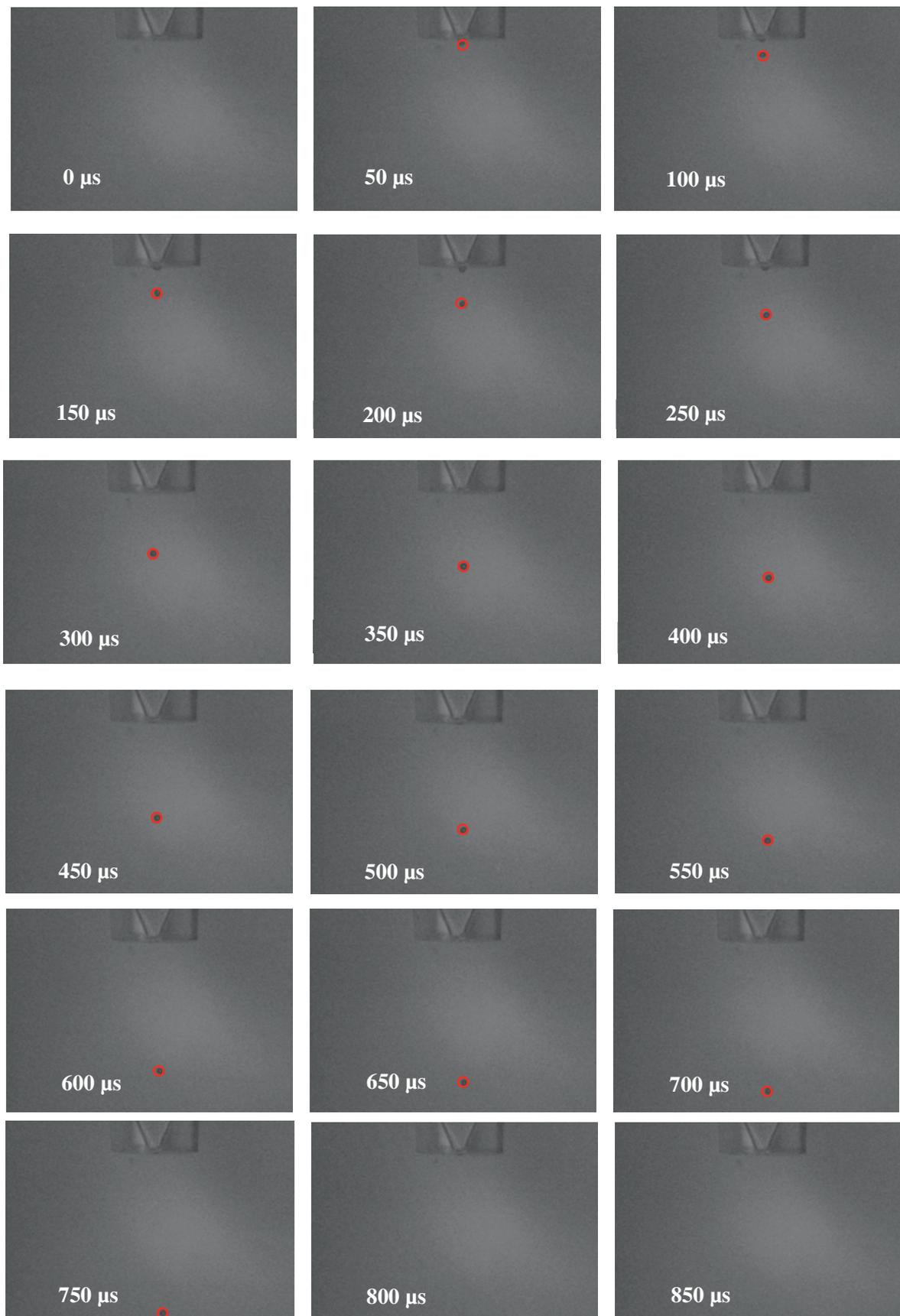


Abb. 4.18 Bilder der Tropfenerzeugung bei 5 Hz mit einer ZnO-PAS-Dispersion. Die Tropfen sind zur besseren Kenntlichkeit rot eingekreist.

Tabelle 4.2 Auswertung des Tropfendurchmessers und der Tropfengeschwindigkeit für eine ZnO-PAS Dispersion

D1 (μm)	D2 (μm)	D3 (μm)	Volumen (pl)	Abstand Düse-Tropfen (μm)	Flugzeit (μs)	Geschwindigkeit (m/s)
-	-	-	-	-	50	-
72,05	60,07	63,46	143,84	97,3	100	0,97
62,09	83,90	66,64	181,80	198,1	150	1,32
66,36	67,62	68,02	159,85	298,3	200	1,49
70,78	70,78	66,84	175,37	386,8	250	1,54
68,26	62,57	69,73	155,94	500,5	300	1,66
62,57	68,89	69,43	156,71	606,7	350	1,73
66,36	71,42	63,46	157,51	707,8	400	1,77
66,99	72,05	66,13	167,15	809,0	450	1,79
66,36	68,26	65,69	155,83	900,0	500	1,80
65,10	63,20	67,51	145,46	1009,9	550	1,83
64,46	69,52	67,00	157,25	1101,0	600	1,83
64,47	65,73	65,77	145,94	1214,7	650	1,86
67,31	71,10	70,46	176,59	1288,0	700	1,84
66,99	66,99	67,98	159,78	1378,4	750	1,83
63,20	66,05	72,26	157,96	1442,9	800	1,80
Mittelwert:	67	160	-	-	-	1,67

zu sehen. Die linke Linie in der Abbildung besteht aus 4 übereinander gedruckten Linien und die rechte Linie aus 2 übereinander gedruckten Linien. Beide Linien zeigen eine nur mäßige Qualität, da keine saubere und lückenfreie Struktur erhalten

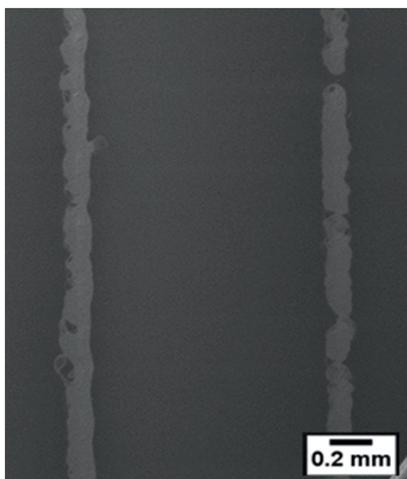


Abb. 4.19 Druckergebnis mit einer ZnO-PAS-Dispersion. Links 4 Schichten, rechts 2 Schichten übereinander gedruckt.



ten wurde. Es scheint, als wenn die Tropfen, trotz gut eingestellter Druckparameter, nicht regelmäßig generiert wurden, so dass solche unvollständigen Strukturen/Linien entstanden sind.

4.2.2 Dimensionslose Kennzahlen - Druckbarkeitsparameter

In den Grundlagen unter Abschnitt 2.3.3 wurde bereits auf die dimensionslosen Kennzahlen eingegangen. Anhand der Auswertung der Tropfenbilder konnten die Kennzahlen bestimmt werden. Tabelle 4.3 fasst diese zusammen. In Abbildung 4.20 sind die beiden Dispersionen, Ag und ZnO-PAA, bezüglich der Energiezahl und der inversen Ohnesorgezahl dargestellt. Beide Dispersionen liegen für die Energiezahl in dem Bereich, in dem es nach Meixner et al. (2008) zu keiner Ausbildung von Satellitentropfen kommt und deshalb keine Spritzer auf dem Substrat erkennbar sein sollten. Das entspricht auch den Tropfenbildern beider Dispersionen, auf denen keine Satellitentropfen beobachtet werden.

Die inverse Ohnesorgezahl deutet darauf hin, wie wahrscheinlich eine Tropfenbildung mit der entsprechenden Düse ist. Die Energiezahl bezieht sich hauptsächlich auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersion, während die inverse Ohnesorgezahl auch von dem Düsendurchmesser abhängt (Derby and Reis 2003). Die Betrachtung beider Kennzahlen ist demnach für die Vorhersage der Druckbarkeit und des Druckergebnisses wichtig. In Abb. 4.20 ist zu sehen, dass die Ag-Dispersion für beide Kennzahlen im druckbaren Bereich liegt, während die ZnO-PAS-Dispersion eine zu große inverse Ohnesorgezahl hat. Demnach kommt es zwar beim Drucken nicht zu Verspritzungen durch Satellitentropfen, die das

Tabelle 4.3 Charakteristische Kennzahlen für die Dispersionen Ag und ZnO-PAS.

r_{Tropfen} (μm)	V_{Tropfen} (pl)	Re	We	Oh ⁻¹	E_{sur} (J)	E_{kin} (J)	En	Dispersion
6,45	1,1	6,35	4,63	2,95	$1,56 \cdot 10^{-11}$	$3,90 \cdot 10^{-11}$	0,25	Ag
33,5	160	40,08	2,32	26,29	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	0,21	ZnO-PAS

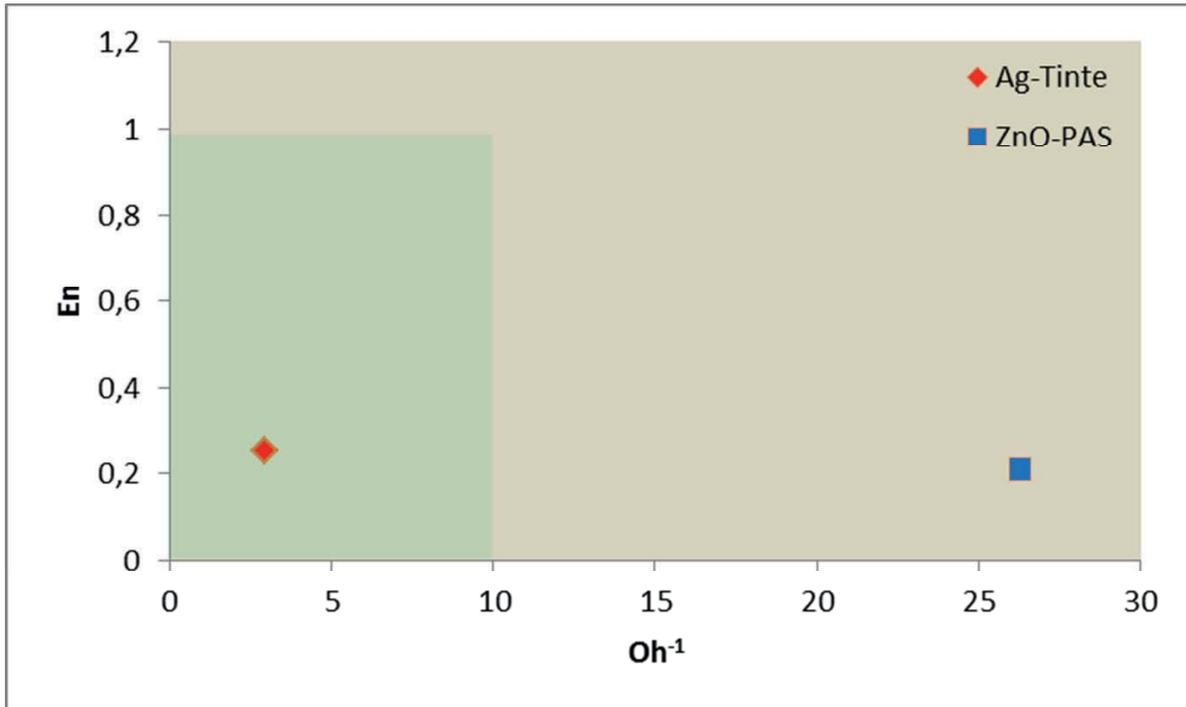


Abb. 4.20 Berechnete Energiezahlen und inverse Ohnesorgezahlen für die Ag- und ZnO-PAS-Dispersion (nach Meixner et al. (2008)).

Druckbild verschlechtern würden, aber die Wahrscheinlichkeit der Tropfenerzeugung ist gering. Eine unregelmäßige Tropfenerzeugung führt ebenfalls zu einem unsauberen Druckbild, da nicht jeder Tropfen an der gewünschten Stelle aufkommt und demnach nicht alle Strukturen vollständig gedruckt werden. Dieses Ergebnis passt zu dem in Abbildung 4.19 gezeigten Druckbild mit dieser Dispersion. Es sind auch bei 4-fachem Übereinanderdrucken noch Lücken zu sehen, die auf eine unregelmäßige Tropfengeneration hinweisen.

Die Betrachtung der Druckbarkeitsparameter für neue Dispersionen ermöglicht eine erste Abschätzung darüber, wie geeignet die Dispersion für den Drucker ist und kann dadurch viel Zeit für Optimierungen einsparen.



4.3 UV-Lasersintern

Die Methode des Lasersinterns wurde als ein weiterer Verarbeitungsschritt verwendet, um aus den nanoporösen Schichten kompakte Schichten zu bilden. Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit dem Sinterverhalten von ZnO- und TiO₂-Nanopartikeln. Im Gegensatz zu anderen Sintermethoden, wie z. B. Ofensintern oder Mikrowellensintern, bietet das Lasersintern Vorteile, wie z. B. eine kurze Prozesszeit, eine effiziente Energieabgabe und eine lokale Wärmelast. Dadurch wird das Aufheizen des Substrates reduziert und macht es zu einer interessanten Methode für Polymer-Substrate (flexible Substrate) (Berry et al. 1997; Ko et al. 2010; Perelaer et al. 2010).

In Abbildung 4.21 sind REM Aufnahmen einer ZnO-Schicht zu sehen, die mittels Dip-Coating auf ein Si-Substrat aufgebracht und anschließend mit dem Laser behandelt wurde. Auf dem großen Bild sind zwei gesinterte Linien in x - und y -Richtung auf der ZnO-Schicht deutlich erkennbar. Bild (b) zeigt die Nanopartikelschicht an einer Laser-unbehandelten Stelle auf dem Substrat, während Bild (c) eine Stelle auf der Sinterlinie darstellt. Die Auswirkung des Lasers ist klar zu sehen, die ZnO-Nanopartikel sind vergrößert und es sind nur wenige Poren zu erkennen. Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass in allen Experimenten, unabhängig von der Laserleistung, eine Sinterlinienbreite von etwa 20 μm zu erkennen ist, die damit doppelt so groß ist, wie der Laserspot. Eine mögliche Erklärung ist, dass die locker agglomerierte Nanopartikelschicht thermische Diffusion signifikant unterdrückt. Die Ausgangslaserleistung bleibt stark lokalisiert und verursacht dadurch einen extrem hohen Temperaturanstieg, der sich auf einen Bereich der doppelten Laserspotgröße beschränkt. Die Aufnahme des Querschnitts einer ZnO-Schicht in Abbildung 4.22 verdeutlicht den Effekt des Lasers noch einmal. Das linke Bild wurde unter einem Kippwinkel von 15° aufgenommen und zeigt eine Schicht, die nicht mit dem Laser behandelt wurde, die hoch poröse Bereiche aufweist. Im Vergleich dazu zeigt das rechte Bild die Schicht nach einer UV-Laser-Behandlung bei 50 mW (Kippwinkel 0°). Ein deutliches Kornwachstum und ein Volumenverlust an der Partikelschicht lassen auf eine Verdichtung der Nanopartikel schließen. Darüber hinaus zeigt es, dass die Nanopartikel gesintert sind, und dass sich der Sinterprozess nicht nur auf die Partikeloberfläche beschränkt, sondern sich über das gesamte Volumen bis zum Si-Substrat erstreckt, ohne es dabei zu schädigen.

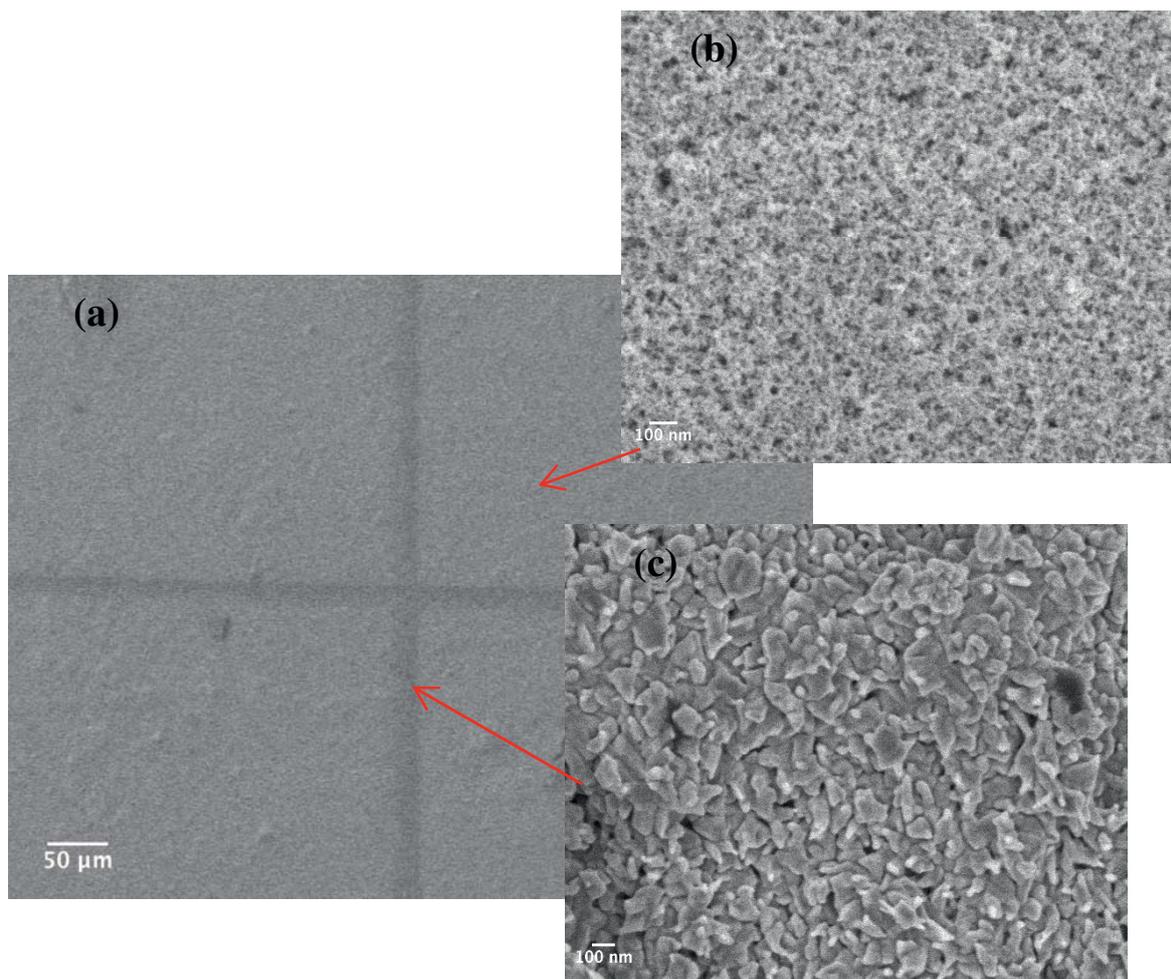


Abb. 4.21 HRSEM Aufnahme einer ZnO Schicht mit lasergesinterten Linien in x und y Richtung (dunkler Kontrast) (a). Die kleineren HRSEM Bilder zeigen eine ungesinterten Stelle auf dem Substrat (b), sowie einen Ausschnitt einer gesinterten Linie (c).

In Abb. 4.23 und 4.24 sind HRSEM-Aufnahmen von gesinterten ZnO- und TiO₂-Schichten bei unterschiedlichen Laserleistungen gezeigt. Die HRSEM-Bilder wurden jeweils von der Mitte einer Sinterlinie aufgenommen. Für beide Materialien kann eine Sintergrenze beobachtet werden. Oberhalb von 25 mW, also einer Leistungsdichte von 32 kW/cm², kann eine Änderung in der Mikrostruktur beobachtet werden. Die Bilder zeigen eine deutliche Verdichtung und Kornvergrößerung der Nanopartikel mit steigender Laserleistung. Für Laserleistungen größer 35 mW können sogar Strukturen beobachtet werden, die möglicherweise eine Schmelzphase durchlaufen haben. Abbildung 4.23 zeigt quantitativ die Kornvergrößerung mit steigender Laserleistung, die mit Hilfe der Auswertung der HRSEM-Aufnahmen erhalten wurde. Dafür wurden mehrere Linien in x- und y-Richtung über ein HRSEM-Bild gezeichnet (wie in Abbildung 4.25 (oben) gezeigt), anschließend wurden die Korngrenzen gezählt und gemittelt, was zu ei-

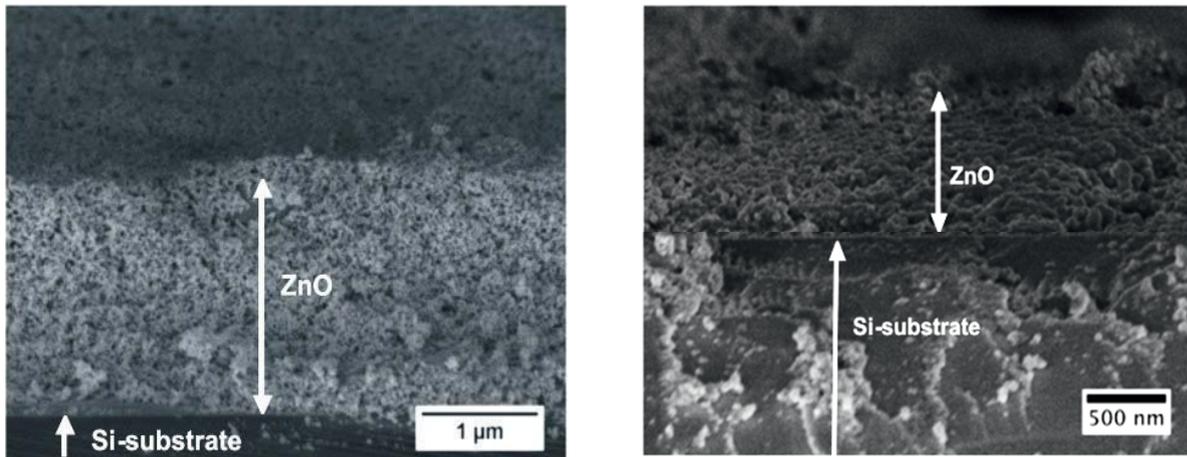


Abb. 4.22 REM-Aufnahmen des Querschnitts einer ZnO-Schicht auf einem Si-Substrat. Das linke Bild zeigt die Schicht ohne Lasereinwirkung, und das rechte Bild zeigt eine bei 50 mW gesinterte ZnO Schicht.

nem Maß für die Korngröße führt (Brieseck, Lengauer et al. 2010). Die Größe der ungesinterten Partikel auf den HRSEM-Bildern ist in guter Übereinstimmung mit der Primärpartikelgröße, die mit XRD-Messungen bestimmt wurde (ZnO 17 nm, TiO₂ 10 nm). Im Fall von TiO₂ steigt die Kurve bis zu einer Laserleistung von 35 mW langsam an. Oberhalb des Schwellenwertes wird ein steiler Anstieg der Partikelgröße beobachtet. Für die ZnO-Probe ist der Verlauf anders. Zu Beginn steigt die Partikelgröße bis zu einer Laserleistung von 40 mW rasch an. Für höhere Leistungen durchlaufen die Partikel möglicherweise eine Schmelzphase und die Partikelgröße bleibt konstant. Im Endeffekt steigt beim Lasersintern die Partikelgröße für TiO₂ um ein zehnfaches und für ZnO um ein fünffaches an.

Was ist die Ursache, dass bei solch geringen Leistungen Lasersintern beobachtet werden kann? Eine mögliche Erklärung ist das indirekte Heizen der Nanopartikel über ihr Elektronensystem. Die Bandlücke des ZnO (3,4 eV) und TiO₂ (3,2 eV) ist kleiner als die Photonenenergie des hier verwendeten Lasers (3,8 eV). Die Laserstrahlen heizen das Elektronensystem durch die Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren schnell auf. In einem zweiten Schritt wird die Energie der heißen Elektronen ans Kristallgitter durch Elektronen-Phononen Wechselwirkungen freigegeben (Abbildung 4.26). Die Tatsache, dass das Elektronensystem eine wichtige Rolle beim Lasersinterprozess spielt, kann durch weitere Experimente unterstützt werden, bei denen die Photonenenergie unterhalb der Bandkante der Nanopartikel liegt. Für diese Versuche wurde einerseits ein anderes Material, nämlich ZrO₂ ver-

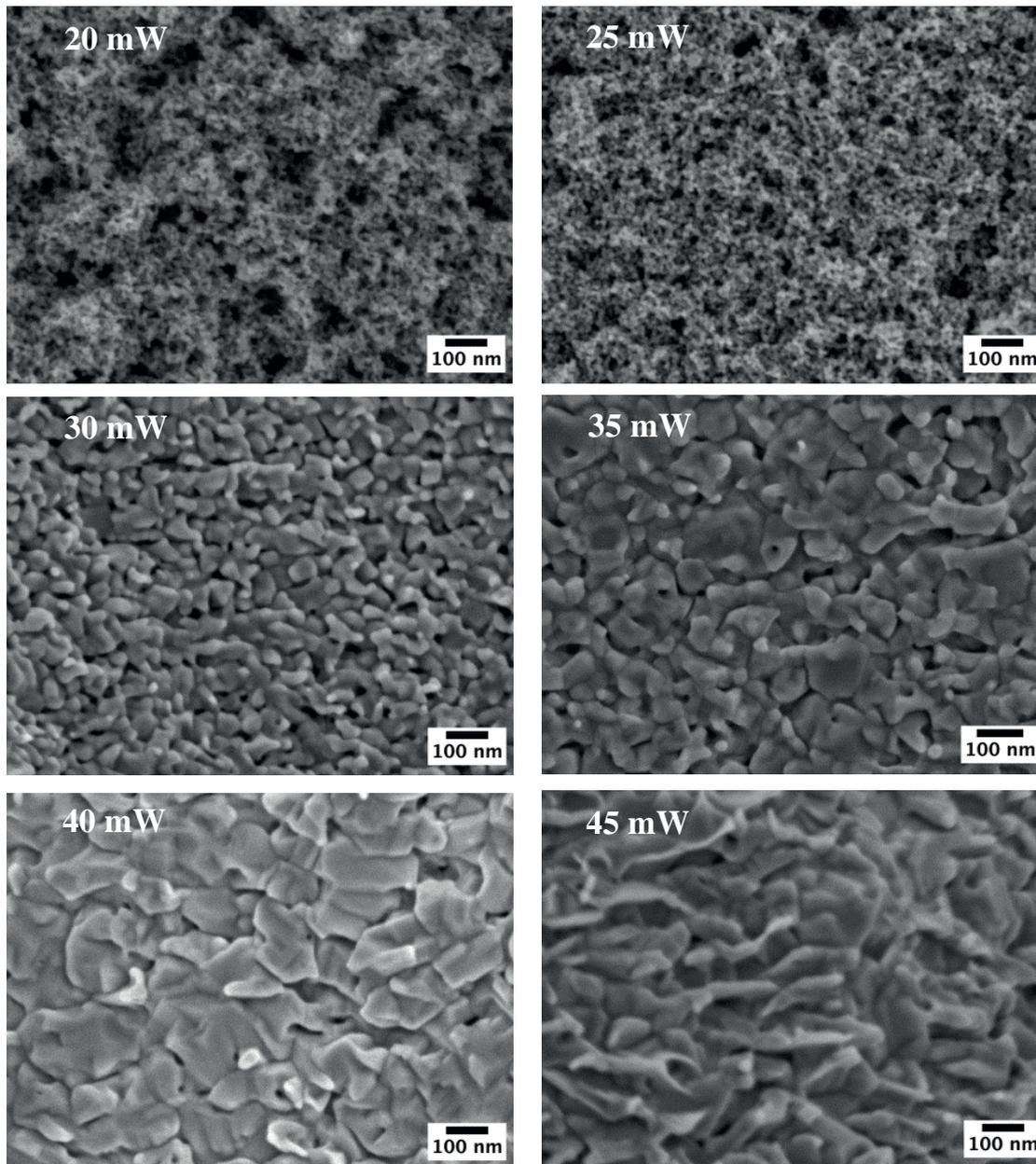


Abb. 4.23 HRSEM-Aufnahmen einer laserbehandelten ZnO-Schicht bei unterschiedlichen Laserleistungen (20 - 45 mW). Alle Bilder wurden mit 100.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

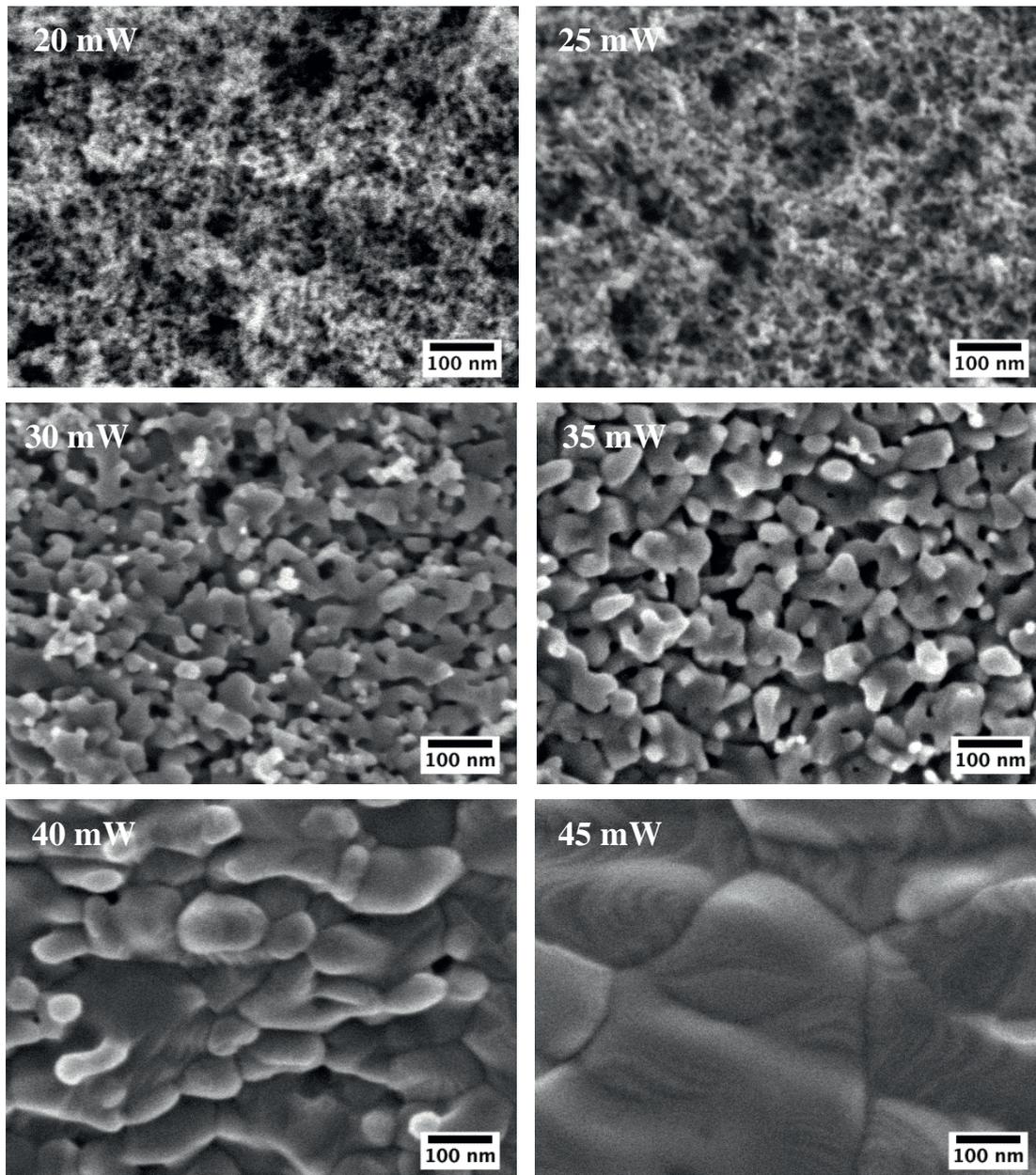


Abb. 4.24 HRSEM-Aufnahmen einer laserbehandelten TiO₂-Schicht bei unterschiedlichen Laserleistungen (20 - 45 mW). Alle Bilder wurden mit 150.000-facher Vergrößerung aufgenommen.

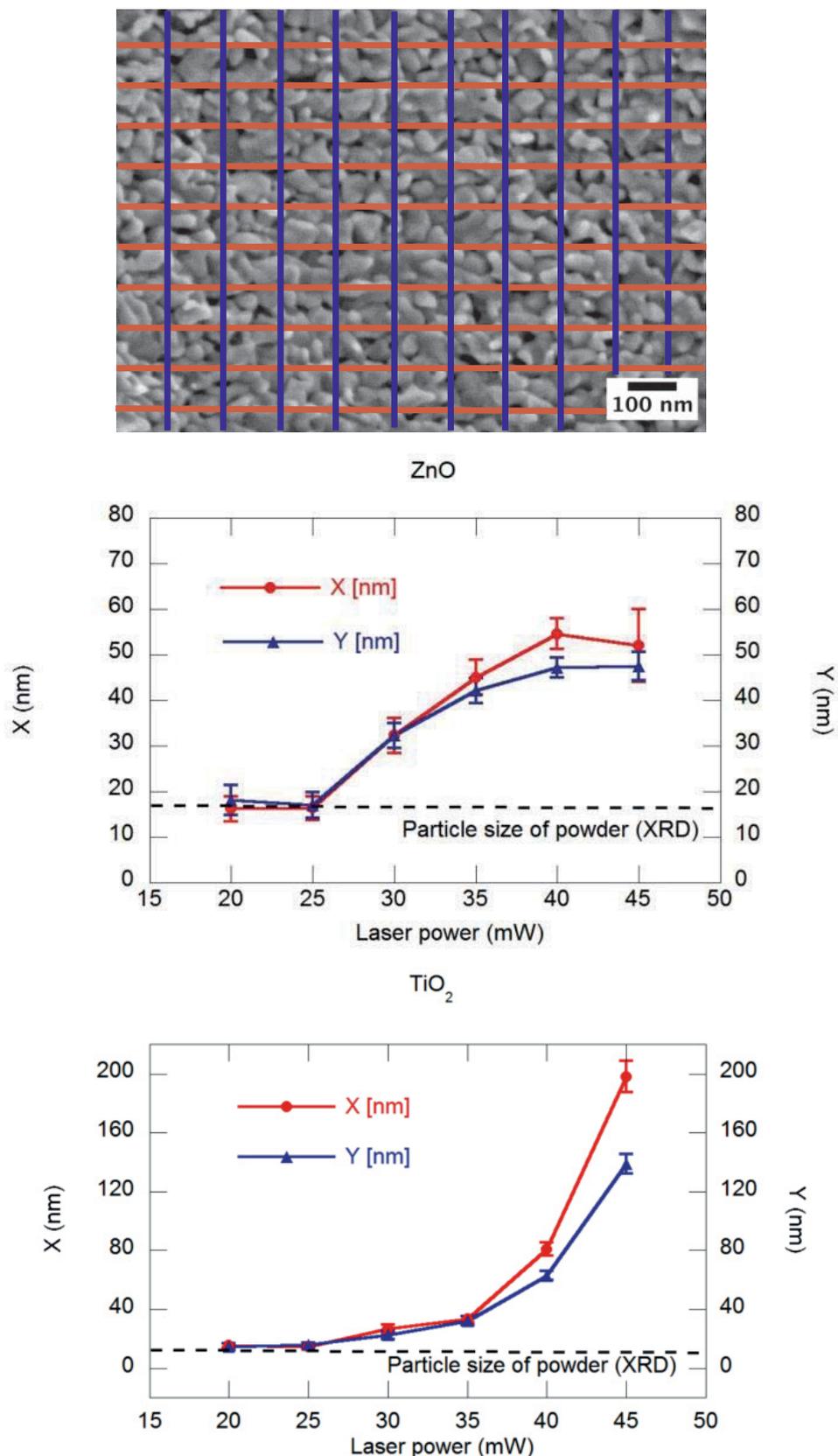


Abb. 4.25 Beispiel für die Auswertung eines HRSEM-Bildes zur Bestimmung der Korn-
grenzen (oben). Quantitative Auswertung der HRSEM-Aufnahmen in x - und y -Richtung
der Bilder für ZnO (Mitte) und TiO₂ (unten).

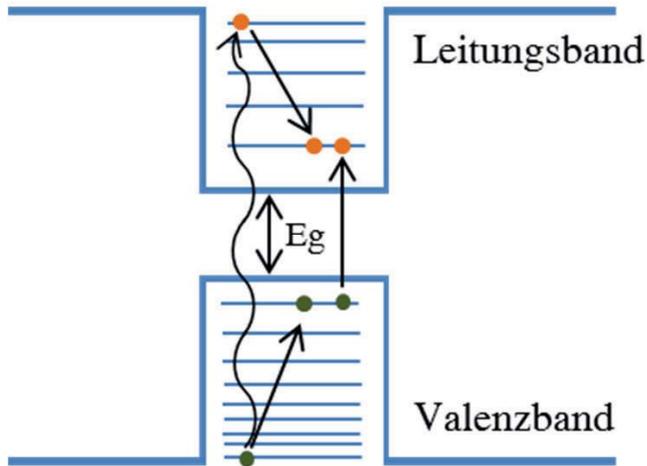


Abb. 4.26 Schematische Darstellung des Heizprozesses über das Elektronensystem der Nanopartikel.

wendet, dessen Bandlücke größer ist, und andererseits ein Laser mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm (Nd:YVO₄) und einer entsprechenden kleineren Photonenenergie von 2,3 eV. In Abbildung 4.27 sind die UV-VIS-Spektren der ZnO-, TiO₂- und ZrO₂-Nanopartikel dargestellt und die Anregungswellenlängen der beiden verwendeten Laser als vertikale Linien eingezeichnet. Die Photonenenergie des grünen Lasers (532 nm) liegt unterhalb der Bandkantenenergie aller drei Materialien, während der UV-Laser (325 nm) lediglich innerhalb der Bandlücke

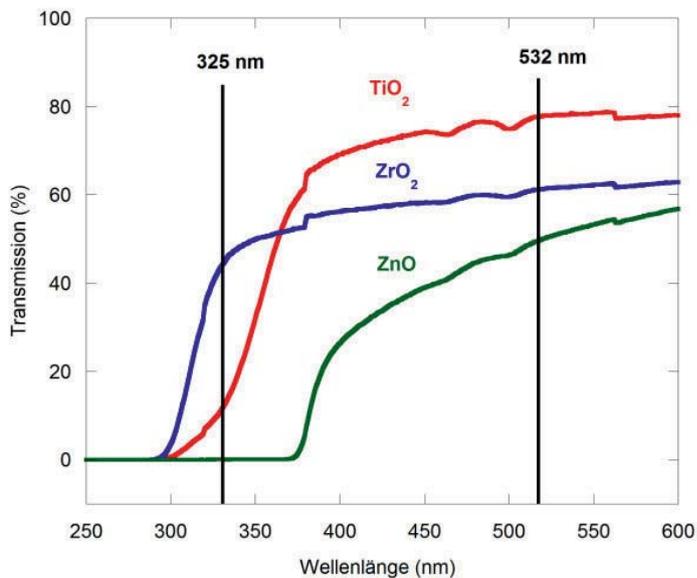


Abb. 4.27 Vergleich der UV-VIS-Spektren von ZnO-, TiO₂- und ZrO₂-Nanopartikeln mit den Anregungswellenlängen der Laser, die für die Sinterversuche verwendet wurden.



cke von ZrO_2 liegt. Weder die Kombination des UV-Lasers mit ZrO_2 , noch die Anregung mit dem grünen Laser bei 532 nm (500 mW), führt zu einem Sintern der ZnO- oder TiO_2 -Schichten. In beiden Fällen sind die Nanopartikel transparent für die Laserstrahlung, so dass der beschriebene Heizmechanismus wirkungslos ist.

Unterstützend zu den experimentellen Beobachtungen zeigen numerische Simulationen des Lasersinterprozesses, entwickelt von Christian Notthoff, sehr hohe Temperaturen von etwa 1700 K während des Sintervorgangs und gleichzeitig eine stark lokalisierte Wärmelast (Sandmann, Notthoff et al. 2013). Für ein besseres Verständnis des Sinterprozesses und der mikrostrukturellen Entwicklung entlang einer Laser-gesinterten TiO_2 Linie wurden μ -GIWAX (grazing incidence wide angle X-ray scattering) und μ -Raman (micro Spot Raman) Untersuchungen durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit einer numerischen Simulation des Lasersinterns verglichen, die das Kornwachstum und thermische Aufheizen gut widerspiegelt. Dennoch zeigen sich Unterschiede zu den experimentellen Ergebnissen bezogen auf den Phasenübergang von Anatas zu Rutil durch die Einwirkung des Lasers. Die Weiterentwicklung der Simulationen ist derzeit noch Gegenstand aktueller Forschung in der Arbeitsgruppe.



4.4 Simultanes Tintenstrahldrucken und Lasersintern

Das Tintenstrahldrucken von ZnO-Dispersionen sowie das UV-Lasersintern von ZnO-Schichten wurden bereits als einzelne Methoden beschrieben. In diesem Kapitel wird eine neue Methode, die Kombination von Drucken und Lasersintern vorgestellt. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.28 dargestellt. Für das Drucken wird die MicroFab-Druckereinheit verwendet, deren Funktionsweise bereits in Abschnitt 3.2.2 beschrieben wurde. Die Druckerdüse mit dem Reservoir befindet sich in einer Halterung, die an einen Translationstisch montiert ist. Darüber lässt sich die Position der Düse in alle drei Raumrichtungen steuern, was allerdings lediglich der Positionierung der Düse relativ zum Substrat dient. Während des Druckprozesses bleibt die Druckereinheit fest montiert und wird nicht bewegt. Das zu bedruckende Substrat befindet sich auf einem xyz-Translationstisch und kann in alle drei Raumrichtungen über eine Software bewegt werden. Über die Verfahrensgeschwindigkeit des Tisches wird die Druckgeschwindigkeit reguliert. Zur Tropfenbeobachtung dienen ein Stroboskop und eine CCD-Kamera, die ebenfalls über eine Software angesteuert werden können. Der UV-Laser wird über 4 Spiegel zu einer 40 mm Linse geleitet. Die Linse befindet sich auf einem Keil in einem Winkel von 60° und kann wenige Millimeter in der Achse verschoben werden. Über die Linse wird dann der Fokuspunkt des Lasers auf einer Testprobe über die Beobachtungskamera gesucht. Im letzten Vorbereitungs-

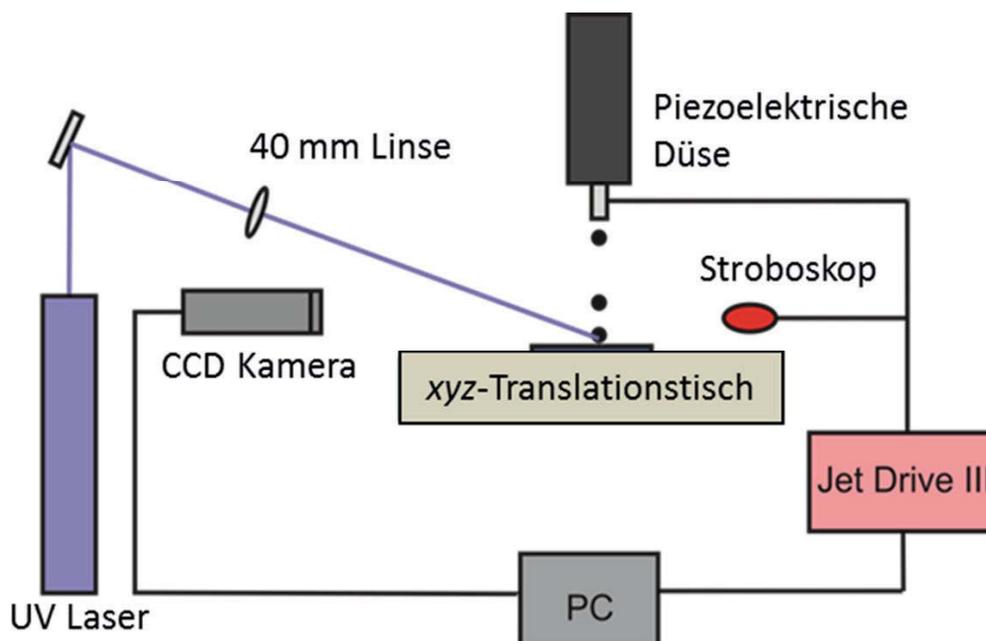


Abb. 4.28 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zum simultanen Tintenstrahldrucken und UV-Lasersintern.



schritt müssen die erzeugten Tropfen zur Position des Laserspots gebracht werden. Da der Laserspot um ein Vielfaches kleiner als die erzeugten Tropfen ist, kann der Laserspot vor, hinter oder aber mittig zu den Tropfen ausgerichtet werden. Die Ausrichtung hängt davon ab, ob der Laser zum schnellen Verdampfen des Lösemittels während des Druckens eingesetzt werden soll oder zum nachträglichen Sintern der gedruckten Schicht. Es wurde bereits gezeigt, dass das UV-Lasersintern eine gute Methode ist, um dichte Nanopartikelschichten aus ZnO oder TiO₂ zu realisieren. Außerdem wurde gezeigt, dass es beim Drucken häufig zur Bildung von Inhomogenitäten wie dem „Kaffeering-Effekt“ kommt. Durch die Kombination beider Methoden sollen homogene und dichte Schichten/Strukturen entstehen, ohne einen zusätzlichen Tempersschritt durchführen zu müssen.

4.4.1 Simultanes Tintenstrahldrucken und Lasersintern mit ZnO-PAS-Dispersionen

Die verwendeten Druckparameter für ZnO-PAS-Dispersionen wurden bereits in Abschnitt 4.2 dargestellt. Um den Einfluss des Lasers auf das Druckbild zu untersuchen, wurden mehrere Linien der ZnO-PAS-Dispersion auf ein Si-Substrat mit und ohne Verwendung des Lasers gedruckt. In Abbildung 4.29 sind Profilometeraufnahmen der gedruckten Linien dargestellt. Bilder (a) und (b) sind Aufnahmen von gedruckten Linien ohne Verwendung des Lasers, während die Bilder (c) und (d) Profilometeraufnahmen von Linien, bei denen der Laser während des Druckens eingeschaltet war, zeigen. In beiden Fällen wurden mehrere Linien übereinander gedruckt. Bei den Bildern (a) und (c) sind es 4 Linien und bei den Bildern (b) und (d) 24 Linien. Für den Fall ohne Verwendung des Lasers zeigen die Profilometeraufnahmen einen stark ausgeprägten „Kaffeering“ für beide Liniendicken. Die Ränder der Linie für den Fall (a) sind für beide Seiten gleichmäßig stark ausgeprägt, mit einer maximalen Höhe von 800 nm. Die Mitte der Linie hat lediglich eine Schichtdicke von 85 nm. Bei der Linie aus 24 übereinander gedruckten Schichten sind die Ränder ungleichmäßig stark ausgeprägt, mit einer maximalen Höhe h_{max} von etwa 3,5 μm . Die Mitte der Linie ist um ein 7-faches im Vergleich zu Fall (a) auf 600 nm angestiegen. Die Linienbreite w beträgt 152 μm für Fall (a) und 160 μm für den Fall (b). Auf der Lichtmikroskop-Aufnahme der Linie in Bild (b) kann man auch optisch den „Kaffeering“ deutlich erkennen. Des Weiteren

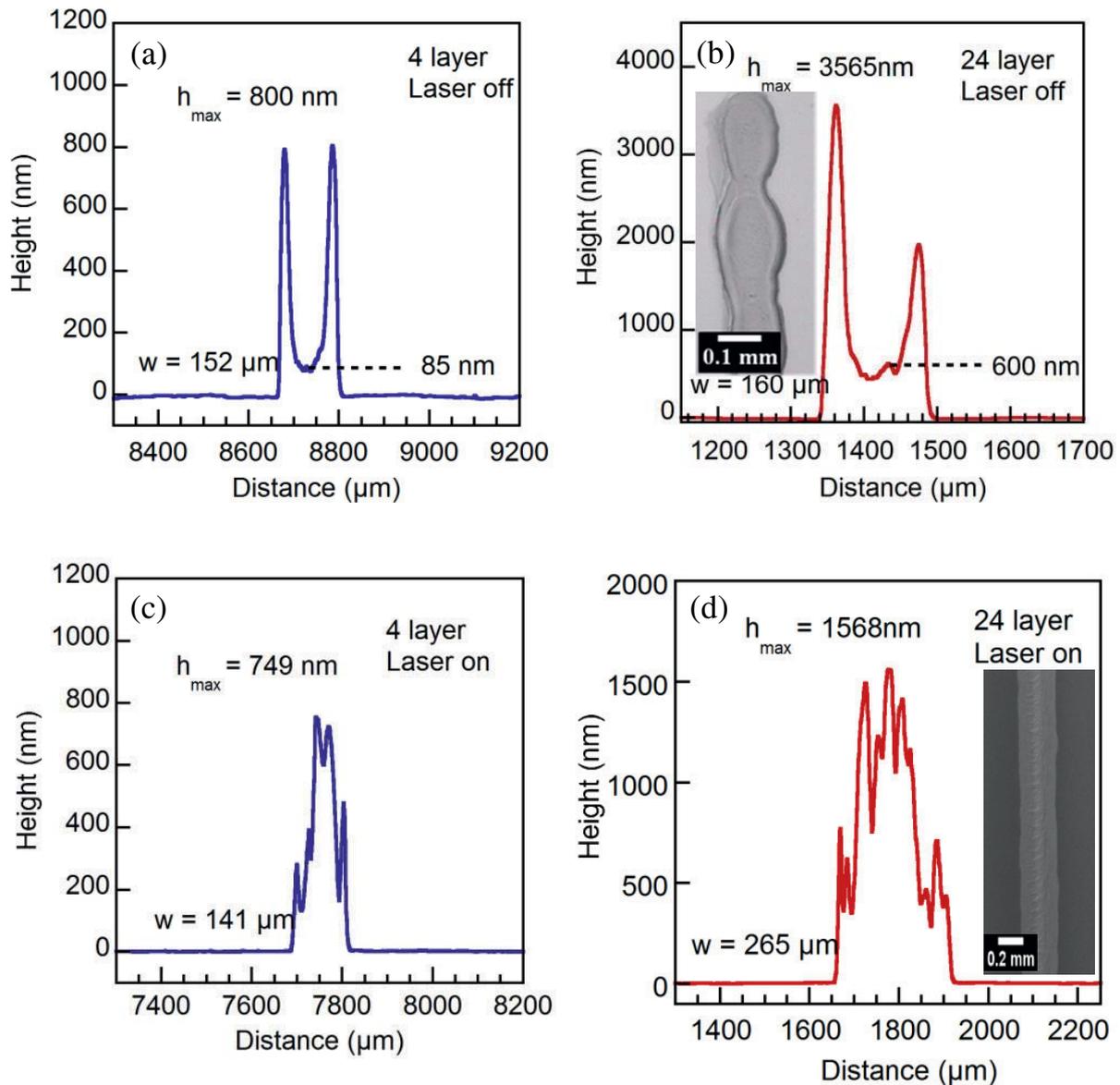


Abb. 4.29 Profilometeraufnahmen gedruckter ZnO-PAS Linien. Oben: ohne Einsatz des Lasers. Unten: unter Verwendung des Lasers beim Drucken.

ist zu sehen, dass die Linie einen ungleichmäßigen Verlauf mit Auswölbungen hat, was die Schwankungen in der Linienbreite erklärt. Im Vergleich dazu haben die gedruckten Linien, bei denen der Laser eingeschaltet war, keinen „Kaffee-ring“. Sowohl bei den 4 Linien, als auch bei den 24 übereinander gedruckten Linien ist die maximale Schichtdicke in der Mitte der Linie zu verzeichnen. Bei 4 Schichten liegt die maximale Höhe bei etwa 750 nm und hat sich bei 24 Schichten auf etwa 1,5 μm verdoppelt. Die Linienbreite für die 4 Schichten ist mit 141 μm schmaler als bei der Linie ohne Verwendung des Lasers. Anhand des REM-Bildes in Bild (d) ist zu sehen, dass die Linie viel gleichmäßiger verläuft als im Fall ohne Laser. Die Linienbreite für den Fall (d) ist mit 265 μm jedoch viel zu breit. Mögli-



che Erklärungen dafür sind, dass sich das Substrat während des Druckvorgangs verschoben hat oder sich die Tropfenflugbahn nach einer gewissen Druckzeit verändert hat. In Abschnitt 4.3 wurde bereits für diese Dispersion anhand der Druckbarkeitsparameter gezeigt, dass eine fehlerhafte/aussetzende Tropfengeneration wahrscheinlich ist. Dies führt zu unsaubereren Druckbildern, wie es auch in Abbildung 4.18 (b) zu sehen ist. Durch die Kombination des Druckens mit dem UV-Laser kann die Inhomogenität in der Linienform als auch innerhalb der Linie kompensiert werden. Der „Kaffeering“ wird dadurch eliminiert und man erhält eine geschlossene und gerade Linie.

4.4.2 Simultanes Tintenstrahldrucken und Lasersintern mit ZnO-Cystein-Dispersionen

Einige Druckergebnisse mit der ZnO-Cystein-Dispersion wurden bereits in Abschnitt 4.2.1.2 gezeigt. Die Kombination des Druckens und Lasersinterns führt bei dieser Dispersion zu starken Rissbildungen bis hin zum Abplatzen der Schicht. Abbildung 4.30 zeigt REM- und Lichtmikroskop-Aufnahmen von gedruckten und gesinterten ZnO-Cystein-Strukturen. In Bild (a) ist eine gedruckte Struktur zu sehen, die stellenweise an den Rändern Risse enthält. Des Weiteren ist in der Mitte der gedruckten Struktur ein dunklerer Bereich zu erkennen, der wahrscheinlich vom Laser verursacht wurde. Die Laserleistung betrug 60 mW und der Laser war mittig zum Tropfen ausgerichtet. Die Schicht wurde nach dem Drucken nicht mehr zum nachträglichen Sintern mit dem Laser behandelt. Eine Laserleistung von 60 mW scheint für diese Dispersion bereits zu hoch zu sein, wie man es auch an Bild (b) erkennen kann. Auf dieser Lichtmikroskop-Aufnahme sind einzelne, gedruckte Tropfen zu sehen. Die Tropfen haben nicht ihre runde Form beibehalten, sondern haben sich durch die Lasereinwirkung zusammengezogen. Die Ergebnisse zu der ZnO-Cystein-Dispersion aus Abschnitt 4.1.1 haben gezeigt, dass es sich bei der Dispersion um ein kompaktes Netzwerk aus ZnO/ZnS Kern-Schale-Partikeln handelt, das von einer Matrix umgeben ist. Durch die Verwendung des Lasers wird das Lösungsmittel, in dem Fall Wasser, sehr rasch verdampft. Das starre Netzwerk zieht sich dadurch ungleichmäßig zusammen. Durch die hohe Haftfestigkeit auf dem Substrat kommt es dann zu Rissen. Die Bilder (c) und (d) erinnern an eine zerbrochene Glasschicht. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Risse über die gesamte Struktur erstrecken und die Schicht sehr spröde zu

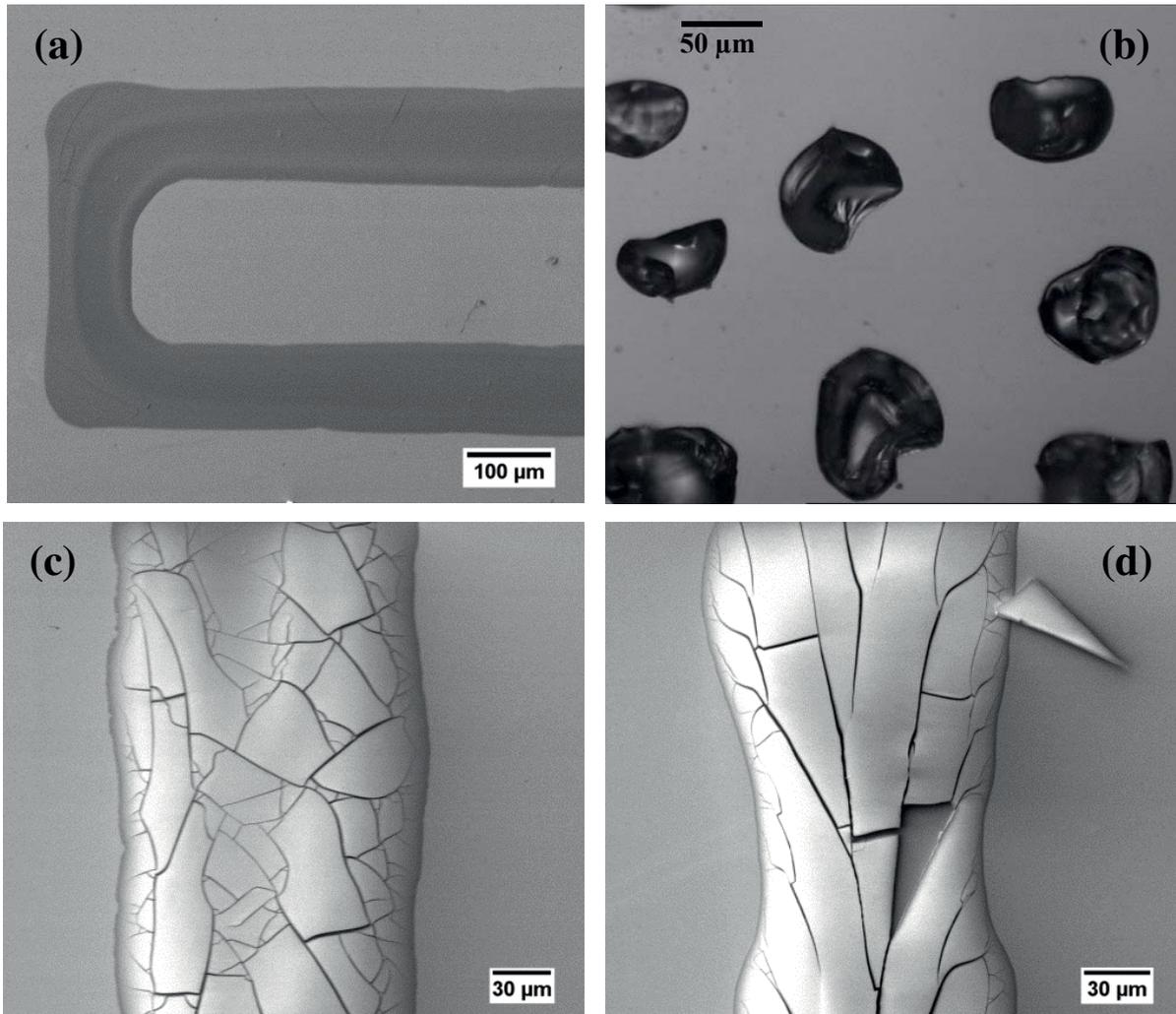


Abb. 4.30 REM- (a,c,d) und Lichtmikroskop-Aufnahmen (b) nach simultanem Drucken und Lasersintern einer ZnO-Cystein-Dispersion. Gedruckte Struktur mit erkennbarem Laserlauf in der Mitte der Struktur (a). Durch Lasereinwirkung zusammengesogene Tropfen (b). Starke Rissbildung durch nachträgliche Lasereinwirkung über die gesamte Linie (c,d).

sein scheint. Hierbei sei zu erwähnen, dass die Linien noch einmal nach dem Drucken mit dem Laser behandelt wurden, was die stärkere Rissbildung im Vergleich zu Bild (a) erklärt.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dieser Dispersion eine Laserbehandlung sehr schwierig ist. Um eine solch starke Rissbildung zu verhindern, müsste die Laserleistung abgeschwächt werden oder komplett auf den Einsatz des Lasers verzichtet werden. Aus diesem Grund wurde diese Dispersion trotz ihrer interessanten optischen Eigenschaften und der guten Druckbarkeit, zur Herstellung gedruckter Bauelemente nicht weiter verwendet.





4.5 Drucken von Bauelementen mit veränderlichem Widerstand

4.5.1 Einfluss des Lasersinterns auf die Leitfähigkeit einer gedruckten ZnO-Schicht

Da für ZnO-Schichten ein hoher elektrischer Widerstand angenommen werden kann, wurde Quarzglas anstelle von Si-Substraten verwendet, damit Leckströme über das Substrat ausgeschlossen werden können. Es wurde zunächst der Einfluss des Lasersinterns auf die Leitfähigkeit untersucht. In Abbildung 4.31 sind die Messkurven einer leeren Referenzprobe, einer mit ZnO-Nanopartikeln bedruckten Probe sowie von einer Probe, bei der die ZnO-Schicht mit dem UV-Laser gesintert wurde, dargestellt. Der Widerstand für die Referenzprobe beträgt $250\text{ G}\Omega$, bei der gedruckten ZnO Probe $31\text{ G}\Omega$ und im Fall der gesinterten Probe sogar nur $630\text{ M}\Omega$. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass durch das Lasersintern die Leitfähigkeit verbessert werden kann. Bei der ungesinterten Probe führt die hohe Porosität der Schicht zu einem sehr hohen elektrischen Widerstand, der durch das Lasersintern um zwei Größenordnungen reduziert werden kann.

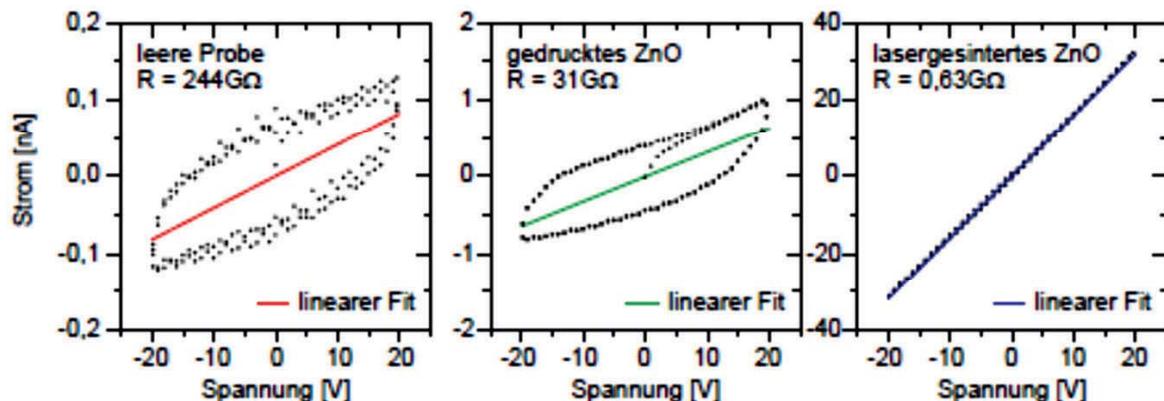


Abb. 4.31 Strom-Spannungs-Kennlinien und die daraus resultierenden Widerstände einer Referenzprobe (links), einer gedruckten ZnO Schicht (Mitte) und einer UV-Laser gesinterten ZnO-Schicht (Theis 2016).

4.5.2 Elektrische Charakterisierung eines vollständig gedruckten Bauelements

In Abbildung 4.32 sind REM-Aufnahmen des gedruckten Bauelements zu sehen. Im linken Bild ist die Grenzphase zwischen der Ag- und ZnO-Schicht zu sehen. Die Ag-Partikel sind mit einer Ausgangsgröße von ca. 50 nm deutlich größer als die ZnO Nanopartikel (13 nm), so dass man die gesinterten Strukturen bei den Ag-Partikeln leichter erkennen kann. Das rechte Bild zeigt die ZnO-Schicht. Auch hier ist der Einfluss des Lasers erkennbar. Im Vergleich zu ungesinterten ZnO-Schichten, wie sie bereits in den Abbildung 4.21 oder 4.23 (20 mW) gezeigt wurden, kann eine Verdichtung der Nanopartikel und damit eine geringere Porosität verzeichnet werden. Der Vorteil im Vergleich zu lithografisch hergestellten Leiterbahnen ist, dass sich die Silbertinte der ZnO-Oberfläche anpasst und eine geschlossene Schicht auf der ZnO-Schicht bilden kann, wodurch eine größere Kontaktfläche ermöglicht wird. Die Strom-Spannungs-Kennlinie der komplett gedruckten Probe ist in Abbildung 4.33 dargestellt. Die beiden Messungen unterscheiden sich durch die maximal angelegte Spannung von 5 V (links) bzw. 10 V (rechts). Der Kurvenverlauf erinnert an eine Memristor-Kennlinie. Bei solchen Bauelementen verändert sich der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von dem durch das Bauelement geflossenen Strom. Die IU-Kennlinie in Abbildung 4.33 (b) läuft, mit zunehmender Spannung nach Erreichen des Umschaltpunktes bei etwa +5 V, auf eine Gerade mit reduziertem Widerstand (größere Steigung) zu und geht von der maximalen Spannung erneut zurück bis zum Nullpunkt. Anstelle einer

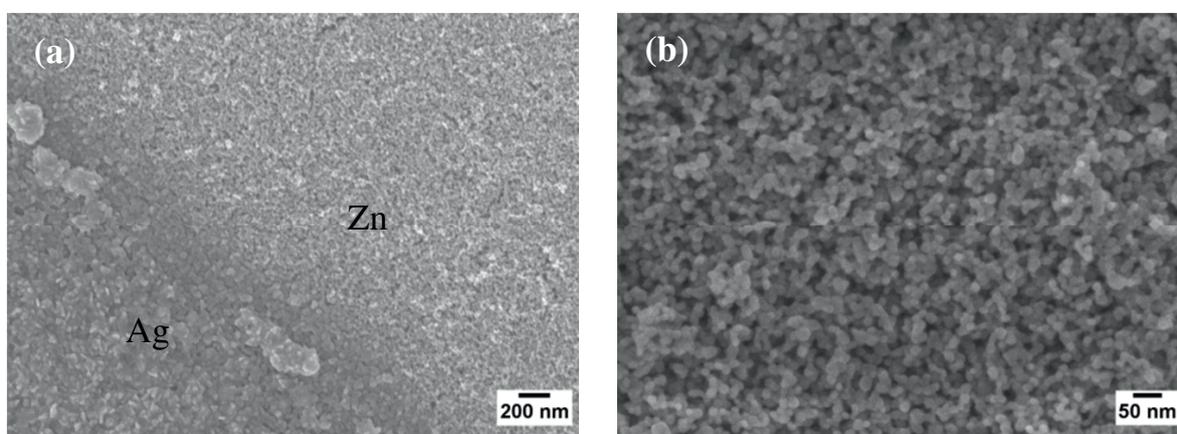


Abb. 4.32 REM-Aufnahmen des Bauelements. (a) Grenzsicht zwischen der Ag und ZnO Schicht. (b) ZnO-Schicht.

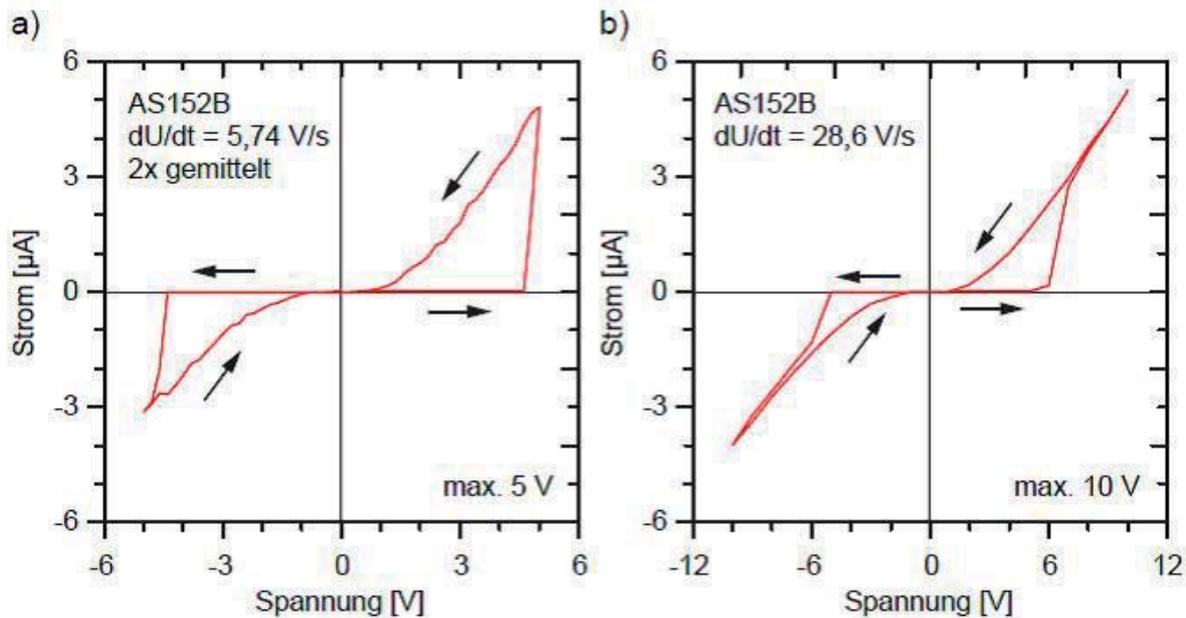


Abb. 4.33 Strom-Spannungs-Kennlinien einer gedruckten ZnO Schicht mit aufgedruckten Silberelektroden bei einer maximalen Spannung von 5V (a) und 10V (b) (Theis 2016).

Kreuzung, wie sie für Memristoren beobachtet wird, kommt es zu einem Übergang zu einem hochohmigen Zustand. Es wird jedoch dabei kein Stromfluss in Gegenrichtung beobachtet. Dieses Verhalten entspricht nicht dem eines Memristors. Ein solcher Übergang sollte erst bei Erreichen einer Spannung von -5 V zu beobachten sein, da zunächst eine gewisse Ladungsmenge fließen muss. Für negative Spannungen ist ein analoges Verhalten zu beobachten. Der Übergang vom hoch- zum niedrigohmigen Zustand sollte bei +5 V erfolgen, ist jedoch schon beim Nulldurchgang zu verzeichnen. Die IU-Kennlinie für eine maximale Spannung von 5 V (Abb. 4.33 (a)) zeigt für den hochohmigen Bereich, dass nach Erreichen einer Schwellspannung der Strom steil ansteigt. Dieses Verhalten entspricht dem eines Varistors. Möglicherweise wird der Strom bei höheren Spannungen durch den Widerstand der Silberelektroden beschränkt. Dabei könnte der niedrigohmige Zustand auf die Erwärmung der stromleitenden Kanäle in der ZnO-Schicht zurückzuführen sein. Die umgewandelte Leistung fällt um den Nullpunkt stark ab. Die ZnO Schicht könnte durch die Abkühlung wieder in den hochohmigen Zustand zurückkommen. Auch wenn auf den ersten Blick die Kennlinie des Bauelements wie eine Memristor-Kennlinie aussieht, so zeigt sich auf den zweiten Blick, dass ein Kreuzungspunkt im Ursprung nicht gegeben ist und demnach kein memristives Verhalten vorliegt. Es handelt sich wohl eher um einen

elektrischen Durchbruch und eine thermisch bedingte Änderung der Leitfähigkeit, wie sie beim Varistor beobachtet wird.

4.5.3 Elektrische Charakterisierung von ZnO Schichten auf vorstrukturierten Substraten

Um den Widerstand der ZnO-Schicht zu verringern, wurden die Abstände zwischen den Elektroden verkleinert. Dafür wurden lithographisch vorstrukturierte Substrate verwendet. Der Nachteil dieser Proben ist, dass die Oberflächenspannung auf den Elektroden anders ist als auf dem Substrat und die ZnO Dispersion sich demnach beim Drucken auf den Elektroden anders verhält als auf dem übrigen Substrat. Durch mehrfaches Übereinanderdrucken konnte eine geschlossene Schicht über den Elektroden hergestellt werden. Abbildung 4.34 zeigt Lichtmikroskop-Aufnahmen der gedruckten ZnO-Dispersion auf den Elektroden. Die IU-Kennlinien sind in Abbildung 4.35 dargestellt. Die Form der Kennlinien entspricht qualitativ den Kennlinien der komplett gedruckten Proben. Mit steigendem Strom nimmt die Spannung stetig zu und es ist kein Umschaltpunkt zu erkennen.

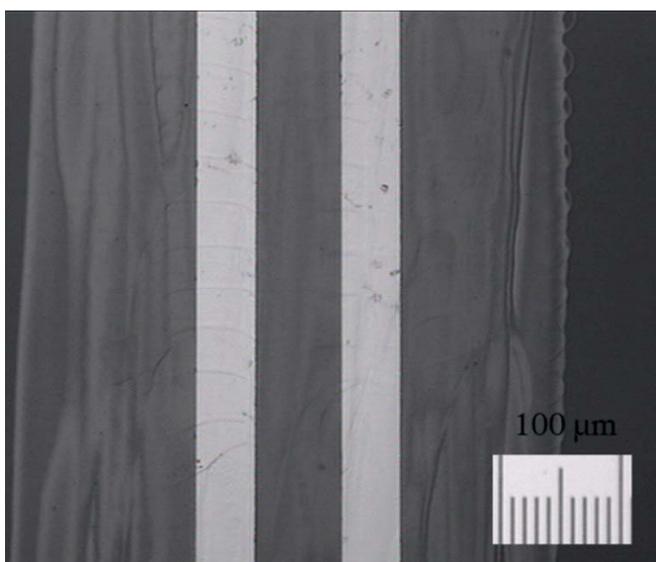


Abb. 4.34 Auf vorstrukturiertem Substrat gedruckte ZnO-Schicht.

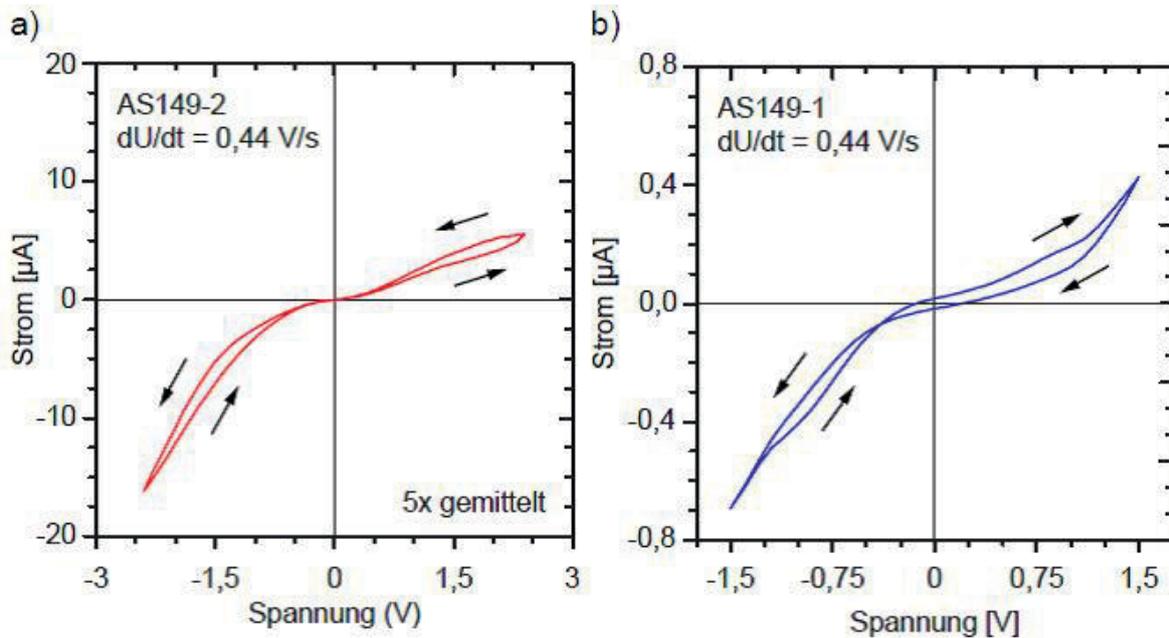


Abb. 4.35 Strom-Spannungs-Kennlinie einer gedruckten ZnO-Schicht auf einem mit Gold-Leiterbahnen vorstrukturierten Substrat. Beide Proben haben denselben Elektrodenabstand, dennoch liegt in (a) keine Selbstkreuzung vor, während in (b) eine selbstkreuzende Kennlinie zu sehen ist (Theis 2016).

Der Grund dafür ist, dass ein anderes Elektrodenmaterial verwendet wurde. Während die Elektroden bei dem komplett gedruckten Bauelement aus Silber-Nanopartikeln bestanden, sind die Elektroden der vorstrukturierten Substrate aus Gold. Der Metall-ZnO Kontakt macht dabei den Unterschied. Die Silber-Elektroden bilden einen ohmschen-Kontakt mit der ZnO-Schicht (Song et al. 2006), während die Gold-Elektroden einen Schottky-Kontakt zeigen (Lao et al. 2006). Vergleicht man beide Kennlinien in Abbildung 4.35, so fällt auf, dass die rechte IU-Kennlinie einen Kreuzungspunkt hat, der zwar im Ursprung verschoben ist, die linke Kennlinie hingegen keine Selbstkreuzung zeigt. Dieses Ergebnis ist deshalb erstaunlich, weil sich beide Proben von der Herstellungsweise nicht unterscheiden. Die Elektroden sowie die ZnO-Schichten wurden zeitgleich hergestellt, und die Abstände der Elektroden sind ebenfalls gleich. Lediglich die Stromstärke unterscheidet sich, sie ist für die rechte Kennlinie kleiner. Song et al. (2011) zeigten bereits ein solches Verhalten an Memristoren, die aus einzelnen ZnO-Nanostäbchen bestehen. Der Kreuzungspunkt ist in dem Fall ebenfalls um den Ursprung verschoben. Mit steigender Frequenz der angelegten Spannung konnte ein Übergang von nicht kreuzenden zu sich kreuzenden Kennlinien beobachtet werden. Begründet wird diese Beobachtung damit, dass sich bei den ZnO-Nanostäbchen an den Enden Ladungen sammeln, die die lokale Höhe der Schott-



ky-Barriere beeinflussen. Bei unseren Proben war jedoch die Frequenz der angelegten Spannung bei beiden Proben gleich. Des Weiteren unterscheiden sich unsere Kennlinien darin, dass kein Umschalten zwischen zwei diskreten Zuständen unterschiedlicher Leitfähigkeit beobachtet werden kann, wie es in der Literatur zu Memristoren beschrieben wird.

Die Ergebnisse der elektrischen Charakterisierungen gedruckter ZnO-Schichten machen deutlich, dass ZnO ein interessantes Material für Bauelemente mit veränderlichem Widerstand ist. Die Wahl des Elektrodenmaterials hat einen großen Einfluss auf die resultierenden Strom-Spannungs-Kennlinien, so dass weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien folgen sollten, vor allem in Hinblick auf den memristiven Effekt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, kolloidale Nanopartikeloxide mit den Verfahren des Tintenstrahldruckens und des UV-Lasersinterns für die Herstellung von (opto-)elektronischen Bauelementen weiter zu verarbeiten und ein besseres Verständnis für die einzelnen Vorgänge und Methoden zu gewinnen. Die Herausforderung dabei ist, die Eigenschaften des Druckers, die rheologischen und chemischen Eigenschaften der Dispersionen, das Trocknungsverhalten nach der Deposition der Partikeltröpfchen auf einem Substrat und das Lasersintern miteinander zu kombinieren und zu optimieren, so dass homogene und dichte Nanopartikel-Schichten realisiert werden können.

Bei der Herstellung von druckbaren, kolloidalen Dispersionen erwies sich L-Cystein als ein guter, elektrosterischer Stabilisator für ZnO-Nanopartikel. Die Partikel können bis auf Primärpartikelniveau dispergiert werden. L-Cystein ist ein kleiner und sehr effizienter Ligand, der zu einer Ladungsumkehrung des Zetapotentials führt und über einen breiten pH-Bereich hohe Zetapotentialwerte von bis zu -55 mV erreicht. Abgesehen von den guten kolloidalen Eigenschaften, zeigt die Dispersion interessante optische Eigenschaften. Die PL-Intensität der DL-Bande zwischen 460 und 680 nm wird mit zunehmender Cystein-Konzentration reduziert. Des Weiteren wird für die NBE-Bande eine Blauverschiebung von etwa 35 nm (415 bis 380 nm) beobachtet. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen deutlich, dass die Partikel gleichmäßig verteilt und nur wenige Agglomerate zu erkennen sind, was in guter Übereinstimmung mit den DLS-Messungen ist. Anhand der Bilder ist zu sehen, dass die ZnO-Partikel in einer Matrix eingebettet sind. Die strukturellen Charakterisierungen haben ergeben, dass die Thiolgruppe vom Cystein an die Oberfläche des ZnO bindet und zu einer partiellen Umwandlung von ZnO zu ZnS führt, so dass ZnO-Partikel mit einer sehr dünnen ZnS-Schale gebildet werden. RMC-Analysen von EXAFS-Spektren in Kombination mit XRD-Analysen führen zusammen mit den Raman- und FTIR-Messungen zu einem Kern-Schale-Modell. Der ZnO-Kern wird durch das chemisorbierte Cystein dotiert. Dies führt zu einer Auslöschung der DL mit zunehmender Cystein-Konzentration. Abgesehen davon, bietet Cystein als Aminosäure den Vorteil, dass



es ein biokompatibler Stabilisator ist und beispielsweise für biomedizinische Anwendungen eingesetzt werden kann. Durch seine drei funktionellen Gruppen - thiol, amino und carboxyl - kann es als Linkermolekül eingesetzt werden.

Ein anderer Stabilisator, der für ZnO-Nanopartikel verwendet wurde, ist ein Salz der Polyacrylsäure. Die pH-abhängigen Zetapotential-Messungen zeigen auch für diese Dispersion eine Ladungsumkehrung, die auf negativ geladene Endgruppen der Polyacrylsäure zurückzuführen ist. Hohe Zetapotentialwerte von bis zu -60 mV deuteten bereits auf eine gute Stabilität hin. Dies bestätigte sich durch Langzeitmessungen der Partikelgrößenverteilung. Die Messungen zeigen, dass diese Dispersion über ein Jahr lang stabil geblieben ist.

Zur weiteren Verarbeitung der kolloidalen Dispersionen wurden zwei unterschiedliche Drucksysteme verwendet. Der Dimatix-Drucker zur Herstellung von Ag-Leiterbahnen und der Microfab-Drucker zur Herstellung von ZnO-Schichten. Mit beiden Druckern ist es gelungen, die Druckparameter mit den Eigenschaften der verwendeten Dispersionen soweit zu kombinieren und zu optimieren, dass Strukturen und Schichten in guter Qualität auf Quarzglas oder Si-Substraten hergestellt werden konnten.

Als eine zusätzliche Verarbeitungsmethode kolloidaler Dispersionen wurde das UV-Lasersintern an ZnO- und TiO₂- Nanopartikelschichten angewendet. Mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm ist es möglich, die Nanopartikelschichten bei geringen Laserleistungen von 30 mW zu sintern. Mit zunehmender Laserleistung wurde eine Vergrößerung und Verdichtung, bis hin zu zwischenzeitlich geschmolzenen Strukturen oberhalb einer Laserleistung von 35 mW, gezeigt. UV-Lasersintern bei solch geringen Laserleistungen kann durch zwei Mechanismen erklärt werden: Erstens bleibt die Ausgangslaserleistung stark lokalisiert und sorgt damit für einen hohen Temperaturanstieg, der sich auf eine Fläche von 20 µm (etwa doppelt so groß wie der Laserspot) beschränkt. Das bedeutet, dass die locker agglomerierte Nanopartikelschicht die thermische Diffusion deutlich unterdrückt. Zweitens führt die Verwendung des UV-Lasers, bei dem die Photonenenergie größer als die Bandlücke der zu sinternden Materialien ist, zu einem indirekten Heizen der Nanopartikel über ihr Elektronensystem. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen sind notwendig, um den genauen Sintermechanismus, den Einfluss von Größeneffekten sowie die Rolle des Elektronensystems der Nanopartikel auf den Sinterprozess zu verstehen.

Das simultane Tintenstrahldrucken und UV-Lasersintern wurde als neue Methode vorgestellt, mit der es möglich ist, dichte (Multi-)Schichten oder Strukturen herzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass Dispersionen, die bezogen auf



Druckbarkeitsparameter wie inverse Ohnesorgezahl oder Energiezahl außerhalb des idealen Bereichs liegen, dennoch zu qualitativ guten Druckergebnissen führen. Der Vergleich gedruckter Linien mit denselben Parametern zeigt, dass die Linien ohne Verwendung des Lasers während des Druckens Inhomogenitäten, wie den „Kaffeering-Effekt“, aufweisen. Durch Verwendung des Lasers unter denselben Druckbedingungen wird das Lösungsmittel so schnell verdampft, dass es weder zur Ausbildung von welligen Linien noch zur Entstehung des Kaffee-Ring-Effekts kommt. Selbst das Übereinanderdrucken von bis zu 24 Schichten führt zu einem geraden Linienverlauf mit homogener Partikelverteilung über die Linienbreite. Mit diesem Aufbau ist es möglich, die beiden Methoden, Tintenstrahldrucken und UV-Lasersintern, auch getrennt voneinander zu nutzen, ohne weitere Einstellungen oder Umbauten vornehmen zu müssen. Die Position des Lasers kann dabei ebenfalls variiert werden. Da der Laserspot um ein Vielfaches kleiner als der erzeugte Tropfen ist, kann der Laser zentral, vor oder hinter den Auftreffpunkt des Tropfens fokussiert werden. Durch die Möglichkeit des direkten Sinterns nach dem Druckverfahren ist diese Methode zeit- und kostengünstig, da kein zusätzlicher Temperschnitt zur Entfernung des Lösungsmittels und zur Kompaktierung der Schichten erforderlich ist. Zur weiteren Optimierung des Prozesses sollten Parameterstudien bezüglich der Laserspotposition, der Laserleistung, der Druckgeschwindigkeit und der Partickelschichtdicke durchgeführt werden.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass mit dem Aufbau zum simultanen Drucken und Lasersintern Bauelemente mit veränderlichem Widerstand hergestellt werden können. Die elektrische Charakterisierung von gesinterten ZnO-Schichten hat gezeigt, dass der elektrische Widerstand durch das Lasersintern um zwei Größenordnungen reduziert werden konnte. Die elektrische Charakterisierung der vollständig gedruckten Bauelemente, mit gedruckten Ag-Elektroden auf der ZnO-Schicht, zeigt einen Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie, wie er weitestgehend für Memristoren beobachtet wurde. Eine genauere Betrachtung der Kennlinien zeigt jedoch, dass der Kurvenverlauf eher auf eine thermisch bedingte Veränderung der Leitfähigkeit zurückzuführen ist und es sich demnach um einen Varistor handelt. Durch die Verwendung von vorstrukturierten Substraten konnte der Elektrodenabstand auf unter 1 μm verkleinert werden. Anschließend wurde eine ZnO-Schicht über die Elektroden gedruckt und gesintert. Die erhaltenen Kennlinien zeigten in Einzelfällen einen typischen, gekreuzten, memristiven Verlauf, wie er z. B. für ZnO-Nanostäbchen beobachtet wurde. Für unseren Fall ist jedoch kein Umschalten zwischen zwei diskreten Zuständen unterschiedlicher Leitfähigkeit zu beobachten, wie es in der Literatur für Memristoren beschrieben ist. Die



Ergebnisse zeigen das Potential, ZnO als Material für die Herstellung von Memristoren zu verwenden. Weitere Untersuchungen mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial, insbesondere asymmetrische Elektroden oder dotierten ZnO-Nanopartikeln sind von großem Interesse um den memristiven Effekt weiter zu untersuchen.



6 Literaturverzeichnis

- Aksenov V., Kuzmin A.Y., Purans J., Tyutyunnikov S. (2001). "EXAFS spectroscopy at synchrotron-radiation beams." Physics of particles and nuclei **32**(6): 675-707.
- Angelo P.D. (2013). Inkjet-printed light-emitting devices: applying inkjet microfabrication to multilayer electronics, University of Toronto.
- Balet L.P., Ivanov S.A., Piryatinski A., Achermann M., Klimov V.I. (2004). "Inverted core/shell nanocrystals continuously tunable between type-I and type-II localization regimes." Nano Letters **4**(8): 1485-1488.
- Berry E., Brown J.M., Connell M., Craven C.M., Efford N.D., Radjenovic A., Smith M.A. (1997). "Preliminary experience with medical applications of rapid prototyping by selective laser sintering." Medical Engineering & Physics **19**(1): 90-96.
- Biolek D., Biolek Z., Biolkova V. (2011). "Pinched hysteretic loops of ideal memristors, memcapacitors and meminductors must be 'self-crossing'." Electronics letters **47**(25): 1385-1387.
- Blazdell P.F., Evans J.R.G. (2000). "Application of a continuous ink jet printer to solid freeforming of ceramics." Journal of Materials Processing Technology **99**(1-3): 94-102.
- Brieseck M., Lengauer W., Gneiss B., Wagner K., Wagner S. (2010). "A straightforward method for analysing the grain-size distribution in tungsten carbide - cobalt hardmetals." Microchimica Acta **168**(3-4): 309-316.
- Cantao M.P., Cisneros J.I., Torresi R.M. (1995). "Electrochromic Behavior of Sputtered Titanium-Oxide Thin-Films." Thin Solid Films **259**(1): 70-74.
- Chen J.-Y., Hsin C.-L., Huang C.-W., Chiu C.-H., Huang Y.-T., Lin S.-J., Wu W.-W., Chen L.-J. (2013). "Dynamic evolution of conducting nanofilament in resistive switching memories." Nano Letters **13**(8): 3671-3677.
- Clymer N., Asaba S. (2008). "A new approach for understanding dominant design: The case of the ink-jet printer." Journal of Engineering and Technology Management **25**(3): 137-156.
- Debye P., Hückel E. (1923). "De la théorie des électrolytes. i. abaissement du point de congélation et phénomènes associés." Physikalische Zeitschrift **24**(9): 185-206.



- Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A. (1997). "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops." Nature **389**(6653): 827-829.
- Degen A., Kosec M. (2000). "Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution." Journal of the European Ceramic Society **20**(6): 667-673.
- Derby B. (2010). "Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution." Annual Review of Materials Research **40**(1): 395-414.
- Derby B., Reis N. (2003). "Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions." Mrs Bulletin **28**(11): 815-818.
- Derjaguin B., Landau L. (1993). "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes." Progress in Surface Science **43**(1): 30-59.
- Dhara S., Imakita K., Giri P.K., Mizuhata M., Fujii M. (2013). "Aluminum doped core-shell ZnO/ZnS nanowires: Doping and shell layer induced modification on structural and photoluminescence properties." Journal of Applied Physics **114**(13).
- Dimatix F. (2006). Dimatix Material Printer DMP-2800 Series User Manual.
- Djenadic R., Akgul G., Attenkofer K., Winterer M. (2010). "Chemical Vapor Synthesis and Structural Characterization of Nanocrystalline Zn_{1-x}CoxO (x=0-0.50) Particles by X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy." Journal of Physical Chemistry C **114**(20): 9207-9215.
- Djurišić A.B., Leung Y.H. (2006). "Optical properties of ZnO nanostructures." small **2**(8-9): 944-961.
- Dörfler H.-D. (2002). Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme : Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen. Berlin [u.a.], Springer.
- Dou R., Wang T., Guo Y., Derby B. (2011). "Ink-Jet Printing of Zirconia: Coffee Staining and Line Stability." Journal of the American Ceramic Society **94**(11): 3787-3792.
- Duran J.D.G., Ontiveros A., Chibowski E., Gonzalez-Caballero F. (1999). "Deposition of colloidal zinc sulfide on glass substrate." Journal of Colloid and Interface Science **214**(1): 53-63.
- Eggersdorfer M., Kadau D., Herrmann H.J., Pratsinis S.E. (2010). "Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear." Journal of colloid and interface science **342**(2): 261-268.
- Elimelech M., Gregory J., Jia X. (2013). Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation, Butterworth-Heinemann.
- Everett D.H. (1988). Basic Principles of Colloid Science, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Foley S., Enescu M. (2007). "A Raman spectroscopy and theoretical study of zinc-cysteine complexation." Vibrational Spectroscopy **44**(2): 256-265.
- Geng B.Y., Wang G.Z., Jiang Z., Xie T., Sun S.H., Meng G.W., Zhang L.D. (2003). "Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanowires." Applied Physics Letters **82**(26): 4791-4793.



- Gerber C., Binnig G., Fuchs H., Marti O., Rohrer H. (1986). "Scanning tunneling microscope combined with a scanning electron microscope." Review of scientific instruments **57**(2): 221-224.
- Gilliland G.D. (1997). "Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors." Materials Science and Engineering: R: Reports **18**(3-6): 99-399.
- Grauer R. (1970). "Einführung in die Elektronenmikroskopie -Verfahren zur Untersuchung von Werkstoff en und anderen Festkörpern. Von Manfred von Heimendahl. Werkstoffkunde Band 1, her- ausgegeben von E. Macherauch und V. Gerold. Braunschweig: Vieweg 1970. DIN C 5. VIII + 209 S. mit 109 Abb. Kart. DM 19,80." Materials and Corrosion **21**(9): 788-788.
- Gu Y., Kuskovsky I.L., Yin M., O'brien S., Neumark G. (2004). "Quantum confinement in ZnO nanorods." Applied Physics Letters **85**(17): 3833-3835.
- Guglieri C., Chaboy J. (2010). "Characterization of the ZnO-ZnS Interface in THIOL-Capped ZnO Nanoparticles Exhibiting Anomalous Magnetic Properties." Journal of Physical Chemistry C **114**(46): 19629-19634.
- Guo P.H., Jiang J.G., Shen S.H., Guo L.J. (2013). "ZnS/ZnO heterojunction as photoelectrode: Type H band alignment towards enhanced photoelectrochemical performance." International Journal of Hydrogen Energy **38**(29): 13097-13103.
- Habas S.E., Platt H.a.S., Van Hest M.F.a.M., Ginley D.S. (2010). "Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device." Chemical Reviews **110**(11): 6571-6594.
- Hassan P.A., Rana S., Verma G. (2015). "Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering." Langmuir **31**(1): 3-12.
- Hebner T.R., Wu C.C., Marcy D., Lu M.H., Sturm J.C. (1998). "Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices." Applied Physics Letters **72**(5): 519-521.
- Hesse M., Meier H. (2014). Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 8. überarb. Auflage 2011, Georg Thieme Verlag.
- Hingorani S., Pillai V., Kumar P., Multani M., Shah D. (1993). "Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies." Materials Research Bulletin **28**(12): 1303-1310.
- Hu H., Larson R.G. (2006). "Marangoni effect reverses coffee-ring depositions." The Journal of Physical Chemistry B **110**(14): 7090-7094.
- Israelachvili J.N. (2011). Intermolecular and surface forces: revised third edition, Academic press.
- Jang D., Kim D., Moon J. (2009). "Influence of fluid physical properties on ink-jet printability." Langmuir **25**(5): 2629-2635.
- Jocelyn P. (1967). "The Standard Redox Potential of Cysteine-Cystine from the Thiol-Disulphide Exchange Reaction with Glutathione and Lipoic Acid." European Journal of Biochemistry **2**(3): 327-331.



- Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. (2011). "Metal-based inkjet inks for printed electronics." The Open Applied Physics Journal **4**(1): 19-36.
- Keizer J. (1983). "Non-Linear Fluorescence Quenching and the Origin of Positive Curvature in Stern-Volmer Plots." Journal of the American Chemical Society **105**(6): 1494-1498.
- Kelly S., Hesterberg D., Ravel B. (2008). "Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy." Methods of soil analysis. Part 5: 387-463.
- Khalil A.S.G., Hartner S., Ali M., Wiggers H., Winterer M. (2011). "Stable Aqueous Dispersions of ZnO Nanoparticles for Ink-Jet Printed Gas Sensors." Journal of Nanoscience and Nanotechnology **11**(12): 10839-10843.
- Kim S., Fisher B., Eisler H.Y., Bawendi M.G. (2002). "Novel type-II quantum dots: CDTE/CDSE(core/shell) and CDSE/ZNTE(core/shell) heterostructures." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **224**: U443-U443.
- Kisi E.H., Elcombe M.M. (1989). "Upsilon-Parameters for the Wurtzite Structure of Zns and Zno Using Powder Neutron-Diffraction." Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications **45**: 1867-1870.
- Kittler S. (2010). *Synthese, Löslichkeit und biologische Aktivität von Silber-Nanopartikeln*, Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie» Anorganische Chemie.
- Ko H.-Y., Park J., Shin H., Moon J. (2004). "Rapid self-assembly of monodisperse colloidal spheres in an ink-jet printed droplet." Chemistry of materials **16**(22): 4212-4215.
- Ko S.H., Pan H., Lee D., Grigoropoulos C.P., Park H.K. (2010). "Nanoparticle Selective Laser Processing for a Flexible Display Fabrication." Japanese Journal of Applied Physics **49**(5): 05EC03.
- Ko S.H., Pan H., Grigoropoulos C.P., Luscombe C.K., Frechet J.M.J., Poulidakos D. (2007). "All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles." Nanotechnology **18**(34): 345202 (8pp).
- Kodama K., Uchino T. (2012). "Thermally activated below-band-gap excitation behind green photoluminescence in ZnO." Journal of Applied Physics **111**(9): 093525.
- Koningsberger D.C., Mojet B.L., Van Dorssen G.E., Ramaker D.E. (2000). "XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis." Topics in Catalysis **10**(3): 143-155.
- Lagaly G., Tufar W., Minihan A., Lovell A. (2000). *Silicates. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Lao C.S., Liu J., Gao P., Zhang L., Davidovic D., Tummala R., Wang Z.L. (2006). "ZnO nanobelt/nanowire Schottky diodes formed by dielectrophoresis alignment across Au electrodes." Nano Letters **6**(2): 263-266.



- Le Ru E., Etchegoin P. (2008). Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects, Elsevier.
- Luo M., Cheng K., Weng W.J., Song C.L., Du P.Y., Shen G., Xu G., Han G.R. (2009). "Size-dependent ultraviolet luminescence and low-field electron emission of TiO₂ nanodots formed by phase-separation-induced self-assembly." Journal of Physics D-Applied Physics **42**(10): 105414 (7pp).
- Lutterotti L., Scardi P. (1990). "Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method." Journal of applied Crystallography **23**(4): 246-252.
- Meixner R.M., Cibis D., Krueger K., Goebel H. (2008). "Characterization of polymer inks for drop-on-demand printing systems." Microsystem technologies **14**(8): 1137-1142.
- Minami T., Nanto H., Shooji S., Takata S. (1984). "The Stability of Zinc-Oxide Transparent Electrodes Fabricated by Rf Magnetron Sputtering." Thin Solid Films **111**(2): 167-174.
- Mudunkotuwa I.A., Rupasinghe T., Wu C.M., Grassian V.H. (2012). "Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid." Langmuir **28**(1): 396-403.
- Neshataeva E., Kümmell T., Bacher G., Ebbers A. (2009). "All-inorganic light emitting device based on ZnO nanoparticles." Applied Physics Letters **94**(9): 091115.
- Oregan B., Gratzel M. (1991). "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films." Nature **353**(6346): 737-740.
- Ozgur U., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoc H. (2005). "A comprehensive review of ZnO materials and devices." Journal of Applied Physics **98**(4): 041301.
- Park J., Moon J. (2006). "Control of Colloidal Particle Deposit Patterns within Picoliter Droplets Ejected by Ink-Jet Printing." Langmuir **22**(8): 3506-3513.
- Pecora R. (2000). "Dynamic Light Scattering Measurement of Nanometer Particles in Liquids." Journal of Nanoparticle Research **2**(2): 123-131.
- Perelaer J., Smith P.J., Mager D., Soltman D., Volkman S.K., Subramanian V., Korvink J.G., Schubert U.S. (2010). "Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials." Journal of Materials Chemistry **20**(39): 8446-8453.
- Pershin Y.V., Di Ventra M. (2011). "Memory effects in complex materials and nanoscale systems." Advances in Physics **60**(2): 145-227.
- Radhika V., Subramanian S., Natarajan K.A. (2006). "Bioremediation of zinc using *Desulfotomaculum nigrificans*: Bioprecipitation and characterization studies." Water Research **40**(19): 3628-3636.
- Rahaman M.N. (2003). Ceramic Processing and Sintering. New York, Marcel Dekker.
- Rajagopalan R., Hiemenz P.C. (1997). Principles of colloid and surface chemistry, CRC press.
- Raman C.V., Krishnan K.S. (1928). "A new type of secondary radiation." Nature **121**: 501-502.



- Reimer L. (1989). Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, Springer.
- Sandmann A., Notthoff C., Winterer M. (2013). "Continuous wave ultraviolet-laser sintering of ZnO and TiO₂ nanoparticle thin films at low laser powers." Journal of Applied Physics **113**(4): 044310.
- Sandmann A., Kompch A., Mackert V., Liebscher C.H., Winterer M. (2015). "Interaction of l-Cysteine with ZnO: Structure, Surface Chemistry, and Optical Properties." Langmuir **31**(21): 5701-5711.
- Schilling C., Winterer M. (2014). "Preserving Particle Characteristics at Increasing Production Rate of ZnO Nanoparticles by Chemical Vapor Synthesis." Chemical Vapor Deposition **20**(4-5-6): 138-145.
- Schilling C., Zahres M., Mayer C., Winterer M. (2014). "Aluminum-doped ZnO nanoparticles: gas-phase synthesis and dopant location." Journal of Nanoparticle Research **16**(7).
- Setti L., Fraleoni-Morgera A., Ballarin B., Filippini A., Frascaro D., Piana C. (2005). "An amperometric glucose biosensor prototype fabricated by thermal inkjet printing." Biosensors and Bioelectronics **20**(10): 2019-2026.
- Shen G.Z., Cho J.H., Yoo J.K., Yi G.C., Lee C.J. (2005). "Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanostructures: Nanonails and nanowires." Journal of Physical Chemistry B **109**(12): 5491-5496.
- Shen X., Ho C.-M., Wong T.-S. (2010). "Minimal size of coffee ring structure." The Journal of Physical Chemistry B **114**(16): 5269-5274.
- Sirringhaus H., Kawase T., Friend R.H., Shimoda T., Inbasekaran M., Wu W., Woo E.P. (2000). "High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits." Science **290**(5499): 2123-2126.
- Smith P., Shin D.-Y., Stringer J., Derby B., Reis N. (2006). "Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns." Journal of materials science **41**(13): 4153-4158.
- Sommer A.P., Rozlosnik N. (2005). "Formation of crystalline ring patterns on extremely hydrophobic supersmooth substrates: Extension of ring formation paradigms." Crystal growth & design **5**(2): 551-557.
- Song J., Zhou J., Wang Z.L. (2006). "Piezoelectric and semiconducting coupled power generating process of a single ZnO belt/wire. A technology for harvesting electricity from the environment." Nano Letters **6**(8): 1656-1662.
- Song J., Zhang Y., Xu C., Wu W., Wang Z.L. (2011). "Polar charges induced electric hysteresis of ZnO nano/microwire for fast data storage." Nano Letters **11**(7): 2829-2834.
- Stern O. (1924). "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht." Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie **30**(21-22): 508-516.
- Still T., Yunker P.J., Yodh A.G. (2012). "Surfactant-induced Marangoni eddies alter the coffee-rings of evaporating colloidal drops." Langmuir **28**(11): 4984-4988.



- Tamang S., Beaune G., Texier I., Reiss P. (2011). "Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability." ACS Nano **5**(12): 9392-9402.
- Tang (1995). "TiO₂ anatase thin films as gas sensors." Sens. Actuators B **26**: 71-75.
- Theis J. (2016). Nanopartikel aus der Gasphase für optische und elektrische Anwendungen, Duisburg, Essen, Universität Duisburg-Essen, Diss., 2016.
- Tian C.G., Zhang Q., Wu A.P., Jiang M.J., Liang Z.L., Jiang B.J., Fu H.G. (2012). "Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation." Chemical Communications **48**(23): 2858-2860.
- Tsukazaki A., Ohtomo A., Onuma T., Ohtani M., Makino T., Sumiya M., Ohtani K., Chichibu S.F., Fuke S., Segawa Y., Ohno H., Koinuma H., Kawasaki M. (2005). "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO." Nat Mater **4**(1): 42-46.
- Uzgiris E. (1981). "Laser doppler spectroscopy: Applications to cell and particle electrophoresis." Advances in Colloid and Interface Science **14**(2-3): 75-171.
- Valencia S. (2010). "Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Oxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment." The Open Materials Science Journal **4**: 9-14.
- Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., Overbeek J.T.G. (1999). Theory of the stability of lyophobic colloids, Courier Corporation.
- Voit W., Zapka W., Belova L., Rao K.V. (2003). "Application of inkjet technology for the deposition of magnetic nanoparticles to form micron-scale structures." IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology **150**(5): 252-256.
- Wei M., Shi Z.Y., Evans D.G., Duan X. (2006). "Study on the intercalation and interlayer oxidation transformation of L-cysteine in a confined region of layered double hydroxides." Journal of Materials Chemistry **16**(21): 2102-2109.
- Winterer M. (2000). "Reverse Monte Carlo analysis of extended x-ray absorption fine structure spectra of monoclinic and amorphous zirconia." Journal of Applied Physics **88**(10): 5635-5644.
- Xu Y., Schoonen M.a.A. (2000). "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals." American Mineralogist **85**(3-4): 543-556.
- Yamaki T., Sumita T., Yamamoto S., Miyashita A. (2002). "Preparation of epitaxial TiO₂ films by PLD for photocatalyst applications." Journal of Crystal Growth **237**: 574-579.
- Zandi S., Kameli P., Salamati H., Ahmadvand H., Hakimi M. (2011). "Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method." Physica B-Condensed Matter **406**(17): 3215-3218.



7 Anhang

7.1 Auflistungen betreuter Arbeiten

Die aufgeführten Arbeiten wurden von Alice Sandmann betreut. Einige Ergebnisse und Entwicklungen aus diesen Studienarbeiten sind Bestandteil bzw. dienen als Grundlage in dieser Dissertation.

Tabelle 7.1 Auflistung betreuter Studienarbeiten.

Betreute Arbeit	Titel der Arbeit	Autor(en)
Bachelorarbeit (2011)	Herstellung und Charakterisierung von Zinkoxid Nanopartikel Dispersionen und danach gedruckten Schichten	Purya Calabazee
Bachelorarbeit (2012)	Synthese von Al-dotierten und undotierten ZnO Nanopartikeln und Verarbeitung zu stabilen Dispersionen	Viktor Mackert
Projektarbeit (WS2010/2011)	Herstellung gedruckter ZnO Partikelschichten für lichtemittierende Bauelemente	Sabrina Masur, Fabian Klamp
Projektarbeit (WS2011/2012)	Herstellen einer ZnO Dispersion zur Erzeugung Licht emittierender Bauelemente mittels Druckvorgängen	Denis Rainko, Johann Bauer
Projektarbeit (WS2011/2012)	Elektrische Charakterisierung von gedruckten und gesinterten ZnO-Nanopartikel Strukturen	Sebastian Küpper, Simon Grosse, Sven Reschke
Projektarbeit (WS2012/2013)	Herstellung und Charakterisierung von gedruckten ZnO-Nanopartikel Strukturen	Andre Giese, Tim Mellenthin, Dustin Thal



7.2 Zusätzliche Daten zu verwendeten Dispersionen und Druckparametern

Die Bezeichnungen der Dispersionen und Chargen-Nummern der ZnO-Nanopartikel entsprechen den Einträgen in den Laborbüchern. Dabei steht CS für Carolin Schilling, VM für Viktor Mackert, AS für Alice Sandmann, II entspricht dem zweiten Laborbuch und die Ziffer gibt die Seitenzahl des Eintrags im Laborbuch an.

Tabelle 7.2 Daten zu den verwendeten ZnO-Cystein-Dispersionen.

Bez.	ZnO-Charge	ZnO (g)	L-Cystein (g)	NH ₄ OH (ml)	H ₂ O (mL)	Verwendung Abschnitt
AS98A	CSII-14	0,051	0,099	0,4	9,6	PL 4.1.1
AS98B	CSII-14	0,049	0,0616	0,4	9,6	PL 4.1.1
AS98C	CSII-14	0,052	0,0789	0,4	9,6	PL 4.1.1
AS98D	CSII-14	0,051	0,0867	0,4	9,6	PL 4.1.1
AS98E	CSII-14	0,053	0,0499	0,4	9,6	PL 4.1.1
AS98F	CSII-14	0,049	0,0376	0,3	9,7	PL 4.1.1
AS98G	CSII-14	0,054	0,0282	0,3	9,7	PL 4.1.1
AS103A	CSII-33	0,026	0,054	0,2	4,8	XRD 4.1.1
AS103B	CSII-33	0,055	0,105	0,4	9,6	XAFS 4.1.1
AS103C	CSII-33	0,045	0,050	0,4	9,6	XAFS 4.1.1
AS114-3	CSII-33	0,200	-	-	10	Raman 4.1.1
AS114-4	CSII-33	0,200	0,400	2	8	Raman 4.1.1
AS136C	CSII-29	0,107	0,203	1,5	8,5	Drucken 4.2.1.2
AS133	CSII-33	0,200	0,400	1,5	8,5	Drucken Abb. 4.30(b)
AS134B	CSII-33	0,202	0,401	1,5	8,5	Drucken Abb. 4.30(c)
AS137B AS136C	CSII-29	0,107	0,203	1,5	8,5	Drucken Abb. 4.30(d)
AS137C AS137C	CSII-29	0,107	0,203	1,5	8,5	Drucken Abb. 4.30(a)

**Tabelle 7.3** Daten zu den verwendeten ZnO-PAS-Dispersionen.

Bez.	ZnO-Charge	ZnO (g)	PAA-Stammlösung. (ml)	Verwendung Abschnitt
VM13-013	CSII-33	0,023	10	DLS/Zetapotential 4.1.2
AS149	CSII-29	0,050	5	Drucken 4.5.3
AS152B	CSII-29	0,054	5	Drucken 4.5.2
AS153B	CSII-29	0,052	5	Drucken 4.4.1



Tabelle 7.4 Druckparameter für das Microfab-Drucksystem (f = Frequenz, v = Tropfengeschwindigkeit).

	Dispersion	Rise Time	Dwell Time	Fall Time	Echo Time	Dwell (V)	Echo (V)	Idle (V)	Rise Time 2	Tropfen/ f	f (Hz)	v ($\mu\text{m/s}$)	Verwendung
AS149	3	29	1	40	23	-30	0	40	3	10	100	Abschnitt 4.5.3	
AS152B	3	30	1	40	26	-30	0	50	3	10	300	Abschnitt 4.5.2	
AS136C	3	29	1	40	35	-26	1	50	1	5	200, 300, 500, 700	Abschnitt 4.2.1.2	
AS133	3	29	1	40	25	-20	0	50	1	5	40	Abb. 4.30(b)	
AS134B	3	29	1	40	25	-20	0	50	1	5	80	Abb. 4.30(c)	
AS137B	3	29	1	40	35	-26	1	50	1	5	300	Abb. 4.30(d)	
AS137C	3	29	1	40	35	-26	1	50	1	5	100	Abb. 4.30(a)	
AS153B	3	29	1	40	27	-30	0	40	1	6	250	Abschnitt 4.4.1	



7.3 Zusätzliche Abbildungen

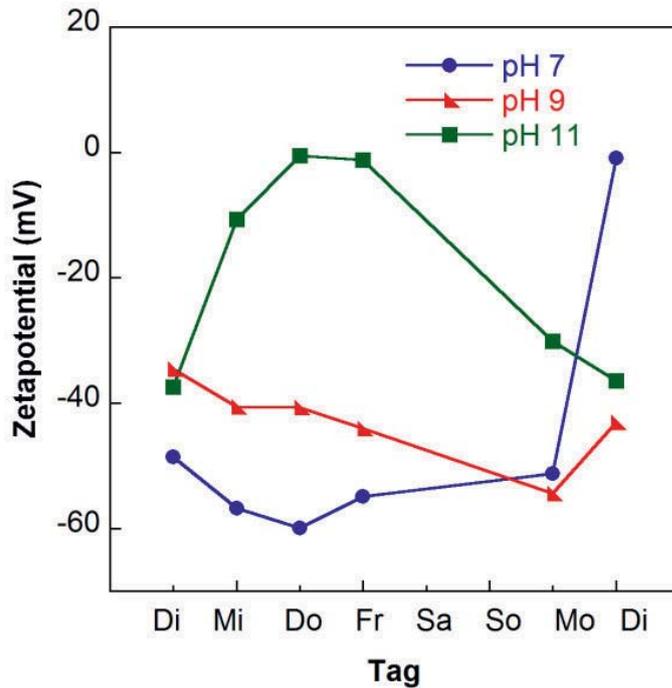


Abb. 7.1 Zetapotential-Messungen einer ZnO-Cystein-Dispersion bei unterschiedlichen pH-Werten über einen Zeitraum von einer Woche.

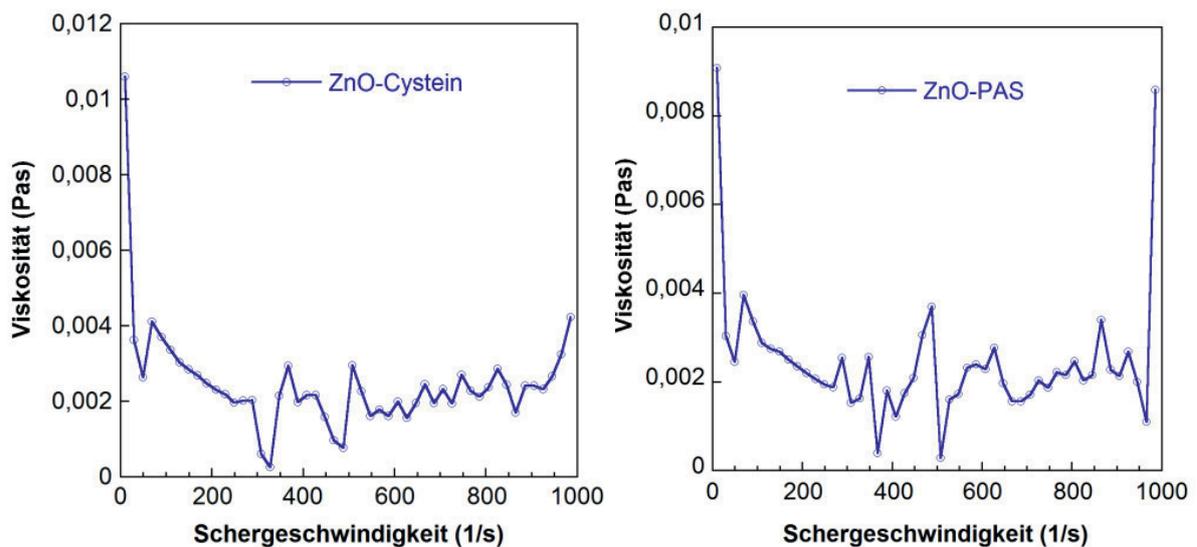


Abb. 7.2 Viskositätsmessungen einer ZnO-Cystein- und ZnO-PAS-Dispersion.

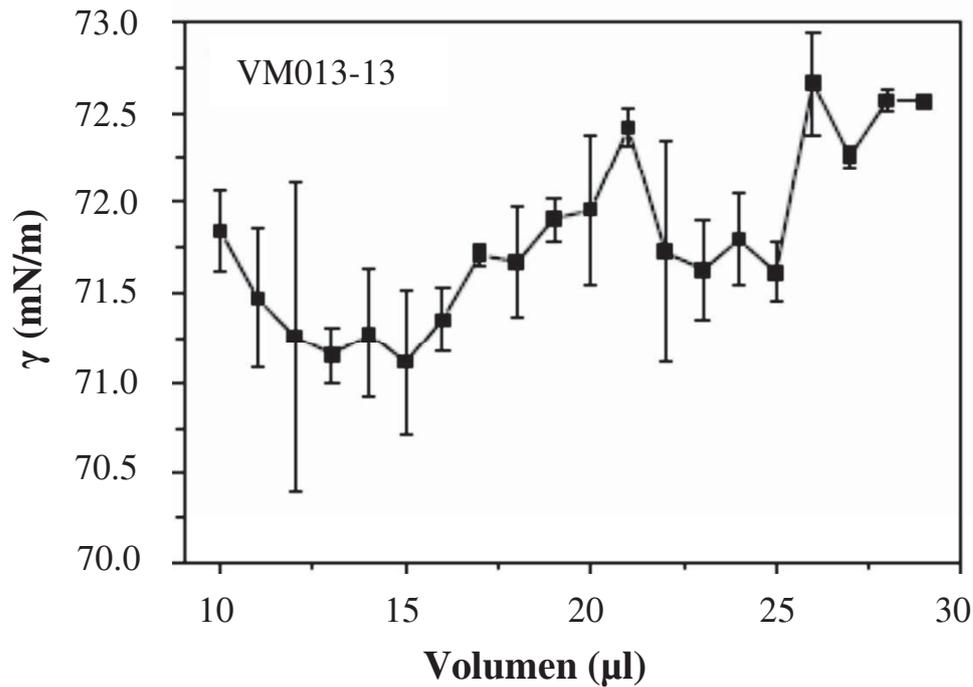


Abb. 7.3 Oberflächenspannung einer ZnO-PAS-Dispersion bei verschiedenen Tropfenvolumina auf Quarzglas.

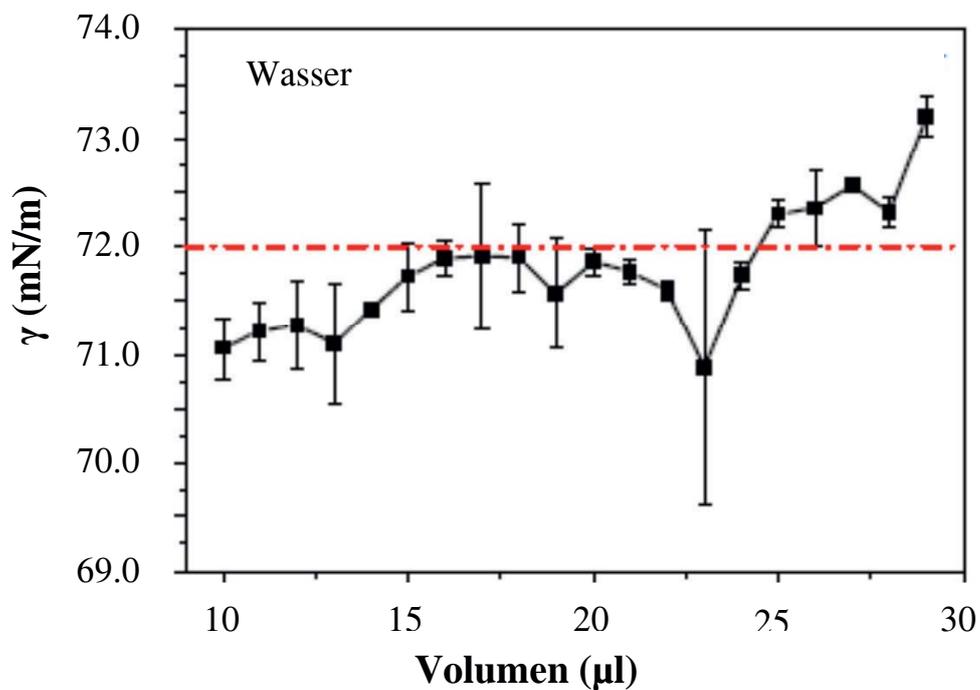


Abb. 7.4 Oberflächenspannung von Wasser bei verschiedenen Tropfenvolumina auf Quarzglas.



Liste der Veröffentlichungen

- Sandmann A., Kompch A., Mackert V., Liebscher C.H., Winterer M. (2015). "Interaction of l-Cysteine with ZnO: Structure, Surface Chemistry, and Optical Properties." Langmuir **31**(21): 5701-5711.
- Sandmann A., Notthoff C., Winterer M. (2013). "Continuous wave ultraviolet-laser sintering of ZnO and TiO₂ nanoparticle thin films at low laser powers." Journal of Applied Physics **113**(4): 044310.





