ABSTRACT

In dit werk werden diverse wetenschappelijke problemen onderzocht, gerelateerd aan de synthese tussen hoge druk-hoge temperatuur (HP–HT) van nieuwe materialen waarbij fullereen als precursor werd gebruikt: ten eerste het mechanisme van de transformatie van C60-kristal in een grafeenfase met geclusterde nanodeeltjes (nano-clustered graphene phase - NGP) bij een druk van 8 GPa; en ten tweede door vóór de HP-HT-synthese door de kogelmolen toe te passen op de structuur en eigenschappen van de NGP voor chaos in de C60-kristallen te zorgen. Een aantal individuele experimenten werd gewijd aan compressie van C60-precursor bij nog niet onderzochte voordruk van 25 GPa en verhoogde temperaturen op zoek naar nieuwe soorten ongeordende materialen op basis van koolstof.

In het eerste onderzoek tonen ramanspectroscopie, HRSTEM-EELS en hardheidsmeting aan dat, onder druk, C60 een transformatiepad vertoont van gepolymeriseerd C60 naar NGP. Deze fase vertoont een korteafstandsvolgorde en voorkeursrichting van geclusterde nanodeeltjes van grafeen verzameld in een zeer ongeordende koolstofmatrix. Tijdens onze onderzoeken nemen wij waar dat het mechanisme van C60-transformatie in NGP gezien kan worden als een mechanisme van nucleatie en groei in tegenstelling tot het pseudo-martensitische mechanisme. Veranderingen in ramanintensiteit van de Ag(2) C60-toestand gevolgd in gepolijste, onvolledig getransformeerde koolstofdeeltjes laten verschillende transformatiestappen zien. Bovendien brengt het polijsten de verdeling van afschuivingsbanden aan het licht die het gevolg zijn van plastische vervorming van de C60-monomeer en in het FCC-systeem de richting volgen van de <110> glijvlakken.

HRSTEM-onderzoek toont de aanwezigheid van chaos aan als tussenfase tussen bovenliggend element C60 en de nanografeen-eenheden. EELS-spectra wijzen uit dat C60-moleculen in een dergelijke toestand als monomeren aanwezig zijn, en de tussenfase een sp2–sp3 ongeordende fase is, waarin de sp2-fractie tot 20% lager is dan die van grafene nanoclusters. De bevindingen lijken erop te wijzen dat na het instorten de polymeerstructuur wordt opgedeeld met als resultaat de vorming van een ongeordende (sp2–sp3) koolstoffase met een deel van de resterende C60-moleculen. De grafene nanoclusters vormen verder kernen en groeien in de ongeordende tussenfase. Er wordt dus een kernvormings- en groeimechanisme voorgesteld voor de vorming van de NGP-fase van C60 na HP-HT-actie.

Voor het tweede probleem werden via HP-HT zeer ongeordende systemen verkregen uit door de kogelmolen gemengd C60, waarbij een veelbelovende techniek werd aangetoond om harde (hardheid > 30 GPa), ongeordende koolstoffen te genereren bij relatief lage druk (tot 8 GPa).

De nano-architectuur van NGP en ongeordende systemen werd onderzocht met behulp van ramanspectroscopie bij meerdere golflengten, HRSTEM en insnijdingstechnieken. De ramandataverwerking werd zorgvuldig onderzocht na het uit 3 fasen bestaande amorfiseringstraject van amorfe koolstof. Het ramanmodel bestaat uit G- en D-banden en data van semi-empirische modellen inclusief piekpositie, FWHM en intensiteitsverhouding. Een nieuwe benadering voorgesteld door het onderzoeksteam gaat uit van de aanwezigheid van koolstofvijfhoeken (F-band) en koolstofzevenhoeken als defecten in de grafeenclusters en de eventuele aanwezigheid in de ongeordende koolstofmatrix. Een piekverscherping waarbij rekening wordt gehouden met de G-, D-, F- en zevenhoekbanden is het model waarmee een empirische correlatie tussen de ramanspectrakenmerken en hardheid kan worden gevormd. Door gebruik te maken van het piekverscherpingsmodel gebaseerd op G-, D-, F-, zevenhoek- en van sp3-koolstof afgeleide banden kunnen we een empirische correlatie genereren die gebruikt kan worden voor een semi-kwantitatieve schatting/voorspelling van hardheid van een willekeurig ongeordend op sp2-koolstofgebaseerd systeem gebaseerd op hun spectroscopische (raman-) data.

Tenslotte produceren experimenten op gecomprimeerde C60 bij 25 GPa, eerder nog niet onderzochte druk, zeer harde 3D-C60-polymeren bij T onder 600 oC temperaturen. Naarmate de temperaturen stijgen, begint de sp3-koolstof de ongeordende structuren te domineren. De gesynthetiseerde structuren zijn halfgeleiders die over een ultrahoge hardheid beschikken die in een specifiek geval dat van een enkele kristallijne diamant overstijgen. Uv-ramanspectroscopie vertoont een hoge intensiteit van T-band en een G-bandpositie die doorgaans in tetrahedrale amorfe koolstof (ta-C)-gebaseerde dunne folies wordt aangetroffen. De fase heeft een restfractie van sp2-koolstoffen, vooral lineaire ketens en gefuseerde aromatische ringen.

Kort samengevat laten de resultaten een hele categorie nieuwe materialen zien met uitstekende fysische eigenschappen - zeer elastisch-harde en ultraharde halfgeleidende koolstoffen kunnen geproduceerd worden voor veeleisende technologische toepassingen bij HP-HT door het gebruik van C60 als precursor en het afstemmen van zijn microstructuur.