

Transparente Elektroden aus Nanokristalltinten für flexible Bauelemente

Jizhong Song und Haibo Zeng*

Dünne Schichten · Leuchtdioden · Nanokristalltinten · Nanotechnologie · Transparente Elektroden

Transparente Elektroden (TEs) sind eine wichtige Komponente vieler moderner elektronischer und optoelektronischer Bauelemente. Klassische TEs werden jedoch den Entwicklungsanforderungen an smarte Bauelemente, wie z. B. elektronische Häute, tragbare Elektronik, Robotorhäute, flexible und dehnbare Displays und Solarzellen, oftmals nicht gerecht. Aus nanokristallinen (NC) Tinten gedruckte TEs sind kostengünstig, mit Herstellungsverfahren in Lösung kompatibel und besitzen großes Potential für flexible, dehnbare und tragbare Geräte. Wir geben hier einen Überblick über tintenbasierte Elektroden aus transparenten leitfähigen Oxiden, metallischen Nanodrähten, Graphen und Kohlenstoffnanoröhren sowie deren Anwendungen in lösungsbasierten flexiblen und dehnbaren Bauelementen.

1. Einleitung

Transparente Elektrode (TEs), die heutzutage in optoelektronischen Bauelementen wie Leuchtdioden (LEDs), Solarzellen (SCs) und Photodetektoren (PDs) eingesetzt werden, werden im Allgemeinen durch Sputtern von Indiumzinnoxid (ITO) im Vakuum hergestellt. Elektroden dieser Art sind jedoch mit einer Reihe von technischen und ökonomischen Problemen behaftet.^[1] Erstens ist Indium ein seltenes, teures Metall, das Prognosen zufolge in zehn Jahren aufgebraucht sein wird. Die Suche nach einem kostengünstigen und unbegrenzt verfügbaren Ersatz ist daher zwingend.^[2] Zweitens wird beim Sputtern, das im Vakuum bei hohen Betriebstemperaturen durchgeführt wird, im Allgemeinen mehr als die Hälfte der ITO-Quelle verschwendet (mehr als 70% des aus dem Target freigesetzten ITO wird an den Wänden des Sputterkammer abgeschieden).^[3] Drittens ist ITO aufgrund seiner Brüchigkeit nicht ideal geeignet für

smarte, flexible, dehnbare und tragbare Optoelektronik, sodass neue Arten von TE-Materialien gesucht werden müssen.^[4] Auf nanokristallinen (NC) Tinten basierende TEs können in kostengünstigen Druckverfahren verarbeitet werden, die mit flexiblen und

dehnbaren Substraten kompatibel sind^[5] und können außerdem den Verbrauch an Ausgangsmaterialien reduzieren. Deshalb finden aus NC-Tinten angefertigte Filme steigende Aufmerksamkeit als TEs der nächsten Generation für optoelektronische Bauelemente.

Bei NC-Tinten handelt es sich typischerweise um Dispersionen von Nanomaterialien in verschiedenen Lösungsmitteln, die durch lösungsbasierte Verfahren zu Filmen verarbeitet werden können. Das wachsende Angebot an NC-Tinten umfasst transparente leitfähige Oxide (TCOs), Netzwerke aus metallischen Nanodrähten (NWs), Graphen und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs; Abbildung 1 a). Die Motivation zur Entwicklung dieser NC-Tinten kommt durch mehrere Aspekte zustande. Erstens kann die Herstellung von NC-Filmen durch lösungsbasierte Verfahren den Rohstoffverbrauch und somit die gesamten Produktkosten senken. Zweitens können auf NC-Tinten basierende TEs durch einfache Verfahren hergestellt werden; dazu gehören Tintenstrahl- und Rolle-zu-Rolle-Druck, ebenso wie Verfahren in Lösung wie Rotationsbeschichtung, Sprühverfahren und Rollraketentechniken (Abbildung 1 b). Die Verwendung dieser Drucktechniken zur Herstellung von optoelektronischen Bauelementen hat das Interesse sowohl der Forschung als auch der Industrie gefunden. Drucktechniken sind vielversprechend für die kostengünstige Herstellung leichtgewichtiger Bauelemente wie flexibler Displays, Leuchtmittel, PDs und SCs. Für einige neue Technologien bieten auf NC-Tinten basierende TEs exzellente Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise erfordern flexible optoelektronische Bauelemen-

[*] J. Z. Song, Prof. H. B. Zeng

State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics
Nanjing 210016 (China)

J. Z. Song, Prof. H. B. Zeng

Institute of Optoelectronics and Nanomaterials, Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology
Nanjing 210094 (China)
E-Mail: zeng.haibo@njust.edu.cn

te wie Displays und SCs die großflächige Herstellung von strukturierten Filmen, die durch Tintenstrahl- und Rolle-zu-Rolle-Druck kontrollierbar verarbeitet werden können. Die kostengünstige Herstellung von auf NC-Tinten basierenden TEs auf weichen Substraten ist außerdem interessant für smarte Elektronik, wie z. B. dehnbare Displays und trag-, falt- und aufrollbare Elektronik. Beispiele für einige mit Spannung erwartete smarte optoelektronische Geräte sind in Abbildung 1c gezeigt. Insgesamt bieten auf NC-Tinten basierte TEs Ausblick auf die Entwicklung einer neuen technologischen Ära einer smarten Elektronik.^[6]

2. Transparente Elektroden durch Nanokristall-tintendruck

Aufgrund der geringen Größe von NCs können daraus angefertigten Filme hohe Leitfähigkeiten bei hohen Lichtdurchlässigkeit aufweisen. NCs können durch relativ unkomplizierte und kostengünstige Verfahren in verschiedenen Lösungsmitteln dispergiert und als Tinten verwendet werden. NC-Tinten können durch kostengünstige lösungsbasierte Verfahren, die weder hohe Temperaturen noch Hochvakuum benötigen, zu Filmen gegossen werden. Die Verfahren sind mit den etablierten Techniken und Ausrüstungen für Rolle-zu-Rolle-Druck und der in der Druck- und Lackindustrie verwendeten Infrastruktur kompatibel.

Mehrere Nanomaterialien erweisen sich als sehr vielversprechende Ausgangsmaterialien für TEs, in erster Linie sind dies TCO-NCs, metallische NWs, CNTs und Graphen. Das Charakteristikum dieser Materialien ist ihre hohe Leitfähigkeit, die sich in die optisch transparenten Filme überträgt. Das typischerweise hohe Seitenverhältnis und die einzigartigen Formen von NCs führen zu Filmen mit hinreichend niedrigem Widerstand und überragender mechanischer Flexibilität.

2.1. Nanokristalline Metalloxid-Tinten und daraus gefertigte TEs

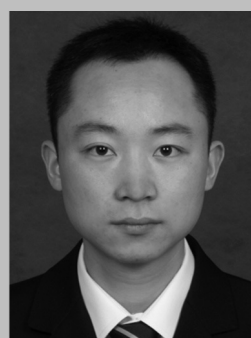
Bei TCOs handelt es sich um eine Klasse gut erforschter metalloxidischer Materialien mit breiter Bandlücke, die optisch transparent und elektrisch leitfähig sind und für eine Verwendung als TEs in verschiedenen optoelektronischen Bauelementen in Frage kommen. Beispiele sind ITO, Fluor-dotiertes Zinnoxid (FTO) und Aluminium-dotiertes Zink-

oxid (AZO). Das gängige Herstellungsverfahren ist Sputtern im Vakuum, das aber nicht ohne Weiteres zur kontrollierten Abscheidung von ITO-Filmen auf flexiblen Substraten eingesetzt werden kann und im Allgemeinen eine Produktionsausbeute von weniger als 30 % hat. Daher steigt das Interesse an alternativen Abscheidungsverfahren und dem Ersatz der konventionellen ITO-Elektroden durch andere TE-Materialien. Die Anforderungen an TEs der nächsten Generation lauten: kostengünstig, flexibel und kompatibel mit Methoden zur Herstellung optoelektronischer Bauelemente im großen Maßstab.

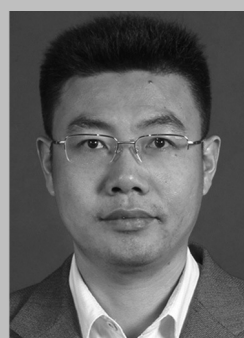
Die Abscheidung von TCO-NCs aus einer Lösung bildet eine vielversprechende Alternative zum Sputtern für die Herstellung und die Strukturierung von TEs.^[7] Kim und Mitarbeiter demonstrierten die Abscheidung verschiedener dotierter Oxide, einschließlich Zink- und Zinn-kodotiertem In_2O_3 (IZTO),^[8] ITO,^[9] und Titan-dotiertem In_2O_3 (TIO),^[10] aus Dispersionen von Nanopartikelpulvern. Die gedruckten Filme haben einen breiten Anwendungsbereich als TEs in flüssigkristallinen Elementen (LCDs) und organischen Solarzellen (OSCs), ohne dass ein konventioneller photolithographischer Prozess herangezogen werden müsste. Dies bestätigt, dass das Drucken strukturierter TEs eine wertvolle Alternative zum Sputtern von ITO-TEs für verschiedene lösungsbasierte optoelektronische Anwendungen ist.

Die Ultraschalldispersion des Oxidpulvers ist jedoch keine optimale Methode für die lösungsbasierte Verarbeitung von Tinten. Eine sinnvollere Methode ist die Synthese von TCO-NCs in Lösung, die zur Bildung gut dispergierter TCO-NCs mit kontrollierter Größe, Morphologie und Zusammensetzung führt. Die resultierenden Hochleistungs-TCO-NC-Tinten sind mit flexiblen und dehnbaren Substraten kompatibel und können zur unkomplizierten Abscheidung eines Films durch ein lösungsbasiertes Verfahren sowie zur direkten Strukturierung von TE-Filmen benutzt werden.^[11]

Eine effektive Methode zur Herstellung von qualitativ hochwertigen TCO-NC-Tinten mit hoher Stabilität, guter Dispergierbarkeit und gut kristallisierter Struktur ist in hohem Maße gewünscht. Bühler et al. berichteten über eine lösungsbasierte Synthese von ITO-NCs mit guten elektrischen Eigenschaften; allerdings war die Abscheidung dieser NCs in Form dünner Schichten schwierig.^[12] AZO-^[13] und ITO-NCs^[14] wurden mithilfe der Heißinjektionsmethode unter gleichzeitiger Kontrolle von Größe und Dotiergrad synthetisiert. Diese NCs wurden zur Herstellung einheitlicher NC-Filme mittels Spin-Casting auf Zentimeter-breiten Glas-



Jizhong Song erhielt 2011 seinen Bachelor-Grad an der School of Materials Science and Engineering der Shanghai University. Zurzeit ist er Doktorand an der Nanjing University of Aeronautics and Astronautics unter der Anleitung von Professor Haibo Zeng. Seine Forschungen konzentrieren sich auf dotierte kolloidale nanokristalline Tinten und deren Anwendungen in lösungsbasierten flexiblen und dehnbaren organischen/anorganischen Hybrid-Photodetektoren und Leuchtdioden.



Haibo Zeng ist Direktor des Institute of Optoelectronics and Nanomaterials der Nanjing University of Science and Technology (NUST). Er promovierte 2006 an der Chinese Academy of Sciences (CAS) und forschte im Anschluss an der CAS, der Universität Karlsruhe (Deutschland) und dem National Institute for Materials Science (Japan). 2013 wechselte er an die NUST. Seine Forschungen betreffen optoelektronische Bauelemente auf der Basis von Nanokristallen und zweidimensionalen Halbleitern

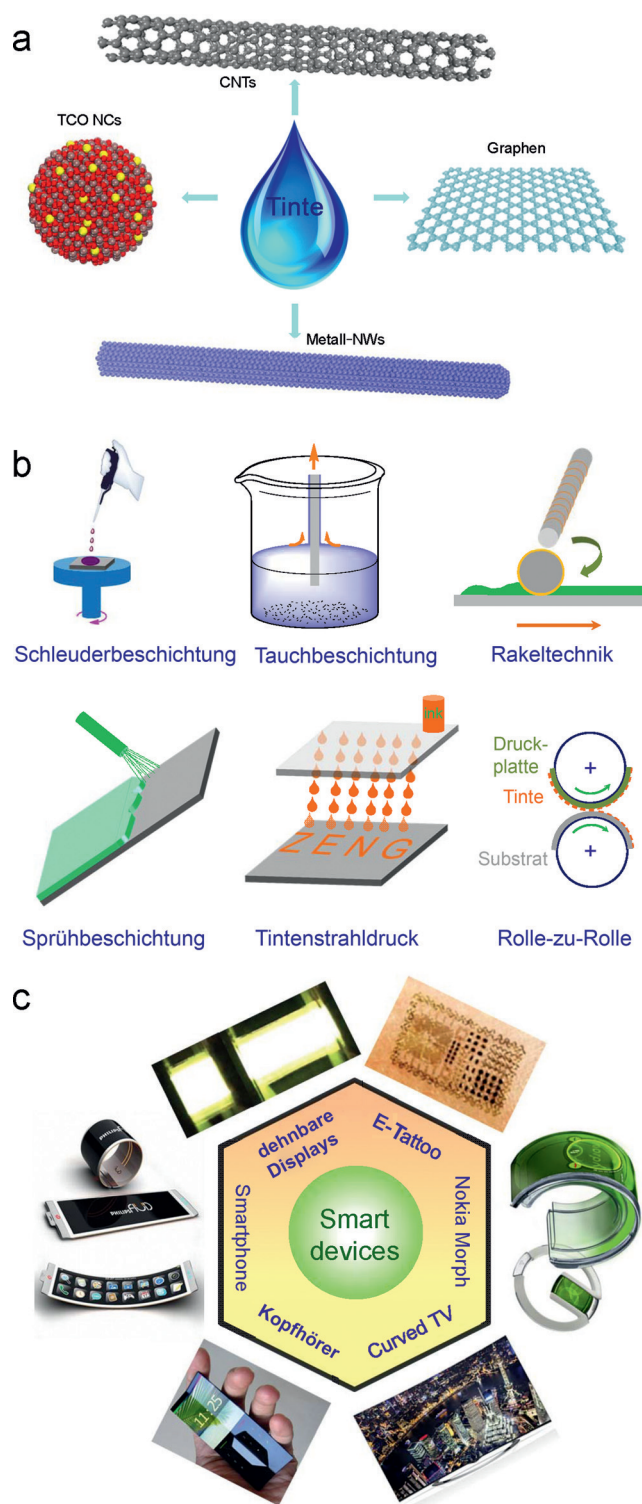


Abbildung 1. Klassen von nanokristallinen Tinten, Verarbeitungsverfahren in Lösung und Beispiele für smarte optoelektronische Bauelemente. a) Verschiedene NC-Materialien, die als Tinten fungieren können. b) Beschichtungsverfahren in Lösung. c) Moderne smarte Geräte mit transparenten Elektroden auf der Basis nanokristalliner Tinten (im Uhrzeigersinn): elektronisches Tattoo (mit freundlicher Genehmigung von N. Lu, University of Texas at Austin), Nokia Morph, gekrümmter LED-Bildschirm, Kopfhörer, Smartphones und ein dehnbares Display (mit freundlicher Genehmigung von Q. B. Pei, University of California).

substraten verwendet. Bei thermischer Behandlung bei 300 °C für 6 h unter Ar-Atmosphäre und 5 % H₂ wurden die ITO-NC-Filme mit einer Dicke von 146 nm leitfähig und transparent und zeigten einen Schichtwiderstand von 356 Ωsq^{-1} sowie eine Transparenz von 93 % im sichtbaren Spektralbereich. Der beschriebene Synthese- und Fertigungsprozess bietet einen vielversprechenden Ansatz für die Herstellung von lösungsbasierten NC-Filmen auf flexiblen Substraten.

Durch Kontrolle der Reaktionstemperatur und der Art und Konzentration der Vorstufen gelang die zielgerichtete Herstellung von kommerziellen NCs. Murray und Mitarbeiter berichteten über eine allgemeine Synthese von RCO-NCs vom n-Typ durch Dotieren mit aliovalenten Kationen.^[15] Die NCs wurden durch die Zersetzung von Metallcarboxylatvorstufen über einen raschen Nukleationsprozess bei hoher Temperatur (> 300 °C) gebildet. Diese Reaktionen beinhalten einige Herausforderungen für die Produktion von NCs mit spezifischen Strukturen und Zusammensetzungen. Sie sind empfindlich gegenüber Temperaturschwankungen und die Durchmischung der Reagentien und erweisen sich als schwierig reproduzierbar.

Ito et al.^[16] entwickelten eine effiziente Synthesemethode bei niedrigerer Temperatur, die kristalline, monodisperse NCs unterhalb der Zersetzungstemperatur der Vorstufen liefert. Eine langsame Injektion des Metalloleatkomplexes in den als Lösungsmittel dienenden Oleylalkohol bei 230 °C leitete eine rasche Veresterung ein. Die Methode kann auf eine Vielzahl von NCs angewendet werden, einschließlich ITO, Eisenoxid ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und ZnO.

NCs können auch durch Heißinjektion synthetisiert werden, die über die letzten Jahre eine sehr populäre Methode für die Synthese von kolloidalen NCs war. Der Herstellungsprozess, der eine chemische Reaktion zwischen der injizierten Quelle und der Mutterlauge in einem lokal sehr begrenzten Umfeld umfasst, hat zwei Nachteile.^[17] Erstens ist die Möglichkeit zur Maßstabsvergrößerung aufgrund der für eine qualitativ hochwertige Dotierung erforderlichen geringen Injektionsmenge begrenzt. Zweitens hängt die Qualität der Dotierung sehr empfindlich von den Injektionsparametern und der Dotiersubstanz ab. Daher müssen für die Herstellung anderer NCs alle Parameter erforscht und neu angepasst werden.

Vor kurzem beschrieben Song et al.^[18] ein einfaches und universell einsetzbares Eintopfverfahren für die Synthese einer großen Auswahl von TCO-NCs und den entsprechenden NC-Elektroden (Abbildung 2a–d). Der vorgeschlagene Ansatz ist für unterschiedliche TCOs ebenso wie für andere Oxid-NCs (z.B. CoO, MnO, Fe₃O₄, CdO) allgemein anwendbar. Da es sich um ein Eintopfverfahren handelt, ist eine Maßstabsvergrößerung bis zur Synthese von 10 g möglich. Die TCO-NCs (Abbildung 3) zeichnen sich durch eine hohe Kristallinität, einheitliche Morphologie, monodisperse Größe, effektive Dotierung und kolloidale Stabilität (> 1 Jahr) aus und können daher als Tinten zum Drucken glatter, rissfreier, hochtransparenter und leitfähiger Filme benutzt werden. Die gebildeten NC-Elektroden hatten eine Oberflächenrauigkeit von nur 1.6 nm. Typischerweise hatte ein 300 nm dicker NC-Film einen Widerstand von nur 112 Ωsq^{-1} .

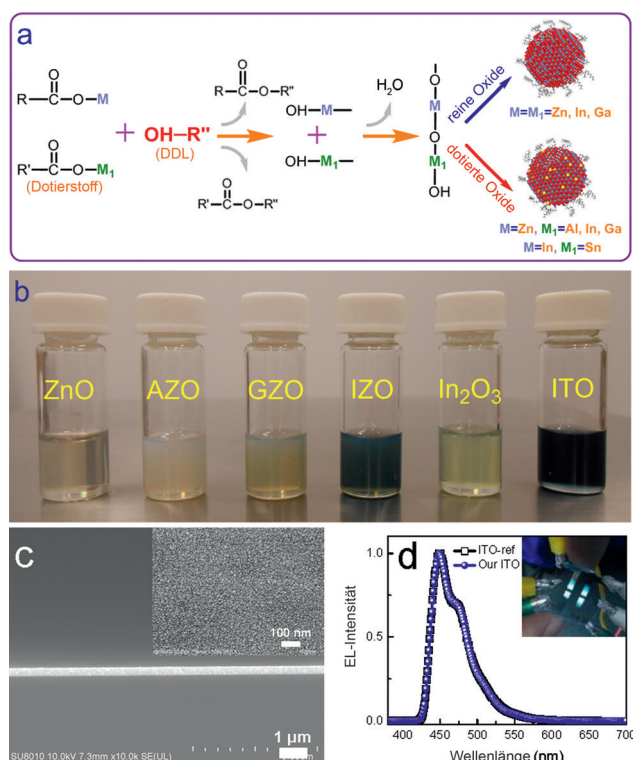


Abbildung 2. TCO-basierte NC-Tinten für TE in LEDs. a) Synthese von reinen und dotierten NCs. b) Fotografie einer Serie von NC-Tinten mit einer Stabilität von mehr als einem Jahr. c) SEM-Abbildung des Querschnitts und der Oberfläche einer dreilagigen NC-Elektrode. d) EL-Spektren von PLEDs mit ITO-NC-TEs und kommerziellem ITO. Einschub: Fotografie der blauen LED.

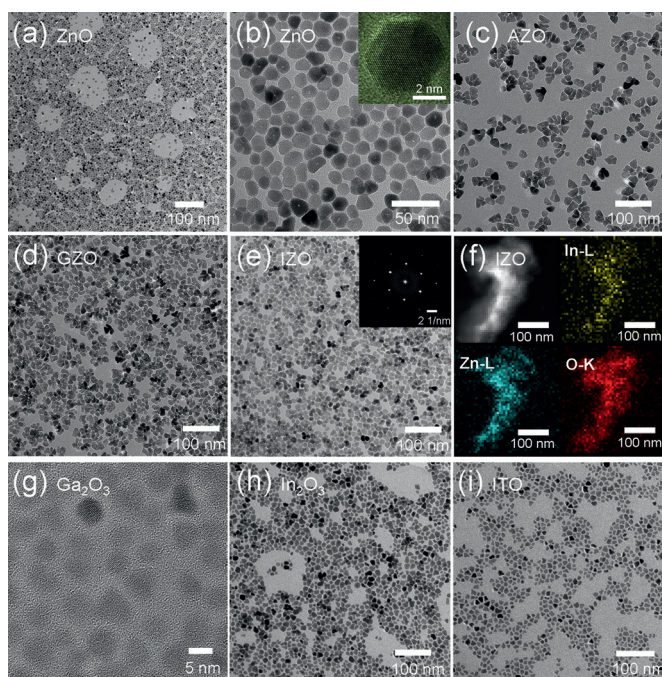


Abbildung 3. SEM-Bilder verschiedener im Eintopfverfahren synthetisierter TCO-NCs.

sowie eine hohe Transparenz von 87 % und besaß damit eine bessere Leistungsfähigkeit als andere beschriebene Filme. Die NC-TEs wurden in lösungsbasierten PLEDs mit einer hohen Luminanz von 2200 cd m^{-2} und einer Stromdichte von 100 mA cm^{-2} eingesetzt.

Della Gaspera et al. untersuchten die injektionsfreie Synthese von ZnO-basierten NCs. Die einfache Methode ist für die Herstellung nahezu monodisperser Kolloide reproduzierbar und kann bei hohen Konzentrationen mit nahezu quantitativen Reaktionsausbeuten durchgeführt werden. Es sind hohe Dotierungsgrade von über 15 % möglich.^[19] Niederberger und Mitarbeiter erforschten die nasschemische Abscheidung von ATO-NCs als Filme.^[20] Sie demonstrierten, dass diese Filme die für die Verwendung als optoelektronische Bauelemente erforderliche hohe Qualität aufweisen. Um zu veranschaulichen, dass die Filme tatsächlich als TEs einsetzbar sind, wies eine auf einem ATO-NC-basierten TE erzeugte OLED eine elektrische und optische Leistungsfähigkeit auf, die mit der von kommerziell erhältlichem ITO vergleichbar ist.

Allgemein sind die elektrischen Eigenschaften von auf TCO-NC-Tinten basierenden TEs für viele optoelektronische Bauelemente nicht optimal. Zwei Strategien wurden zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften vorgeschlagen. Martucci und Mitarbeiter wiesen nach, dass Behandlung mit UV-Strahlung organische Bestandteile entfernte, den Interpartikelwiderstand reduzierte und die Konzentration freier Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit erhöhte.^[21] Der elektrische Widerstand der NC-Assemblate liegt bei etwa $30 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ für die frisch abgeschiedenen Filme und sinkt auf $300 \text{ }\Omega \text{ sq}^{-1}$ nach der UV-Bestrahlung. Ligandenaustausch gegen kurzkettige Liganden ist ebenfalls ein effektiver Ansatz zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften. Sun und Mitarbeiter stabilisierten ITO-NCs durch organische Liganden^[22] und tauschten diese langkettigen Tenside anschließend einfach gegen Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAOH) aus, was die Bildung einer stabilen Methanoldispersion ermöglichte. Die ursprünglichen ITO-NC-Assemblate zeigten hohe Transparenz ($> 88 \%$) und niedrigen elektrischen Widerstand ($2.6 \times 10^{-3} \text{ }\Omega \text{ cm}$), und durch die Einführung der kurzen Liganden wurde die Leitfähigkeit der NC-Filme verdoppelt.

2.2. Metallische Nanodraht-Tinten

TEs aus metallischen Nanodraht(NW)-Tinten finden potentielle Anwendung in tragbarer Elektronik, medizinischen Implantaten, flexiblen und dehnbaren Displays, OLEDs und OSCs.^[23] NM-Netzwerke mit hoher Transparenz und elektrischer Leitfähigkeit haben gute Eignung als flexible und dehnbare Elektroden in diesen Anwendungen.^[24] Insbesondere metallische NW-Tinten bieten den Vorteil einer einfachen Herstellung über Lösungsverfahren wie Sprühbeschichtung,^[25] Drop-Casting,^[26] Rotationsbeschichtung,^[27] Vakuumfiltration^[28] und Rollraketentechniken.^[29] Diese Verfahren sind mit Tieftemperatur-Abscheidungsverfahren kompatibel und erfordern keine Vakuumanlagen.

2.2.1. Silbernanodraht-Tinten

Ag-NWs sind wegen ihrer herausragenden Leitfähigkeit und intrinsischen Flexibilität besonders vielversprechend für die Integration in Elastomere, und aus Ag-NWs gefertigte Elektroden zeigen beeindruckende Eigenschaften. Eine typische Methode zur Synthese von Ag-NWs ist die Reduktion von Silbernitrat in Gegenwart von Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Ethylenglycol als Reaktionsmedium und Reduktionsmittel.^[30] Die so erhaltenen NWs können in verschiedenen Lösungsmitteln wie Wasser, Ethanol und Isopropylalkohol dispergiert werden, um eine Tinte für die Fertigung von TES durch einfache lösungsbasierte Prozesse zu erhalten. Xu und Zhu berichteten über einen hoch leitfähigen und dehnbaren Ag-NW/Polydimethylsiloxan(PDMS)-Film, der durch Infiltration des PDMS-Präpolymers in eine dicke Schicht aus Ag-NWs und thermisches Aushärten hergestellt wurde. Der Film zeigte eine Leitfähigkeit von 8130 Scm^{-1} ($0.24 \text{ } \Omega \text{sq}^{-1}$) bei einem Dehnungsfaktor $\varepsilon = 0\%$ und 5285 Scm^{-1} bei $\varepsilon = 50\%$.^[4a] Akter und Kim berichteten über die Herstellung hoch adhäsiver transparenter und dehnbare Beschichtungen durch Sprühabscheidung von Ag-NWs auf einem Polydopamin-modifizierten dehnbaren elastomeren Substrat.^[31] Mit einem ähnlichen Konzept erreichten Lee et al. durch Silan-Modifizierung eine verbesserte Anbindung von Ag-NWs an ein PDMS-Substrat.^[32] Die Ag-NW-Elastomere zeichneten sich durch eine hohe Transparenz (87%) und Leitfähigkeit ($27 \text{ } \Omega \text{sq}^{-1}$) sowie hervorragende mechanische Haltbarkeit, Flexibilität und Dehnbarkeit aus.

Aufgrund des niedrigen Schichtwiderstands und der hohen Transparenz sind Ag-NW-basierte Elektroden gute Kandidaten für die Verwendung in Bauelementen. Ihre mechanischen Eigenschaften bieten außerdem Möglichkeiten für die Integration in kommende flexible und dehnbare Bauelemente wie SCs,^[25b,33] LEDs^[34] und PDs.^[35]

Kim und Mitarbeiter beschrieben die kosteneffiziente, lösungsbasierte Herstellung von flexiblen OSCs durch Auftragen von Ag-NWs mit einem Pinsel (Abbildung 4).^[36] Kang und Mitarbeiter stellten hocheffiziente und biegsame OSCs mit Ag-NWs als TEs durch Rotationsbeschichtung her.^[37] Die durch den lösungsbasierten Prozess hergestellten Ag-NW-Netzwerke waren hochtransparent (95% Transmission bei 550 nm), stark leitfähig ($10 \text{ } \Omega \text{sq}^{-1}$) und hochflexibel. Brabec und Mitarbeiter untersuchten die vollständig lösungsbasierte Herstellung von parallelen Tandem-SCs unter Verwendung von Ag-NWs als intermediäre Kollektorelektrode.^[38] Die resultierenden Zellen weisen einen hohen Füllfaktor von rund 60% bei erhöhten Stromdichten auf, die identisch mit der Summe der Stromdichten der Unterzellen sind. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass durch Lösungsverfahren hergestellte Ag-NWs ein großes Anwendungspotential für SCs haben.

Flexible und dehnbare Displays und Festkörperlichtsysteme haben Potential für die Entwicklung faltbarer Smartphone-Displays, elektronischer Textilien und aufrollbarer oder zusammenklappbarer Leuchttapeten.^[39] Yu et al. demonstrierten erstmals, dass eine Verbundelektrode bestehend aus einem vernetzbaren Polyacrylatsubstrat mit eingebetteten Ag-NWs das klassische ITO-Glassubstrat ersetzen kann (Abbildung 5a).^[40] Dieser Durchbruch eröffnet die Möglich-

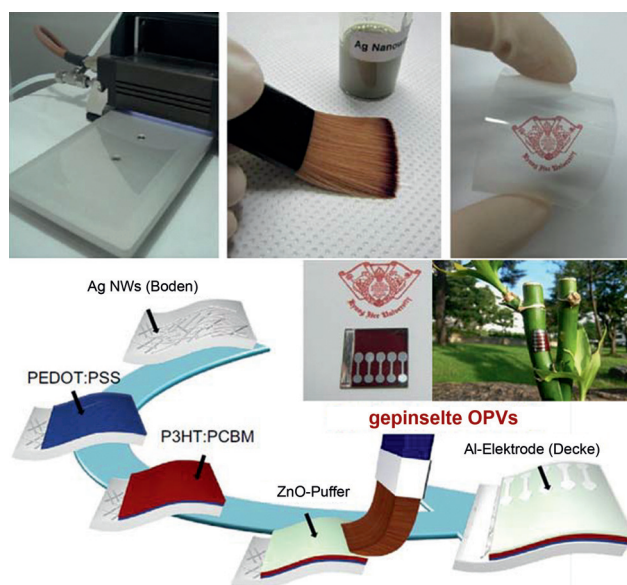


Abbildung 4. Auftragen von Ag-NW-Tinte mit einem Pinsel auf ein PET-Substrat für OSCs.

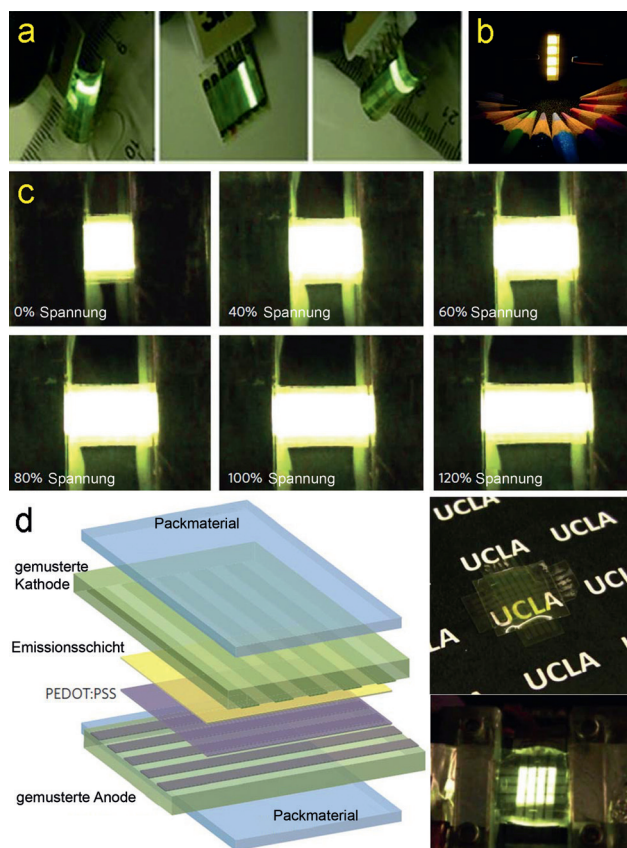


Abbildung 5. a) Formgedächtnis-PLEDs, die mit einer Effizienz von 300 cd m^{-2} emittieren. b) Vier Ag-NW-OLEDs im Betrieb. c) PLEDs (Emissionsbereich $5.0 \times 4.5 \text{ mm}^2$) unter 14 V Vorspannung bei unterschiedlichen mechanischen Streckungen. d) Schematische Darstellung und Fotografie einer 5×5 Pixel großen, verkapselten, vollständig dehnbaren PLED-Anzeige.

keit zur Herstellung von Bauelementen mit hoher Flexibilität und Leistungsfähigkeit. Gaynor et al. veranschaulichten, dass mittels Lösungsverfahren erzeugte Ag-NW/PMMA-Verbindelektroden für großflächige OLEDs geeignet waren.^[41] Die Effizienz und Farbstabilität weißer LEDs, die auf diesen Elektroden gefertigt wurden, war vergleichbar mit den Eigenschaften kommerziell eingesetzter ITO-Elemente (Abbildung 5b). Liang et al. berichteten über ein elastomeres polymerbasiertes Ag-NW-Substrat mit gelb leuchtenden LEDs, das aus ethoxyliertem Trimethylolpropantriacyrlat, Polyethylenoxid und Lithiumtrifluormethansulfonat bestand. Die Lichtausbeute blieb bei einer Dehnung auf 120% bei konstant 2.5 cd A^{-1} (Abbildung 5c,d).^[42] Der Herstellungsprozess ist relativ einfach und gut skalierbar und konnte daher ohne Schwierigkeiten zur Demonstration eines einfachen Passivmatrixdisplays angepasst werden. Das Display behält die gummiartige Elastizität der individuellen PLED-Pixel. Diese Ergebnisse sind ein wichtiger Schritt in der Entwicklung von dehnbaren elektronischen Bauelementen. Zusammen mit der zu erwartenden Entwicklung von elastomeren Dünnschichttransistoren, gummiartigen Dichtungsmaterialien und dehnbaren lichtemittierenden Polymeren werden in naher Zukunft dehnbare Aktivmatrix-OLEDs für hochauflösende Informationsanzeigen erwartet.

Photodetektoren sind elektronische Bauelemente zur Lichterkennung, die breite Anwendung in der Unterhaltungselektronik finden, z. B. in Digitalkameras. Flexible und dehnbare PDs wurden sogar in menschliche Augen implantiert, auf diese Weise lassen sich durch einfaches Blinzeln digitale Bilder aufnehmen. Solche implantierbaren PDs können auch blinden Menschen bei der Wiedererlangung ihres Sehvermögens helfen.^[43] Lee und Mitarbeiter berichteten über dehnbare NW-PDs, die rein lösungsbasiert mittels Sprühbeschichtung^[44] oder durch Filtrationsmethoden^[43] hergestellt wurden. Die dehnbaren Ag/ZnO/Ag-NW-PDs zeichneten sich durch eine hervorragende mechanische Stabilität aus (Abbildung 6), ohne erkennbaren Leistungsabfall nach 50 Dehnungszyklen und Klebebandtests. Die Herstellungsmethode kann ohne Schwierigkeiten auf eine Vielzahl von NM-PDs übertragen werden, was in zukünftigen tragbaren und implantierbaren elektronischen Bauelementen zur Anwendung kommen könnte.

2.2.2. Kupfernanodraht-Tinten

Cu-NWs bilden eine kostengünstige Alternative zu Ag-NWs. Cu ist als Material etwa 100-mal billiger als Ag, weist aber in Nanodrahtform mit einem Schichtwiderstand unter $100 \text{ } \Omega \text{ sq}^{-1}$ nahezu die gleiche Leitfähigkeit wie Ag-NWs auf. Demzufolge ist die Verwendung von Cu-NW-Tinten für die Entwicklung von flexiblen und dehnbaren TEs in den letzten Jahren stark in den Fokus gerückt.^[45] Zwei allgemeine Ansätze zur Synthese von Cu-NW-Tinten wurden beschrieben: die durch Ethylendiamin (EDA) vermittelte Synthese und die durch Alkylamin vermittelte Synthese. Die EDA-vermittelte Synthese von Cu-NWs wurde erstmals von Zeng und Mitarbeitern vorgestellt^[46] und von Rathmell et al. Durch Erhöhung des Reaktionsmaßstabs um den Faktor 100 modifiziert.^[47] Die Cu-NWs hatten einen Durchmesser von $90 \pm$

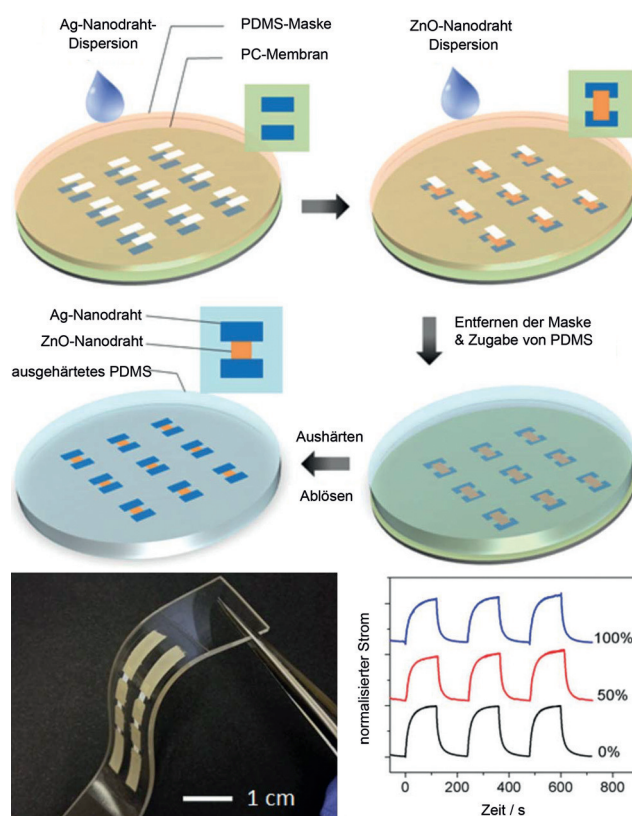


Abbildung 6. Oben: Lithographische Filtrationsmethode zur Herstellung dehnbarer, Nanodraht-basierter PD-Anordnungen. Unten: Fotografie eines Photodetektors und Schaltverhalten eines dehnbaren Bauelements mit drei hintereinandergeschalteten PDs.

10 nm und eine Länge von $10 \pm 3 \text{ } \mu\text{m}$ mit sphärischen Partikeln, die an einem Ende befestigt waren (Abbildung 7a). Der Durchmesser und die Keimzentren an den NW-Enden sind ungünstig für die photoelektrischen Eigenschaften. Qualitativ hochwertige Cu-NWs sind mit der EDA-vermittelten Methode nur schwer erhältlich.

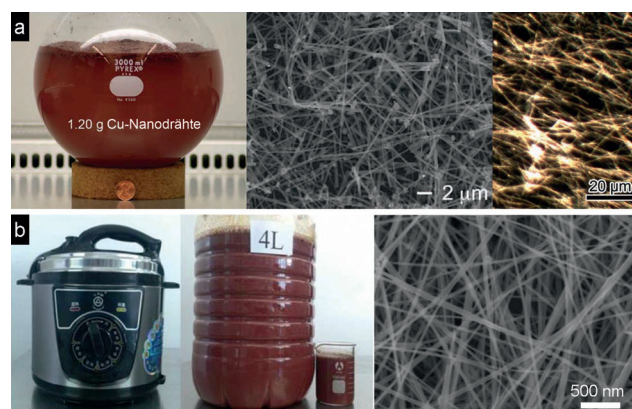


Abbildung 7. Cu-NW-Tinten für TEs. a) Fotografie des Reaktionsgefäßes nach der Bildung von Cu-NWs (1.20 g) sowie SEM- und optische Aufnahmen des Cu-NW-Produkts. b) Elektrisches Druckheizgerät zur Synthese von Cu-NWs sowie SEM-Bild der Cu-NWs.

Die Alkylamin-vermittelte Methode kann zur Synthese qualitativ hochwertiger und einheitlicher Cu-NWs eingesetzt werden.^[48] Die so erhaltenen Cu-NWs mit einem hohen Seitenverhältnis (Durchmesser ca. 18 nm und Längen bis 40 μm) stellen eine lange Leitungsbahn für den Elektronentransport sowie große Zwischenräume für die Lichtdurchlässigkeit zur Verfügung (Abbildung 7b). Aus der Cu-NW-Tinte hergestellte TEs hatten einen niedrigen Schichtwiderstand von $51 \Omega\text{sq}^{-1}$ bei 93 % Transmission.^[48a] Es wurde eine TE bestehend aus einer elastomeren Verbundstruktur mit einem Perkolationsnetzwerk aus Cu-NWs eingebettet in die Oberflächenschicht einer elastomeren Polyurethanmatrix hergestellt. Die Verbundelektroden wiesen einen geringen Schichtwiderstand von unter $10^2 \Omega\text{sq}^{-1}$ bei einer Zuglast von bis zu 60 % auf. Für einen großen Bereich an Dehnungsraten konnten über 200 Dehnungszyklen ohne Beeinträchtigung angewendet werden.^[49]

Allerdings gibt es bei der Anwendung von leitfähigen Cu-NW-Filmen ein relativ großes Hindernis, denn Kupfer ist empfindlicher gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit als andere Edelmetalle. Eine Reihe von Strategien wurde daher entwickelt, um die Stabilität von Cu-NW-Filmen zu verbessern.^[50] Wiley und Mitarbeiter schlugen zur Verbesserung des Oxidationswiderstands eine Beschichtung mit einer Nickelhülle vor.^[50a] Hierzu gaben sie die synthetisierten Cu-NWs zu eine wässrige Lösung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, um die Bildung der Ni-Hülle zu bewirken. Won et al. beschrieben ebenfalls eine Methode zur Herstellung von oxidationsbeständigen Cu-NW-Verbundelektroden, die in hohem Maße transparent, leitfähig und flexibel sind.^[50c] Zuerst wurden durch die Behandlung mit Milchsäure die organischen Capping-Moleküle und die auf der Oberfläche haftenden Oxide/Hydroxide von den Cu-NWs entfernt, sodass ein direkter Kontakt zwischen den NWs möglich war. Anschließend wurden die Cu-NWs in AZO eingebettet, wodurch sich ihre thermische Stabilität und Oxidationsbeständigkeit drastisch verbesserte (Abbildung 8). Diese CuNW@AZO-Verbundelektroden zeichneten sich durch eine hohe Transparenz (83.9 % bei 550 nm) und einen niedrigen Schichtwiderstand aus ($35.9 \Omega\text{sq}^{-1}$). Ihre Leistung blieb nach 1280 Krümmungen mit einem Biegeradius von 2.5 mm unverändert. Die CuNW@AZO-Elektroden haben einen Wirkungsgrad (PCE) von 7.1 %, was vergleichbar mit Werten konventioneller ITO-TEs ist.

Eine Maßstabsvergrößerung für die industrielle Produktion ist bei zweistufigen Methoden schwierig. Noch schwerwiegender ist, dass die vollständig heterogene Beschichtung unsauber definierte Grenzflächen erzeugt, wodurch die Erhöhung der Stabilität und Leitfähigkeit limitiert wird. Eine alternative einstufige Methode wurde zur Synthese von Cu-NWs mit einer Cu_4Ni -Hülle entwickelt.^[51] Die kontinuierliche In-situ-Bildung der Oberflächenlegierung ermöglichte die Herstellung von Cu-NWs von über 50 μm Länge mit glatter Oberfläche und hochkristalliner Hülle mit klaren und abrupten Grenzflächen (Abbildung 9). Durch die Einbettung von Cu@Cu-Ni-NWs in PDMS wurden Elastomere hergestellt, die bei einer Transparenz von 80 % und einem Widerstand von $62.4 \Omega\text{sq}^{-1}$ eine hohe Leistungsfähigkeit aufwiesen – Eigenschaften, die denjenigen typischer ITO/PET-Elemente überlegen sind.

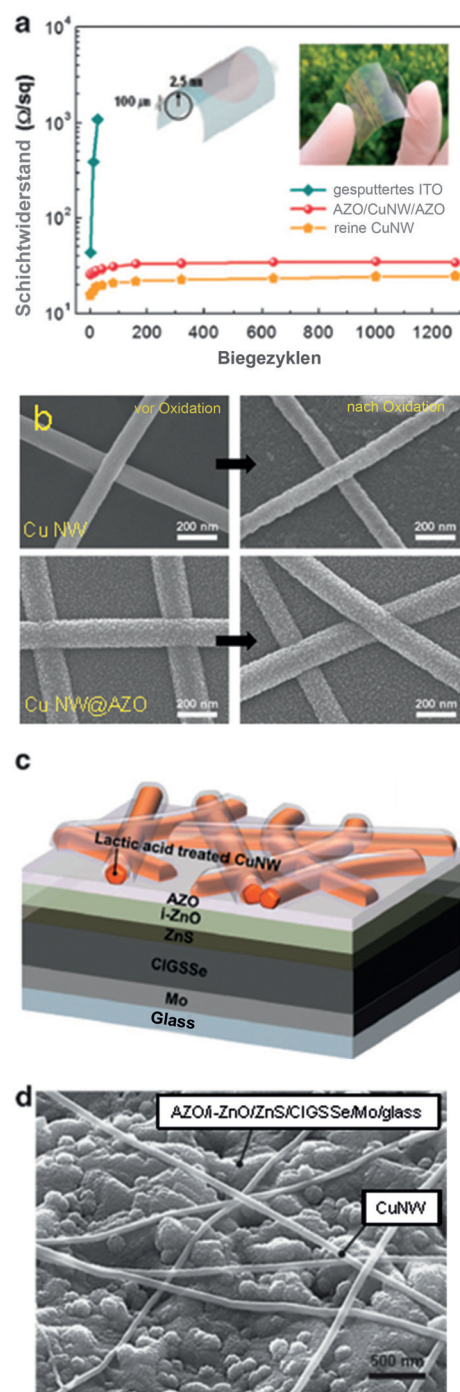


Abbildung 8. a) Änderung des Schichtwiderstands im Verlaufe von Biegetests der NW-Elektroden. b) SEM-Bilder der morphologischen Veränderungen der NWs bei der thermischen Oxidation. c) Schematische Struktur und d) SEM-Bild der Oberfläche einer Solarzelle mit einer TE aus einem Cu-NW@AZO-Verbundstoff.

Für die Lebensdauer dieser Elastomere in natürlicher Umgebung wurden mehr als 1200 Tage ermittelt. Zusätzlich zur herausragenden Oxidationsbeständigkeit zeichnen sie sich durch eine sehr stabile Leitfähigkeit unter extremer Biegung und Dehnung aus. OLEDs mit Cu@Cu-Ni-NWs als Leiterkomponente waren über 600 Dehnungszyklen stabil (Abbildung 10a).^[51] Won et al. beschrieben die Herstellung

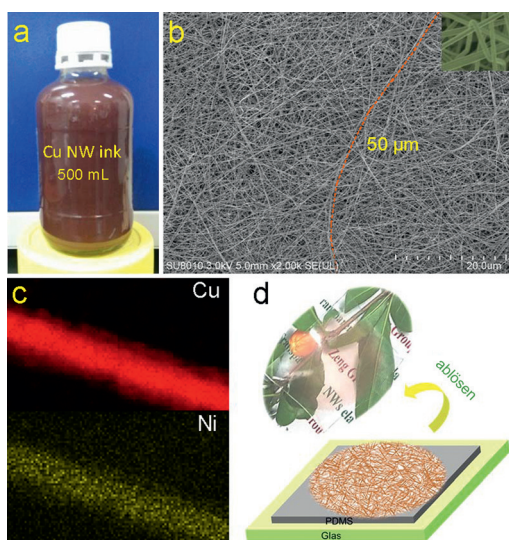


Abbildung 9. a) Flasche mit hochqualitativer, in Hexan redispergierter Cu@Cu-Ni-NW-Tinte. b) SEM-Bild der so erhaltenen NWs mit Längen von mehr als 50 µm. c) Elementverteilung eines einzelnen legierten Nanodrahts. d) Schema (graue Schicht: PDMS; grüne Schicht: Glas) und Fotografie der Nanodraht-Elastomer-Verbundstruktur.

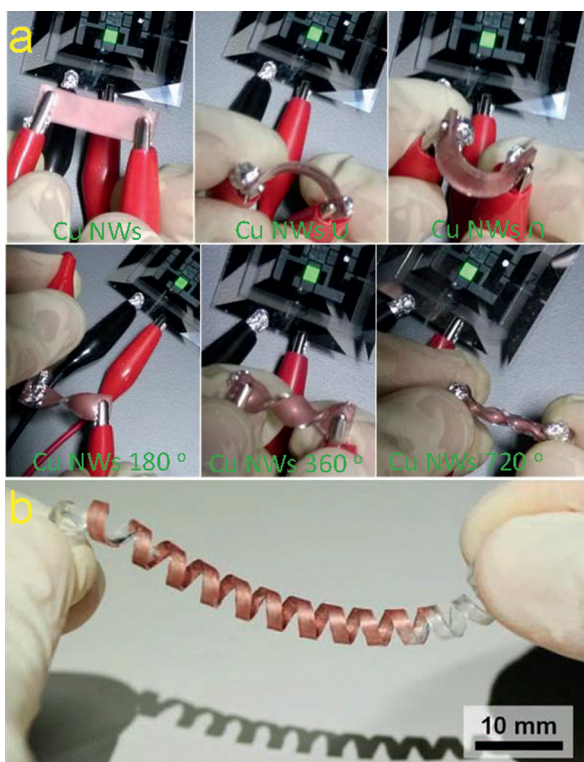


Abbildung 10. Dehnbare Cu-NW-TEs. a) Fotografien einer OLED im Betrieb mit Cu@Cu-Ni-NW-Leitern unter verschiedenen Belastungen. b) Fotografie der helikalen Cu-NW-Elektrode.

von dehnbaren Cu-NW-basierten TEs ohne Wärmebehandlung durch ein einfaches und skalierbares, vakuumfreies Verfahren bei niedriger Temperatur. Die reversiblen und stark dehnbaren (bis zu 700 %) helikalen NWs haben Potential für die Anwendung als dehnbare TEs (Abbil-

dung 10b).^[52] Flexible und dehnbare TEs auf Basis eines Cu-NW-Perkolationsnetzwerks konnten in verschiedenartigen smarten Bauelementen eingesetzt werden.^[53]

Über die Verwendung von Cu-NW-Tinten als TEs für optoelektronische Bauelemente wurde im Vergleich zu Ag-NWs seltener berichtet. Im et al. beschrieben die erste Hochleistungs-TE mit eingebetteten Cu-NWs für flexible OLEDs. Die so erhaltenen NW-TEs hatten eine herausragende Oxidationsstabilität, eine außergewöhnlich glatte Oberflächentopographie und eine hervorragende optoelektronische Leistungsfähigkeit (Abbildung 11).^[54]

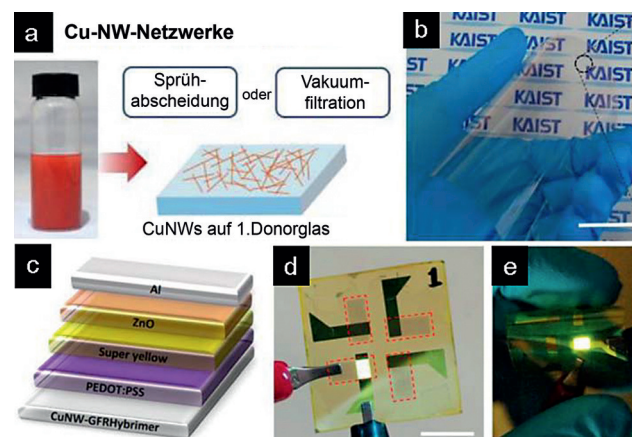


Abbildung 11. a) Herstellung eines Cu-NW-Films. b) Fotografie des Cu-NW-Films. c) Schema der flexiblen OLED-Struktur (Schichten von oben nach unten: Al, ZnO, Super Yellow, PEDOT:PSS, CuNW-GFRHybrimer). d, e) Fotografie des Bauelements im flachen Zustand (d) und im gebogenen Zustand (e).

2.3. Graphen-Tinten

Graphen ist ein Halbleiter ohne Bandlücke und weist eine Raumtemperaturmobilität von ca. $10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und eine Ladungsträgerkonzentration von bis zu 10^{13} cm^{-3} auf. Diese elektronischen Eigenschaften verleihen dem Graphen eine außergewöhnliche Leitfähigkeit in der Ebene sowie einen relativ niedrigen Schichtwiderstand, obwohl es nur eine einzige Atomlage dick ist (0.34 nm). Die Lichtdurchlässigkeit durch einen dünnen Graphenstapel kann auf $(100 - 2.3N) \%$ abgeschätzt werden (mit N = Zahl der Graphenschichten), und der Schichtwiderstand einer dotierten Schicht liegt bei $62.4 \Omega \text{ N}^{-1}$.^[1b]

Aufgrund seiner optischen und elektronischen Eigenschaften gilt Graphen als eines der vielversprechendsten Materialien für die Herstellung von TEs mittels Verfahren in Lösung.^[55] Graphen-Suspensionen sind ideale Ausgangsstoffe für Beschichtungen, da kostengünstige Methoden wie Rotationsbeschichtung, Rolle-zu-Rolle-Verfahren und Druckprozesse zum Einsatz kommen können. Die Verarbeitung von Graphenfilmen in Lösung hat großes Potential für transparente Leitertechnologien.

Bulk-Graphit kann durch Exfoliation in einatomige Ebenen aufgetrennt werden. Die chemische Exfoliation von Graphit in Lösung^[56] ist ein möglicher Ansatz zur Produktion

von großflächigem Graphen, der aus produktionstechnischer Sicht den Vorteil hat, direkt zu einem lösungsbasierten Verarbeitungsverfahren von Graphen-Tinte zu führen. Die Methode ermöglicht die schnelle Herstellung von TE-Filmen durch Druckverfahren. Dai und Mitarbeiter produzierten erstmals qualitativ hochwertige einlagige Graphenschichten, die mithilfe der chemischen Exfoliation stabil in organischen Lösungsmitteln suspendiert vorliegen.^[57]

Blake et al. demonstrierten, dass TEs in großem Maßstab durch Sprühbeschichtung von suspendiertem Graphit erhalten werden können, das zuvor durch Ultraschallbehandlung von Bulk-Graphit in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) erzeugt wurde.^[58] Die Methode liefert eine Suspension von dünnen Graphit-Plättchen mit einem großem Anteil an einlagigen Graphen-Schuppen. Diese zu 90 % transparenten Filme haben allerdings einen Widerstand von bis zu $5 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$, was die Methode unrealistisch für die kommerzielle Herstellung von TEs macht. Dai und Mitarbeiter erhielten in DMF suspendiertes Graphen unter Verwendung des Tensids DSPE-mPEG und nutzten die Langmuir-Blodgett (LB)-Methode zur Bildung von Graphenschichten.^[57a] Der erzeugte Film hatte einen Widerstand von $8 \text{ k}\Omega \text{ sq}^{-1}$ bei einer Transparenz von 83 %. Auf ähnliche Weise demonstrierten De et al. eine einfache Vorgehensweise zur Ultraschallbehandlung von Graphitpulver in einer Lösung bestehend aus einem Tensid und Natriumcholat, die zur Bildung einer dunkel gefärbten Dispersion in Wasser führte.^[59] Insgesamt ist ein klarer gegenläufiger Trend zwischen Transparenz und Leitfähigkeit von Graphenfilmen zu erkennen. Die beschriebene Transmission lag im Bereich von 35 bis 90 % bei einem Schichtwiderstand von 10^3 – $10^6 \text{ }\Omega \text{ sq}^{-1}$. Je dicker die Schicht ist, desto niedriger ist der Widerstand, aber umso schlechter ist die Transparenz und umgekehrt. Gee et al. demonstrierten eine einfache Methode zur Synthese von qualitativ hochwertigem, kostengünstigem Graphen in großen Mengen mithilfe eines elektrochemischen

Exfoliationsverfahrens mit künstlichem Graphit als Ausgangsmaterial (Abbildung 12a,b). TEs aus diesem elektrochemisch exfoliierten Graphen können über eine simple Airbrush-Sprühmethode hergestellt werden, die eine großflächige Abscheidung ermöglicht und mit flexiblen Substraten kompatibel ist.^[60]

Eine weitere potentielle Lösung für die Produktion von Graphen im großen Maßstab ist die Synthese von Graphitoxid (GO)-Schichten und deren Reduktion zu Graphen.^[61] GO wird für gewöhnlich durch die Oxidation von Graphit mit starken Säuren hergestellt, gefolgt von einer Interkalation und Exfoliation in Wasser. Die Bildung von GO ermöglicht die sichere Handhabung von GO-Filmen in Wasser während unterschiedlichster chemischer Prozesse. Die Kehrseite dieser Vorgehensweise ist der nötige Reduktionsschritt. In einigen Bereichen auf dem GO-Film scheinen die Netzwerke aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff irreversibel zerstört zu werden, wodurch Elektronenfallen aus sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffzentren zurückbleiben. Lösliche einlagige GO-Tinten wurden mithilfe eines einfachen, kostengünstigen Tintenstrahl-druckverfahrens auf verschiedene flexible Substrate wie Papier, Poly(ethylenterephthalat) (PET) und Polyimid gedruckt (Abbildung 12c). Die Methode besitzt großes Potential für die Herstellung flexibler, kostengünstiger TEs.^[62]

Zhi und Mitarbeiter berichteten über ein neuartiges Rollraketverfahren zur Herstellung gleichmäßig reduzierter GO-Filme im großen Maßstab direkt auf PET-Substraten.^[63] Die Rollraketbeschichtung nach Meyer ist ein industriell etabliertes Verfahren, das vielfach zur Herstellung von Filmen verwendet wird. Die Technik kann für die Rolle-zu-Rolle-Produktion in der Industrie eingesetzt werden und ist skalierbar (Abbildung 12d,e). Wang et al. verwendeten Tauchbeschichtung für die Synthese von einheitlichen GO-Schichten auf Quarzoberflächen.^[64] Die GO-Filme wurden dann thermisch in einer sauerstofffreien Umgebung reduziert

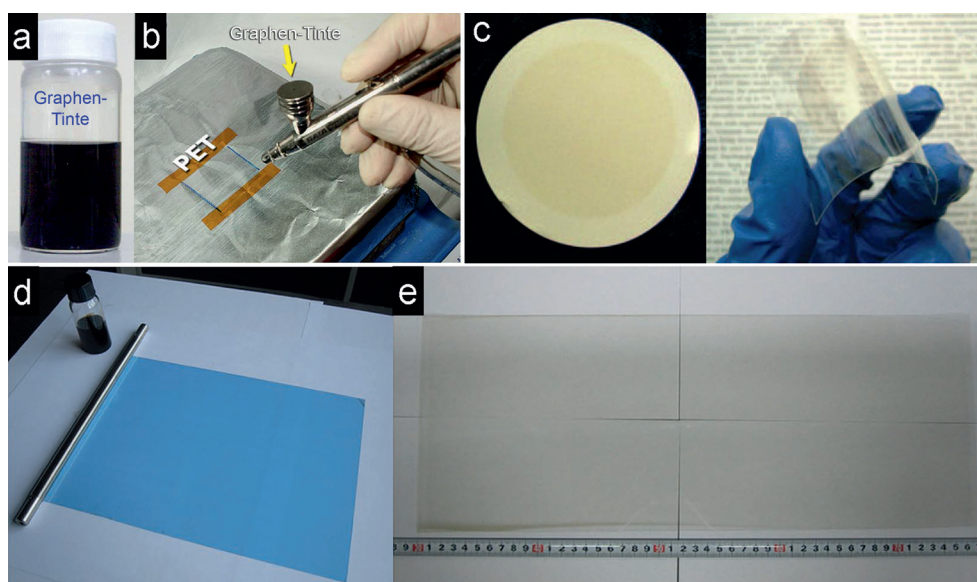


Abbildung 12. Fotografien a) einer exfolierten Kohlenstoff-Tinte und b) deren Abscheidung mithilfe der Airbrush-Sprühtechnik. c) Fotografie eines GO-Films auf einer Filtrationsmembran und einem Plastiksubstrat. d) Aufbau für die Rollraketbeschichtung zur Herstellung eines GO-Films. e) Fotografie eines großflächigen, auf PET abgeschiedenen GO-Films.

und ergaben einen Widerstand von $1.8 \text{ k}\Omega \text{sq}^{-1}$ bei über 70 % Transparenz. Die Autoren stellten Farbstoffsolarzellen, um den Nutzen der gedruckten Filme zu demonstrieren. Eine Graphen-basierte Solarzelle war 30 % weniger effizient als das ITO-Gegenstück.

Wu et al. demonstrierten die lösungsbasierte Verarbeitung von GO mittels der Hummer-Methode sowie dessen Reduktion zu Graphen.^[65] Die Graphenfilme (ca. 7 nm) mit einem Schichtwiderstand von etwa $800 \Omega \text{sq}^{-1}$ und einer Transmission von 82 % bei 550 nm wurden als TEs für OLEDs eingesetzt. Dass diese Werte schlechter sind als in der Theorie, wurde auf das Vorhandensein von Korngrenzen, Gitterdefekten und im Laufe des Herstellungsprozesse gebildete oxidative Fallen zurückgeführt. OLEDs mit einer in Lösung verarbeiteten Graphenelektrode wiesen eine Einschaltspannung von 4.5 V und eine Leuchtkraft von 300 cdm^{-2} bei 11.7 V auf; diese Eigenschaften sind vergleichbar mit denjenigen von ITO-basierten OLEDs, die eine Einschaltspannung von 3.8 V und eine Leuchtkraft von 300 cdm^{-2} bei 9.9 V haben.

2.4. Kohlenstoffnanoröhren-Tinten

Mehrere lösungsbasierte Alternativen zu mittels Sputtern hergestelltem ITO wurden in jüngster Zeit entwickelt. Die Fähigkeit, Nanomaterialien aus der flüssigen Phase zu gewinnen, eröffnet die Möglichkeit zur Anwendung von Druckverfahren, einhergehend mit steigenden Ausbeuten und Durchsätzen, niedrigeren Kosten, sowie der Produktion flexibler Bauelemente. Kohlenstoffnanoröhren (CNTs), die als zu nahtlosen Zylindern aufgerolltes Graphen angesehen werden können, sind aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften – hohe Trägermobilität, Leitfähigkeit und mechanische Flexibilität – ideale Kandidaten für die Verwendung in flexiblen elektronischen Bauelementen. CNT-Netzwerke werden daher in optoelektronischen Bauelementen weitverbreitet eingesetzt. Die hohe Stabilität, Flexibilität und Mobilität dieser CNT-Netzwerke machen sie zu potenziellen Kandidaten für den Ersatz von starrem ITO.^[66,67]

Trotz ihrer intrinsischen Tendenz zur Aggregation können CNTs durch chemische Modifikation oder durch die Verwendung von solubilisierenden Additiven wie Tensiden, Zellulosederivaten oder leitfähigen Polymeren gut dispergiert und anschließend zum Drucken von Elektroden mittels existierender lösungsbasierter Verfahren verwendet werden. Das Drucken von CNTs hat mehrere Vorteile: niedrige Produktionskosten, hohen Durchsatz und die Möglichkeit zur Texturierung von Additiven.^[68] Abbildung 13 zeigt eine Reihe von CNT-Tinten und mittels CNTs gedruckte Filme.^[68a]

Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von CNTs ermöglichen Anwendungen in flexiblen und dehnbaren optoelektronischen Bauelementen.^[68c,69] Hu et al. synthetisierten CNT-TEs, die eine uniaxiale Streckung Dehnung um bis zu 700 % aushielten.^[70] Fukushima und Mitarbeiter produzierten transparente, leitfähige CNT-Filme auf PDMS-Substrat, die durch Belastung entlang einer Achse und folgender Entlastung dehnbar gemacht werden können. Der Prozess lieferte Filme, die Dehnungen von bis zu 150 % ver-

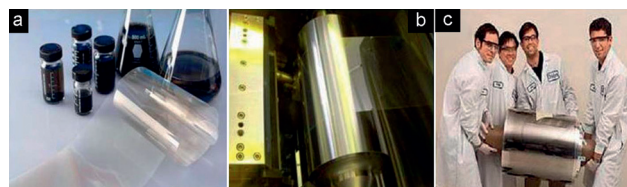


Abbildung 13. Fotografien von a) Fläschchen mit CNT-Tinten, b) eines leitfähigen, im Schlitzdüsenverfahren beschichteten CNT-Films und c) einer Rolle von gedruckter transparenter leitfähiger Folie aus CNTs auf PET.

trugen und im gedehnten Zustand eine hohe Leitfähigkeit von 2200 Scm^{-1} aufwiesen. Es handelt sich um die leitfähigsten dehnbaren CNT-Filme, die bis heute beschrieben wurden.^[68b,71] Transferierte CNT-Filme mit einer Dicke von 20 nm zeichneten sich durch eine hervorragende Leistungsfähigkeit bei einem Schichtwiderstand von $223 \Omega \text{sq}^{-1}$ sowie einer Transparenz von 90 % bei 550 nm aus. Vor allem aber wiesen die so hergestellten freistehenden CNT-Filme mit einer Dicke von 20 nm eine extrem hohe Zugbelastung von bis zu 850 MPa auf, was für praktische Anwendungen von TEs von großer Bedeutung ist.^[69d]

Außerdem wurden dehnbare OLEDs aufgebaut, die auf CNT-Netzwerken als TEs beruhen. Die effiziente Elektrolumineszenz (EL) der Bauelemente konnte bei 45 % Dehnung aufrechterhalten werden, was mit klassischen ITO-basierten Bauelementen nicht möglich ist.^[72] Das Bauelement mit der CNT-Elektrode hatte eine dem ITO vergleichbare Lebensdauer. Die Säureresistenz der CNT-Elektrode auf Poly(3,4-ethyldioxythiophen)polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) war im Langzeitbetrieb besser als die von ITO. Weitere Forschungen befassten sich mit der Anwendung transparenter, leitfähiger CNT-Netzwerke als TEs in flexiblen OLEDs.^[73] In umfassenden Studien, in denen diese Netzwerke mit dem üblicherweise verwendeten ITO verglichen wurden, zeigten die CNT-Netzwerke hervorragende optische und überlegene mechanische Eigenschaften. Bei der Anwendung in OLEDs zeigten CNT-Netzwerke beim Verbiegen langlebigere elektrische Eigenschaften. Die Bauelemente zeigten eine herausragende Lichtausbeute, ebenso wie eine den ITO-basierten Bauelementen vergleichbare Lebensdauer und konnten den Anforderung an Displays genügen.

Zur Leistungssteigerung von OLEDs wurde die Oberflächenpassivierung mit PEDOT zur Erzielung einer glatteren Oberfläche und das Dotieren mit SOCl_2 für einen niedrigeren Schichtwiderstand vorgeschlagen. Die optimierten Filme zeigten einen typischen Schichtwiderstand von $160 \Omega \text{sq}^{-1}$ bei einer Transparenz von 87 % und wurden erfolgreich zur Herstellung von PLEDs mit hoher Stabilität und langer Lebensdauer verwendet.^[74] Pei und Mitarbeiter berichteten über die vollständig in Lösung durchgeführte Herstellung von PLEDs durch Rotationsbeschichtung und Rollraketelverfahren. Das Bauelement, das mit hohen Durchsätzen hergestellt werden kann, zeichnete sich durch eine gute Flexibilität und einheitliche Lichtemission aus. Es war leistungsfähiger als konventionelle Bauelemente aus einer ITO-Anode mit verdampftem Al als Kathode.^[75]

Rowell et al. untersuchten die Verwendung von CNT-Filmen als Anoden in flexiblen OSCs mit Bulk-Heterokontakt (BHT-OSCs). Die CNT-Tinten wurden vakuumfiltriert und auf ein PET-Substrat übertragen. Die Filme wurden dann zur Minderung ihrer Rauigkeit mit PEDOT:PSS rotationsbeschichtet. Die Bauelemente erwiesen sich als deutlich flexibler als die klassisch verwendeten ITO-Elemente und zeigten einen PCE von 2.5%.^[76] Die einheitliche Dispersion der CNTs in der PEDOT:PSS-Matrix begünstigt die Elektronenleitung und kann die Umlagerung von PEDOT-Ketten zu einer ausgedehnten Konformation durch π - π -Wechselwirkungen fördern. Die CNT-Elektroden weisen eine hohe Leitfähigkeit von 3264.27 Scm^{-1} bei einer Transmission von über 85 % auf. Die zugehörigen OSCs zeigen einen PCE von 7.47 % und sind hochstabil. Durch Rolle-zu-Rolle-Produktion konnte eine großflächige flexible Elektrode mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden (Abbildung 14). Es ist zu erwarten, dass eine Kombination des flexiblen und leitfähigen CNT-Films mit dem skalierbaren Rolle-zu-Rolle-Verfahren die kommerzielle Produktion von großflächigen TEs ermöglicht, die in naher Zukunft ITO ersetzen könnten.^[77]

Transparente und flexible ZnO-Nanodraht-PDs mit dünnen CNT-Schichten als TEs wurden durch eine lösungsbasierte Methode hergestellt.^[78] Die CNT-Filme wurden durch Filtrationsmethoden erhalten und dann für das Wachstum der ZnO-NWs auf flexible Substrate übertragen. Der photoresponsive Strom der PDs hing von der Dichte der ZnO-NWs ab, und durch Anpassung der Dichte ließ sich der Photostrom um den Faktor 300 steigern. Die Abklingzeit lag für die hergestellten PDs bei nur 16 s. Diese Studie deutet auf die

Möglichkeit zur Herstellung kostengünstiger UV-spezifischer PDs durch lösungsbasierte Methoden hin. Faclo et al. demonstrierten durch Sprühbeschichtung erhaltene organische Photodioden auf PET-Substraten.^[79] CNT-TEs mit einem Schichtwiderstand von $160 \Omega \text{ sq}^{-1}$ bei einer Transmission von 84 % wurden mittels Sprühverfahren aus Tintenlösungen abgeschieden. Im Anschluss daran wurden eine PEDOT:PSS-Schicht und eine Mischung aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und Phenyl- C_{61} -buttersäuremethylester (PCBM) im Spritzdruckverfahren abgeschieden. Die optimierten Bauelemente erreichten eine Ausbeute von über 90 % bei einem Dunkelstrom von nur $10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ und einer externen Quantenausbeute von 65 % bei hoher Reproduzierbarkeit.

2.5. Hybridentinten

Die Leistungsfähigkeit einfacher, auf NC-Tinten basierter TEs genügt nicht den Standardanforderungen an kommerzielle Anwendungen. Beispielsweise sind die elektrischen Eigenschaften der TCO-NC-Filme für optoelektronische Bauelemente nicht optimal. Bei metallischen NW-Filmen limitiert die Rauheit der Oberfläche ihre praktische Anwendung. Obwohl kleinere CNT-Bündel eine relativ hohe Leitfähigkeit ermöglichen, können CNTs im Inneren des Bündels teilweise vom elektrischen Kontakt mit dem Gesamtnetzwerk abgeschirmt sein. Die größte Widerstandsquelle in einem makroskopischen Film ergibt sich aus den Grenzflächen zwischen den CNT-Bündeln. Neue Berichte schlagen die Verarbeitung von Hybridfilmen in Lösung^[80] als ein vielversprechendes Konzept für die Entwicklung transparenter Leitertechnologien vor.

Hybrid-CNT/Ag-Nanoverbundstrukturen kombinieren die hohe mechanische Flexibilität, elektrische Leistung und optische Transparenz von CNTs mit der hohen elektrischen Leitfähigkeit eines Ag-NW-Rückgrats. Die Verbundstoffe besitzen effiziente Elektronentransportwege mit einem NW-Rückgrat als Stromkollektor und einem lokalen CNT-Perkolationsnetzwerk.^[81]

Aus Graphen und metallischen NW-Netzwerken bestehende Filme^[82] sind unter mechanischer Belastung ebenfalls beeindruckend stabil. Die Entwicklung solcher Hochleistungshybridstrukturen bietet einen Weg zu robusten, skalierbaren und kostengünstigen Vorgehensweisen für praktische TEs. Aus Graphen und einem Netzwerk aus eindimensionalen metallischen NWs aufgebaute Hybrid-TEs zeigten einen niedrigen Schichtwiderstand ($33 \Omega \text{ sq}^{-1}$), hohe Transmission (94 %) und gute Stabilität gegenüber elektrischem Versagen und Oxidation sowie eine hervorragende Flexibilität (27 % Biegebelastung) und Dehnbarkeit (100 % Zugbelastung). Diese vielseitigen Funktionalitäten von Hybridstrukturen verweisen auf das große Anwendungspotenzial für TEs der nächsten Generation.^[83]

Zweidimensionale GO-Nanoblätter sind transparent, hydrophil und in hohem Maße in Wasser dispergierbar und damit ideal geeignet für die Verwendung als Deck- und Schutzschicht für auf metallischen Nanodrähten basierende TEs. Man kann davon ausgehen, dass solche ultradünnen

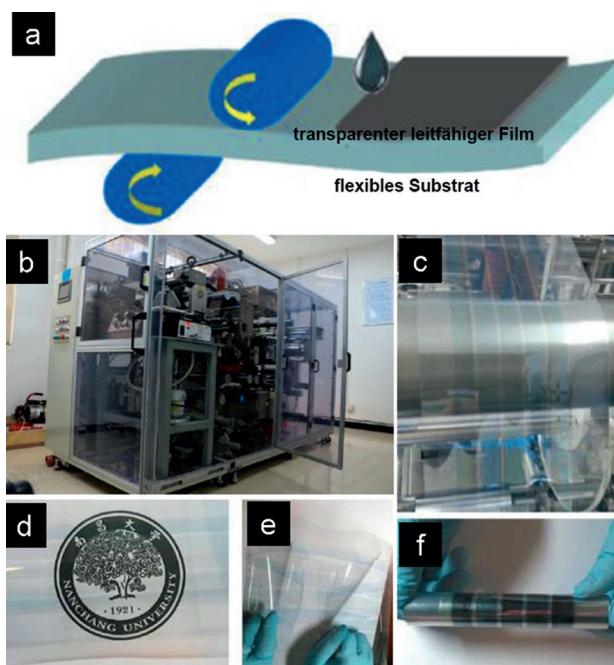


Abbildung 14. a) Schematische Darstellung und b) maschineller Aufbau des Rolle-zu-Rolle-Verfahrens. c–f) Fotografien der Tiefdruck-TEs mit herausragender Flexibilität und Transparenz und einem Schichtwiderstand von $17 \Omega \text{ sq}^{-1}$.

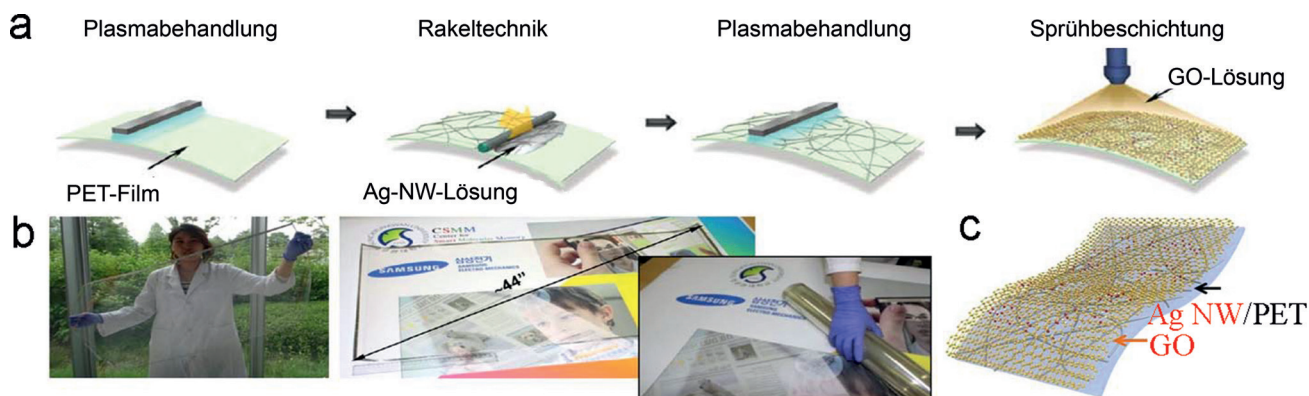


Abbildung 15. a) Prinzip der Herstellung eines GO/Ag-NW/PET-Films. b) Fotografie der flexiblen TE, hergestellt durch Sprühbeschichtung. c) Schematischer Aufbau des flexiblen GO/Ag-NW/PET-Films.

adhäsiven GO-Nanoblätter Ag-NWs fest binden und damit zu einem reduzierten Schichtwiderstand und einer einheitlichen Filmoberfläche führen können. Entsprechend großflächige, flexible und stark transparente Ag-NW/CO-TEs wurden hergestellt.^[84] Der Hybridfilm wurde in einem zweistufigen Verfahren bestehend aus Rollraket- oder Sprühbeschichtung einer Ag-NW-Tinte auf einem PET-Substrat und anschließende Sprühbeschichtung der GO-Tinte hergestellt (Abbildung 15). Die neuartigen TEs wiesen herausragende Eigenschaften auf, z.B. einen niedrigen Schichtwiderstand von $24.8 \Omega \text{sq}^{-1}$, eine hohe Langlebigkeit (über 10000 Zyklen bei einem Biegeradius von 2 mm), gute chemische und adhäsive Stabilität und hohe Transparenz von 92 % bei 550 nm.

Entscheidende Aspekte bei der Herstellung qualitativ hochwertiger NW-Elektroden sind die Aufrechterhaltung ihrer elektrischen Eigenschaften unter harschen chemischen und mechanischen Bedingungen und die Erzeugung einer möglichst glatten Oberfläche. Die Einführung einer Metalloxid-Pufferschicht zur Verbesserung der Stabilität und der Oberflächenglattheit der NW-Elektrode ist ein vielversprechendes Konzept.^[50b,85] Das Umhüllen von Ag-NWs mit leitfähigen ITO-NCs vermindert den Übergangswiderstand von Draht zu Draht und führt zu einer glatten Oberflächenmorphologie sowie zu einer hervorragenden mechanischen Adhäsion und Flexibilität unter Beibehaltung der hohen Transmission und des niedrigen Schichtwiderstands. Die Transmission von Hybrid-TEs bei 550 nm erreichte 90.5 %, während der Schichtwiderstand $44 \Omega \text{sq}^{-1}$ betrug. Verschiedene metallische NW-Netzwerke in NC-Matrizen können aufgrund ihrer überlegenen Leistungsfähigkeit und einfacher, kosteneffektiver und milder Verarbeitungsverfahren auf effektive Weise für eine große Auswahl an optoelektronischen Bauelementen als Hybrid-TEs dienen.^[86]

In einer weiteren Studie wurden TEs aus GO-modifizierten Ag-NW-Perkolationsnetzwerken hergestellt. Die einatomige Dicke, mechanische Flexibilität und starke Bindung zu den Ag-NWs ermöglicht den GO-Blättern ein „Verlöten“ der NW-Kontaktstellen, wodurch der Kontaktwiderstand zwischen den Nanodrähten auch ohne Wärmebehandlung oder die Anwendung hoher Drücke drastisch reduziert wird. Die aus Tinten verarbeiteten, GO-verlöteten Ag-NW-Netzwerke zeigten einen Schichtwiderstand von

$14 \Omega \text{sq}^{-1}$ mit einer Transmission von 88 % bei 550 nm und waren außerdem stabiler als konventionelle, wärmebehandelte Ag-NW-Netzwerke. Bei Biegungstests mit einem Biegeradius von 4 mm stieg der Schichtwiderstand nur um 2–3 % nach 12000 Biegezyklen. Verbund-TEs, die durch Einfüllen eines GO-verlöteten Ag-NW-Netzwerks in die Oberflächenschicht von Polymerfilmen hergestellt wurden, behielten bei 100 % linearer Streckung ihre elektrische Leitfähigkeit. Aus den streckbaren TEs wurden vollständig streckbare weiße PLEDs erzeugt, die 100 Streckzyklen mit 0 bis 40 % Streckung überstanden und einer linearen Streckung von bis zu 130 % ausgesetzt werden konnten.^[87]

Großflächige Graphenfilme wurden mittels Sprühbeschichtung einer Hybridtinte aus elektrochemisch exfoliertem Graphen und einer kommerziell erhältlichen PEDOT:PSS-Formulierung (Clevios PH1000) in DMF hergestellt. Die Dicke der leitfähigen Graphenfilme, mit einer Leitfähigkeit von etwa 1000Scm^{-1} und einer Transmission von 80 % bei 500 nm, kann mithilfe der Sprühbeschichtungsmethode auf 10 bis 20 nm maßgeschneidert werden. Ein ultradünnes PD-Bauelement, das auf einem P3HT:PCBM-Blend als photoaktive Schicht basiert, wurde unter Verwendung der so erhaltenen Hybrid-TEs hergestellt. Das Bauelement hatte eine Dicke von etwa $3 \mu\text{m}$, einschließlich des Substrats, und wies eine hervorragende Leistungsfähigkeit mit einem Nachweisvermögen von 1.33×10^{12} Jones bei 500 nm auf, was vergleichbar ist mit modernsten Si-basierten PDs.^[88]

3. Ausblick

ITO war jahrzehntelang das am häufigsten eingesetzte Material für TEs und wird diese Rolle wahrscheinlich auch in Zukunft weiterhin übernehmen. Allerdings erschweren der Kostenaufwand und geringe Nutzungsgrad der Targets, die harschen Bedingungen der Vakuumabscheidung und die intrinsische Zerbrechlichkeit von ITO dessen Anwendung in smarten optoelektronischen Bauelementen. Ein Ersatz der in TEs eingesetzten Metalloxide (hauptsächlich ITO) durch neuartige Nanokristalle könnte die Entwicklung optoelektronischer Bauelemente revolutionieren. Die Entwicklung kostengünstiger, flexibler, dehnbarer TEs ist für neuartige

Anwendungen zwingend erforderlich. Aus NC-Tinten angefertigte TEs offenbaren großes Potential für praktische Anwendungen in verschiedensten optoelektronischen Bauelementen. Die NC-Tinten sind kostengünstig, und es können einfache lösungsbasierte Druckverfahren zur Erzeugung großflächiger und strukturierter Filme eingesetzt werden.

Die für den Gebrauch als Tinten entwickelten NCs sind hauptsächlich TCOs, metallische NWs, CNTs und Graphen. Trotz der bemerkenswerten Fortschritte bei der Synthese und den Anwendungen von NCs steht eine Reihe weitere Entwicklungen an, bevor sie in konkreten Anwendungen in der Industrie eingesetzt werden können. So ist es zwingend erforderlich, geeignete Wege zur weiteren Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit von TCO-NCs für einen Einsatz in der Hochleistungselektronik zu erforschen. Für metallische NWs mit hoher Leitfähigkeit und mechanischer Flexibilität sind eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten vorstellbar. Mehrere Studie haben gezeigt, dass metallische Nanodrahtnetzwerke neue Technologien ermöglichen, wie flexible SCs, Heizapparate, Touchscreens und dehnbare elektronische Bauelemente. CNT- und Graphentinten sind bereits weit verbreitet in der Produktion von TEs für optoelektronische Bauelemente. Während die Dotierung, Trennung und Synthese von CNTs ein gutes technisches Niveau erreicht haben, gibt es bei der Geräteintegration noch erhebliche Herausforderungen. Graphenfilme befinden sich noch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium, und es ist noch offen, welche Leitfähigkeiten mithilfe eines unkomplizierten Herstellungsverfahrens erzielt werden können. Bezüglich der Oberflächenrauheit sollte Graphen bessere Ergebnisse liefern als CNTs. Die Kombination mehrerer Arten von NC-Tinten sollte zu hocheffizienten Hybrid-TEs mit besseren Eigenschaften führen.

In Anbetracht der bisherigen Fortschritte auf diesem Gebiet sind aus NC-Tinten angefertigte TEs vielversprechende Kandidaten für die nächste Generation druckbarer, flexibler Bauelemente für die Optoelektronik. Da die existierenden Synthesemethoden für NCs relativ gut ausgereift sind, sollten sich zukünftige Forschungen vor allem auch auf die Entwicklung neuartiger Prozesstechnologien konzentrieren. Die Vorteile von NC-Tinten sind ihr möglicher Einsatz in massentauglichen Herstellungsprozessen und die verhältnismäßig geringen Material- und Herstellungskosten. Eine der größten Herausforderungen verbleibt die Geräteintegration. Dieser Bereich befindet sich in einer sehr frühen Forschungs- und Entwicklungsstufe, bietet aber sehr vielversprechende Perspektiven und Anwendungsmöglichkeiten für smarte optoelektronische Bauelemente.

Danksagung

Diese Arbeit wurde vom National Basic Research Program of China (2014CB931700/2014CB931702), dem NSFC (61222403) und dem Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions (PAPD) finanziell unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9760–9774
Angew. Chem. **2015**, *127*, 9896–9910

- [1] a) J. Cui, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, P. Lee, N. R. Armstrong, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1476–1480; b) D. S. Hecht, L. Hu, G. Irvin, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1482–1513; c) P. D. C. King, T. D. Veal, *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 334214; d) D. S. Ginley, C. Bright, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 15–18.
- [2] a) H. Kim, J. S. Horwitz, S. B. Qadri, D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* **2002**, *420*, 107–111; b) J.-H. Kim, H. Lee, S. Choi, K. H. Bae, J. Y. Park, *Thin Solid Films* **2013**, *547*, 163–167.
- [3] a) H. Hong, H. Jung, S.-J. Hong, *Res. Chem. Intermed.* **2010**, *36*, 761–766; b) J. Musil, J. Vlček, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *112*, 162–169.
- [4] a) F. Xu, Y. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5117–5122; b) J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick, D. Temple, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3450–3452.
- [5] a) H. Wu, D. S. Kong, Z. C. Ruan, P. C. Hsu, S. Wang, Z. F. Yu, T. J. Carney, L. B. Hu, S. H. Fan, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 421–425; b) S. Brovelli, N. Chiodini, R. Lorenzi, A. Lauria, M. Romagnoli, A. Paleari, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 690; c) J. Song, S. A. Kulinich, J. Yan, Z. Li, J. He, C. Kan, H. Zeng, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5750–5755.
- [6] A. Kumar, C. Zhou, *ACS Nano* **2010**, *4*, 11–14.
- [7] D. Lee, D. Paeng, H. K. Park, C. P. Grigoropoulos, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9807–9814.
- [8] a) K.-W. Park, S.-B. Kang, J.-A. Jeong, S.-W. Choi, J. Kim, I.-K. You, Y. S. Yang, H.-K. Kim, *J. Phys. D* **2013**, *46*, 145301; b) J. Kim, S. I. Na, H. K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *98*, 424–432.
- [9] a) J.-A. Jeong, J. Lee, H. Kim, H.-K. Kim, S.-I. Na, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1840–1844; b) H. K. Kim, I. K. You, J. B. Koo, S. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *211*, 33–36.
- [10] a) J. A. Jeong, Y. J. Jeon, S. S. Kim, B. K. Kim, K. B. Chung, H. K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *122*, 241–250; b) H.-M. Lee, J.-A. Jeong, S.-W. Choi, J. Kim, H.-K. Kim, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, *73*, 531–535.
- [11] D. A. Alsaid, E. Rebrosova, M. Joyce, M. Rebros, M. Atashbar, B. Bazuin, *J. Disp. Technol.* **2012**, *8*, 391–396.
- [12] G. Bühler, D. Tholmann, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2224–2227.
- [13] R. Buonsanti, A. Llordes, S. Aloni, B. A. Helms, D. J. Milliron, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4706–4710.
- [14] J. Lee, S. Lee, G. Li, M. A. Petruska, D. C. Paine, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13410–13414.
- [15] B. T. Diroll, T. R. Gordon, E. A. Gaulding, D. R. Klein, T. Paik, H. J. Yun, E. D. Goodwin, D. Damodhar, C. R. Kagan, C. B. Murray, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4579–4588.
- [16] D. Ito, S. Yokoyama, T. Zaikova, K. Masuko, J. E. Hutchison, *ACS Nano* **2014**, *8*, 64–75.
- [17] X. Liu, M. T. Swihart, *Nanoscale* **2013**, *5*, 8029–8036.
- [18] J. Song, S. A. Kulinich, J. Li, Y. Liu, H. Zeng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 462–466; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 472–476.
- [19] E. Della Gaspera, A. S. R. Chesman, J. van Embden, J. J. Jasieniak, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9154–9163.
- [20] L. Luo, D. Bozyigit, V. Wood, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4901–4907.
- [21] E. Della Gaspera, M. Bersani, M. Cittadini, M. Guglielmi, D. Pagani, R. Noriega, S. Mehra, A. Salleo, A. Martucci, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3439–3448.
- [22] J. Lee, M. A. Petruska, S. Sun, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12017–12021.
- [23] a) Y. Cheng, S. Wang, R. Wang, J. Sun, L. Gao, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 5309–5316; b) B. Han, K. Pei, Y. Huang, X. Zhang, Q. Rong, Q. Lin, Y. Guo, T. Sun, C. Guo, D. Carnahan, M. Giersig, Y. Wang, J. Gao, Z. Ren, K. Kempa, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 873–877; c) M.-G. Kang, H. J. Park, S. H. Ahn, L. J. Guo, *Sol. Energy*

- Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1179–1184; d) Y. Yu, C. Yan, Z. Zheng, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5508–5516; e) P.-C. Hsu, D. Kong, S. Wang, H. Wang, A. J. Welch, H. Wu, Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10593–10596; f) J. Yeo, S. Hong, D. Lee, N. Hotz, M.-T. Lee, C. P. Grigoropoulos, S. H. Ko, *Plos One* **2012**, *7*, e42315.
- [24] a) J. Ge, H. B. Yao, X. Wang, Y. D. Ye, J. L. Wang, Z. Y. Wu, J. W. Liu, F. J. Fan, H. L. Gao, C. L. Zhang, S. H. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1654–1659; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1698–1703; b) H. Y. Jang, S.-K. Lee, S. H. Cho, J.-H. Ahn, S. Park, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3535–3538; c) A. Sánchez-Iglesias, B. Rivas-Murias, M. Grzelczak, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, F. Rivadulla, M. A. Correa-Duarte, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6066–6070; d) H. Wu, M. Menon, E. Gates, A. Balasubramanian, C. J. Bettinger, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 706–711.
- [25] a) T. Kim, A. Canlier, G. H. Kim, J. Choi, M. Park, S. M. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 788–794; b) L. Yang, T. Zhang, H. Zhou, S. C. Price, B. J. Wiley, W. You, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4075–4084; c) T. C. Hauger, S. M. I. Al-Rafia, J. M. Buriak, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12663–12671; d) A. R. Madaria, A. Kumar, C. Zhou, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 245201.
- [26] a) J.-W. Lim, D.-Y. Cho, K. Eun, S.-H. Choa, S.-I. Na, J. Kim, H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 69–76; b) D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, J.-P. Simonato, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 452001; c) H.-F. Cui, Y.-F. Zhang, C.-N. Li, *Opt. Eng.* **2014**, *53*, 077102–077102.
- [27] S. Nam, M. Song, D.-H. Kim, B. Cho, H. M. Lee, J.-D. Kwon, S.-G. Park, K.-S. Nam, Y. Jeong, S.-H. Kwon, Y. C. Park, S.-H. Jin, J.-W. Kang, S. Jo, C. S. Kim, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 4788.
- [28] a) A. R. Madaria, A. Kumar, F. N. Ishikawa, C. Zhou, *Nano Res.* **2010**, *3*, 564–573; b) P. Lee, J. Lee, H. Lee, J. Yeo, S. Hong, K. H. Nam, D. Lee, S. S. Lee, S. H. Ko, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3326–3332.
- [29] a) L. Hu, H. S. Kim, J.-Y. Lee, P. Peumans, Y. Cui, *ACS Nano* **2010**, *4*, 2955–2963; b) S. Kiruthika, R. Gupta, K. D. M. Rao, S. Chakraborty, N. Padmavathy, G. U. Kulkarni, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2089–2094.
- [30] a) Y. G. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 165–168; b) Y. G. Sun, Y. N. Xia, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 833–837; c) J. Lee, I. Lee, T.-S. Kim, J.-Y. Lee, *Small* **2013**, *9*, 2887–2894.
- [31] T. Akter, W. S. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 1855–1859.
- [32] H. Lee, K. Lee, J. T. Park, W. C. Kim, H. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3276–3283.
- [33] D. Angmo, M. Hosel, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 329–336.
- [34] a) L. Zhou, H.-Y. Xiang, S. Shen, Y.-Q. Li, J.-D. Chen, H.-J. Xie, I. A. Goldthorpe, L.-S. Chen, S.-T. Lee, J.-X. Tang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12796–12805; b) T. B. Song, Y. Chen, C. H. Chung, Y. Yang, B. Bob, H. S. Duan, G. Li, K. N. Tu, Y. Huang, Y. Yang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2804–2811.
- [35] a) B. Aksoy, S. Coskun, S. Kucukyildiz, H. E. Unalan, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 325202; b) J. Wang, C. Yan, W. Kang, P. S. Lee, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10734–10739.
- [36] S.-B. Kang, Y.-J. Noh, S.-I. Na, H.-K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *122*, 152–157.
- [37] M. Song, D. S. You, K. Lim, S. Park, S. Jung, C. S. Kim, D.-H. Kim, D.-G. Kim, J.-K. Kim, J. Park, Y.-C. Kang, J. Heo, S.-H. Jin, J. H. Park, J.-W. Kang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 4177–4184.
- [38] F. Guo, P. Kubis, N. Li, T. Przybilla, G. Matt, T. Stubhan, T. Ameri, B. Butz, E. Spiecker, K. Forberich, C. J. Brabec, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12632–12640.
- [39] a) L. Li, Z. Yu, W. Hu, C.-h. Chang, Q. Chen, Q. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5563–5567; b) M. Amjadi, A. Pichitpajongkit, S. Lee, S. Ryu, I. Park, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5154–5163; c) C. K. Gong, J. J. Liang, W. Hu, X. F. Niu, S. W. Ma, H. T. Hahn, Q. B. Pei, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4186–4191; d) J. Li, J. Liang, L. Li, F. Ren, W. Hu, J. Li, S. Qi, Q. Pei, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12874–12882; e) W. Hu, X. Niu, R. Zhao, Q. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 083303.
- [40] Z. B. Yu, Q. W. Zhang, L. Li, Q. Chen, X. F. Niu, J. Liu, Q. B. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 664–668.
- [41] W. Gaynor, S. Hofmann, M. G. Christoforo, C. Sachse, S. Mehra, A. Salleo, M. D. McGehee, M. C. Gather, B. Lüssem, L. Müller-Meskamp, P. Peumans, K. Leo, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4006–4013.
- [42] J. J. Liang, L. Li, X. F. Niu, Z. B. Yu, Q. B. Pei, *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 817–824.
- [43] C. Y. Yan, J. X. Wang, X. Wang, W. B. Kang, M. Q. Cui, C. Y. Foo, P. S. Lee, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 943–950.
- [44] J. Wang, C. Yan, M.-F. Lin, K. Tsukagoshi, P. S. Lee, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 596–600.
- [45] a) A. R. Rathmell, B. J. Wiley, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4798–4803; b) H. J. Yang, S. Y. He, H. Y. Tuan, *Langmuir* **2014**, *30*, 602–610; c) D. Q. Zhang, R. R. Wang, M. C. Wen, D. Weng, X. Cui, J. Sun, H. X. Li, Y. F. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14283–14286; d) Y. Tang, S. Gong, Y. Chen, L. W. Yap, W. L. Cheng, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5707–5714; e) I. E. Stewart, A. R. Rathmell, L. Yan, S. R. Ye, P. F. Flowers, W. You, B. J. Wiley, *Nanoscale* **2014**, *6*, 5980–5988; f) C. Sachse, N. Weiß, N. Gaponik, L. Müller-Meskamp, A. Eychmüller, K. Leo, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1300737.
- [46] Y. Chang, M. L. Lye, H. C. Zeng, *Langmuir* **2005**, *21*, 3746–3748.
- [47] A. R. Rathmell, S. M. Bergin, Y. L. Hua, Z. Y. Li, B. J. Wiley, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3558–3563.
- [48] a) S. J. Li, Y. Y. Chen, L. J. Huang, D. C. Pan, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4440–4444; b) C. Mayousse, C. Celle, A. Carella, J. P. Simonato, *Nano Res.* **2014**, *7*, 315–324; c) H. Z. Guo, N. Lin, Y. Z. Chen, Z. W. Wang, Q. S. Xie, T. C. Zheng, N. Gao, S. P. Li, J. Y. Kang, D. J. Cai, D. L. Peng, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2323.
- [49] W. L. Hu, R. R. Wang, Y. F. Lu, Q. B. Pei, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1298–1305.
- [50] a) A. R. Rathmell, N. Minh, M. Chi, B. J. Wiley, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3193–3199; b) Z. F. Chen, S. R. Ye, I. E. Stewart, B. J. Wiley, *ACS Nano* **2014**, *8*, 9673–9679; c) Y. Won, A. Kim, D. Lee, W. Yang, K. Woo, S. Jeong, J. Moon, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e105.
- [51] J. Z. Song, J. H. Li, J. Y. Xu, H. B. Zeng, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 6298–6305.
- [52] Y. Won, A. Kim, W. Yang, S. Jeong, J. Moon, *NPG Asia Mater.* **2014**, *6*, e132.
- [53] S. Han, S. Hong, J. Ham, J. Yeo, J. Lee, B. Kang, P. Lee, J. Kwon, S. S. Lee, M.-Y. Yang, S. H. Ko, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5808–5814.
- [54] H. G. Im, S. H. Jung, J. Jin, D. Lee, J. Lee, D. Lee, J. Y. Lee, I. D. Kim, B. S. Bae, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10973–10979.
- [55] a) T. H. Han, Y. Lee, M. R. Choi, S. H. Woo, S. H. Bae, B. H. Hong, J. H. Ahn, T. W. Lee, *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 105–110; b) J. K. Wassei, R. B. Kaner, *Mater. Today* **2010**, *13*, 52–59; c) N. O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5782–5825.
- [56] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, *Carbon* **2010**, *48*, 2127–2150.
- [57] a) X. L. Li, G. Y. Zhang, X. D. Bai, X. M. Sun, X. R. Wang, E. Wang, H. J. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538–542; b) E. B. Secor, P. L. Prabhumirashi, K. Puntambekar, M. L. Geier, M. C. Hersam, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1347–1351.
- [58] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1704–1708.
- [59] S. De, P. J. King, M. Lotya, A. O'Neill, E. M. Doherty, Y. Hernandez, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 458–464.
- [60] C.-M. Gee, C.-C. Tseng, F.-Y. Wu, H.-P. Chang, L.-J. Li, Y.-P. Hsieh, C.-T. Lin, J.-C. Chen, *Displays* **2013**, *34*, 315–319.
- [61] a) Q. Zheng, Z. Li, J. Yang, J.-K. Kim, *Prog. Mater. Sci.* **2014**, *64*, 200–247; b) K. Min, T. H. Han, J. Kim, J. Jung, C. Jung, S. M.

- Hong, C. M. Koo, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 383, 36–42; c) C.-L. Lee, C.-H. Chen, C.-W. Chen, *Chem. Eng. J.* **2013**, 230, 296–302.
- [62] a) G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 270–274; b) L. Huang, Y. Huang, J. Liang, X. Wan, Y. Chen, *Nano Res.* **2011**, 4, 675–684; c) H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, *ACS Nano* **2008**, 2, 463–470; d) J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 263302.
- [63] J. Wang, M. Liang, Y. Fang, T. Qiu, J. Zhang, L. Zhi, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2874–2878.
- [64] X. Wang, L. J. Zhi, K. Mullen, *Nano Lett.* **2008**, 8, 323–327.
- [65] J. B. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. N. Bao, Z. F. Liu, Y. S. Chen, P. Peumans, *ACS Nano* **2010**, 4, 43–48.
- [66] a) L. Cai, J. Li, P. Luan, H. Dong, D. Zhao, Q. Zhang, X. Zhang, M. Tu, Q. Zeng, W. Zhou, S. Xie, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 5238–5244; b) R. P. Tortorich, J.-W. Choi, *Nanomaterials* **2013**, 3, 453–468; c) S. Park, M. Vosguerichian, Z. Bao, *Nanoscale* **2013**, 5, 1727–1752.
- [67] a) H. Okimoto, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Shimotani, H. Kataura, Y. Iwasa, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3981–3986; b) O. S. Kwon, H. Kim, H. Ko, J. Lee, B. Lee, C. H. Jung, J. H. Choi, K. Shin, *Carbon* **2013**, 58, 116–127; c) C. Wang, D. Hwang, Z. B. Yu, K. Takei, J. Park, T. Chen, B. W. Ma, A. Javey, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 899–904; d) G. Schwartz, B. C. K. Tee, J. Mei, A. L. Appleton, D. H. Kim, H. Wang, Z. Bao, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1859.
- [68] a) D. S. Hecht, R. B. Kaner, *Mrs. Bull.* **2011**, 36, 749–755; b) T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, T. Someya, *Science* **2008**, 321, 1468–1472; c) T. Sekitani, H. Nakajima, H. Maeda, T. Fukushima, T. Aida, K. Hata, T. Someya, *Nat. Mater.* **2009**, 8, 494–499.
- [69] a) S. Park, H. Kim, M. Vosguerichian, S. Cheon, H. Kim, J. H. Koo, T. R. Kim, S. Lee, G. Schwartz, H. Chang, Z. A. Bao, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 7324–7332; b) S. Shian, R. M. Diebold, A. McNamara, D. R. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 061101; c) J. Li, L. Hu, L. Wang, Y. Zhou, G. Gruner, T. J. Marks, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2472–2477; d) Z. Shi, X. Chen, X. Wang, T. Zhang, J. Jin, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 4358–4363.
- [70] L. Hu, W. Yuan, P. Brochu, G. Gruner, Q. Pei, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 161108.
- [71] a) D. J. Lipomi, M. Vosguerichian, B. C.-K. Tee, S. L. Hellstrom, J. A. Lee, C. H. Fox, Z. N. Bao, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 788–792; b) Y. Zhu, F. Xu, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1073–1077; c) T. Yamada, Y. Hayamizu, Y. Yamamoto, Y. Yomogida, A. Izadi-Najafabadi, D. N. Futaba, K. Hata, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 296–301.
- [72] Z. B. Yu, X. F. Niu, Z. T. Liu, Q. B. Pei, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3989–3994.
- [73] L. Hu, J. Li, J. Liu, G. Grüner, T. Marks, *Nanotechnology* **2010**, 21, 155202.
- [74] D. H. Zhang, K. Ryu, X. L. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, C. W. Zhou, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1880–1886.
- [75] J. Liang, L. Li, X. Niu, Z. Yu, Q. Pei, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16632–16639.
- [76] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 233506.
- [77] X. Hu, L. Chen, Y. Zhang, Q. Hu, J. Yang, Y. Chen, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6293–6302.
- [78] E. S. Ates, S. Kucukyildiz, H. E. Unalan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 5142–5146.
- [79] A. Falco, L. Cina, G. Scarpa, P. Lugli, A. Abdellah, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 10593–10601.
- [80] a) V. C. Tung, L.-M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang, *Nano Lett.* **2009**, 9, 1949–1955; b) S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2007**, 7, 1888–1892; c) J. S. Woo, J. T. Han, S. Jung, J. I. Jang, H. Y. Kim, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, K.-J. Baeg, G.-W. Lee, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 4804; d) S. Tuukkanen, M. Hoikkanen, M. Poikelispää, M. Honkanen, T. Vuorinen, M. Kakkonen, J. Vuorinen, D. Lupo, *Synth. Met.* **2014**, 191, 28–35; e) H. Chang, G. Wang, A. Yang, X. Tao, X. Liu, Y. Shen, Z. Zheng, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 2893–2902; f) D. Y. Choi, H. W. Kang, H. J. Sung, S. S. Kim, *Nanoscale* **2013**, 5, 977–983.
- [81] P. Lee, J. Ham, J. Lee, S. Hong, S. Han, Y. D. Suh, S. E. Lee, J. Yeo, S. S. Lee, D. Lee, S. H. Ko, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 5671–5678.
- [82] R. Chen, S. R. Das, C. Jeong, M. R. Khan, D. B. Janes, M. A. Alam, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 5150–5158.
- [83] M.-S. Lee, K. Lee, S.-Y. Kim, H. Lee, J. Park, K.-H. Choi, H.-K. Kim, D.-G. Kim, D.-Y. Lee, S. Nam, J.-U. Park, *Nano Lett.* **2013**, 13, 2814–2821.
- [84] I. K. Moon, J. I. Kim, H. Lee, K. Hur, W. C. Kim, H. Lee, *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1112.
- [85] H. J. Lee, J. H. Hwang, K. B. Choi, S.-G. Jung, K. N. Kim, Y. S. Shim, C. H. Park, Y. W. Park, B.-K. Ju, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 10397–10403.
- [86] C. H. Chung, T. B. Song, B. Bob, R. Zhu, Y. Yang, *Nano Res.* **2012**, 5, 805–814.
- [87] J. Liang, L. Li, K. Tong, Z. Ren, W. Hu, X. Niu, Y. Chen, Q. Pei, *ACS Nano* **2014**, 8, 1590–1600.
- [88] Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 669–675.

Eingegangen am 9. Februar 2015

Online veröffentlicht am 16. Juli 2015

Übersetzt von Dr. Farina Schill, Göttingen