ABSTRACT

In dieser Arbeit wurden verschiedene wissenschaftliche Probleme im Zusammenhang mit der Hochdruck-Hochtemperatur (HP-HT)-Synthese neuer Materialien unter Verwendung von Fullerit als Vorstufe beleuchtet: erstens der Mechanismus der Umwandlung eines C60-Kristalls in eine Nanocluster-Graphenphase (NGP) bei einem Druck von 8 GPa und zweitens die Wirkung der vor der HP-HT-Synthese mittels Kugelmahlen in den C60-Kristallen ausgelösten Unordnung auf die Struktur und die Eigenschaften der NGP. In einer separaten Versuchsreihe widmeten wir uns auf der Suche nach einem neuen Typ ungeordneter kohlenstoffbasierter Materialien der Kompression der C60-Vorstufe bei einem bislang nicht untersuchten Druck von 25 GPa und erhöhten Temperaturen.

Im ersten Teil unserer Arbeit zeigen wir anhand von Raman-Spektroskopie, HRSTEM-EELS und Eindruckhärte, dass die Umwandlung der polymerisierten Form von C60 in die NGP unter Anwendung von Druck einen Prozess darstellt. Die Nanocluster-Graphenphase weist eine Nahordnung sowie eine bevorzugte Ausrichtung der in einer hochgradig ungeordneten Kohlenstoffmatrix angeordneten Graphen-Nanocluster auf. Bei unseren Untersuchungen beobachteten wir, dass sich der Mechanismus der Umwandlung von C60 in NGP im Gegensatz zum Pseudo-Martensit-Mechanismus als Nukleations- und Wachstumsgeschehen interpretieren lässt. Änderungen bei der Raman-Intensität des Ag(2)-C60-Modus, die bei polierten, unvollständig umgewandelten Kohlenstoffpartikeln auftraten, belegen verschiedene Umwandlungsschritte. Zudem wird durch das Polieren die Verteilung der Scherbänder, die aus der plastischen Verformung des C60-Monomers resultieren und der Richtung der <110>-Gleitebenen im FCC-System folgen, deutlich.

Die HRSTEM-Analyse belegt das Vorliegen einer Unordnung als Zwischenstadium zwischen dem ursprünglichen C60 und den Nanographen-Einheiten. Anhand von EELS-Spektren zeigen wir, dass C60-Moleküle in diesem Stadium als Monomere vorliegen und es sich bei der Zwischenphase um eine ungeordnete sp2–sp3-Phase handelt, in der der sp2-Anteil um bis zu 20 % geringer ist als im Graphen-Nanocluster. Diese Resultate legen nahe, dass sich die Polymerstruktur nach dem Kollaps unter Bildung einer ungeordneten (sp2–sp3)-Kohlenstoffphase, die einen bestimmten Anteil an restlichen C60-Molekülen enthält, auflöst. In dieser ungeordneten Zwischenphase setzen sich Nukleation und Wachstum der Graphen-Nanocluster fort. Daher ist in Bezug auf die Entstehung der NGP-Phase aus C60 unter HP-HT-Behandlung von einem Nukleations- und Wachstumsmechanismus auszugehen.

Mit Blick auf das zweite Problem wurden mit Hilfe des HP-HT-Verfahrens aus kugelgemahlenem C60 hochgradig ungeordnete Systeme erzeugt. Dies verdeutlicht, dass es sich dabei um eine vielversprechende Technik zur Erzeugung von harten (Härte > 30 GPa), ungeordneten Kohlstoffen bei relativ niedrigem Druck (bis zu 8 GPa) handelt.

Die Nanoarchitektur der NGP und der ungeordneten Systeme wurde unter Anwendung von Multi-Wellenlängen-Raman-Spektroskopie, HRSTEM und Methoden zur Messung der Eindruckhärte untersucht. Die Ergebnisse der mathematischen Analyse der Raman-Daten wurden in Anlehnung an den dreistufigen Prozess der Amorphisierung von Graphit zu tetraedrischem amorphem Kohlenstoff umfassend untersucht. Das Raman-Modell umfasst G- und D-Banden sowie Daten aus semiempirischen Modellen mit Peak-Position, FWHM und Intensitätsverhältnis. Gemäß einem von unserer Arbeitsgruppe vorgeschlagenen neuen Ansatz handelt es sich bei den Kohlenstoff-Pentagonen (F-Bande) und Kohlenstoff-Heptagonen um Defekte in den Graphen-Clustern, die schlussendlich auch in der ungeordneten Kohlenstoffmatrix zu finden sind. Mit dem Modell der Peak-Dekonvolution unter Berücksichtigung der G-, D-, F- und Heptagon-Banden lassen sich die Merkmale der Raman-Spektren empirisch mit der Härte korrelieren. Dieses Modell auf der Grundlage der G-, D-, F, Heptagon- und von sp3-Kohlenstoff abgeleiteten Banden ermöglichte eine empirische Korrelation, mit deren Hilfe eine semiquantitative Schätzung/Prognose der Härte eines beliebigen ungeordneten, auf sp2-Kohlenstoff basierenden Systems auf der Grundlage seiner spektroskopischen (Raman) Daten erfolgen kann.

Schließlich entstanden bei Versuchen an mit einem bislang nicht untersuchten Druck von 25 GPa komprimiertem C60 bei Temperaturen unter 600 °C superharte 3D-C60-Polymere. Mit steigender Temperatur nahm sp3-Kohlenstoff in den ungeordneten Strukturen allmählich eine vorherrschende Stellung ein. Bei den synthetisierten Materialien handelt es sich um Halbleiter mit ultrahoher Härte, die im Einzelfall die eines einkristallinen Diamanten übersteigt. Die UV-Raman-Spektroskopie zeigte eine hohe Intensität der T-Bande sowie eine G-Banden-Position, die in der Regel bei Dünnschichten auf der Basis von tetraedrischem amorphem Kohlenstoff (ta-C) beobachtet werden. Die Phase enthält einen Restanteil an sp2-Kohlenstoffen, hauptsächlich lineare Ketten und kondensierte aromatische Ringe.

Zusammenfassend belegen die Ergebnisse, dass sich durch Anwendung von C60 als Vorstufe und Anpassung seiner Mikrostruktur eine ganze Klasse neuartiger Materialien mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften – superelastisch-harte und ultraharte halbleitende Kohlenstoffe – für anspruchsvolle technologische Anwendungsbereiche bei HP-HT-Behandlung erzeugen lässt.