

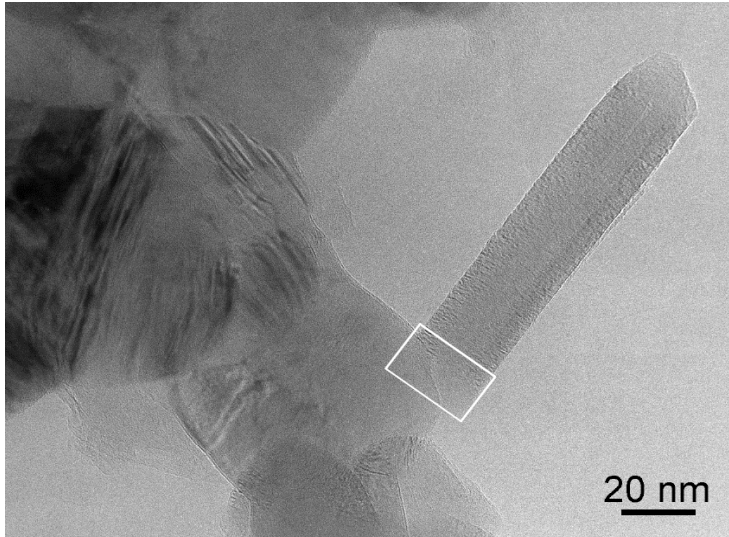
Kapitel 7 Herstellung von SiC-Nanostrukturen

Aufgrund seiner außerordentlichen mechanischen und chemischen Beständigkeit ist SiC ein weit verbreiteter Werkstoff zur Verstärkung in CMCs (Ceramic Matrix Composites) und einigen MMCs (Metal Matrix Composites) [PAR93]. Es wurde untersucht, inwiefern sich CNTs als Template zur Herstellung von SiC-Whiskern durch Tempern eines CNT/SiO_x-Verbundgels (vergleiche Abschnitt 6.1.1) eignen. Desweiteren wurde die für die CNT-Herstellung bekannte Lichtbogensynthese in der Art modifiziert, daß erstmals SiC-Nanowhisker mit dieser Methode produziert werden konnten.

7.1 Temperung des SiO_x/CNT-Verbundgels

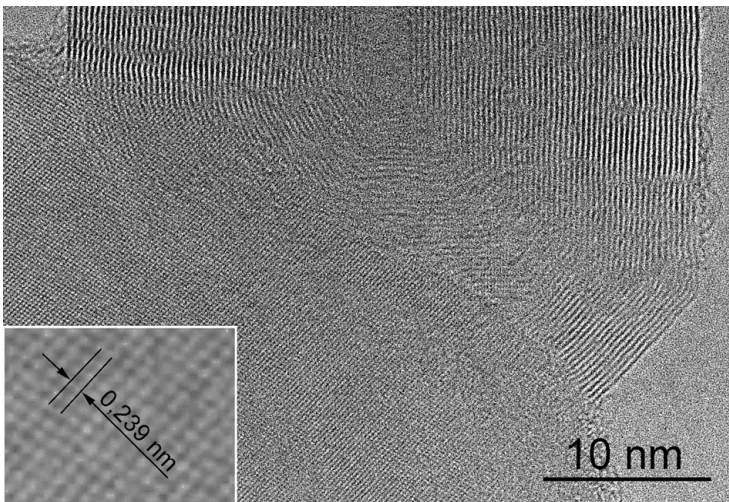
Ein Zwischenprodukt zur Herstellung des Volumenverbundes ist ein Verbundgel, bestehend aus SiO_x mit fein darin verteilten CNTs (Abschnitt 6.1.1). Die Einbindung der CNTs in die Silicamatrix sollte ermöglichen, durch Anwendung der karbothermischen Reduktion (vergleiche Abschnitt 3.4.1) die CNTs in situ in SiC-Whisker umzuwandeln. Zu diesem Zweck wurde das Verbundgel in einem Graphitofen (Fa. Leybold) unter Vakuum für 2 h auf 1550 °C geheizt. Diese Temperatur ist für die karbothermische Reduktion zur Bildung von SiC optimal [POC62]. Die Aufheiz- und die Abkühlrate betrug 10 K/min. Nach dieser Behandlung entstand ein grünlich schwarzes Pulver, welches zur TEM-Charakterisierung gemörsert, in Chloroform dispergiert und auf TEM-Probenträger aufgebracht wurde.

Das entstandene Material besteht hauptsächlich aus Kristalliten in Mikrometergröße, vereinzelt CNTs und stark ungeordnetem graphitischem Material. Bild 7.1a zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme mit mehreren großen Kristallen, polyhedralen Kohlenstoffpartikeln und einem CNT, dessen Endkappe mit einem Kristall verbunden ist.

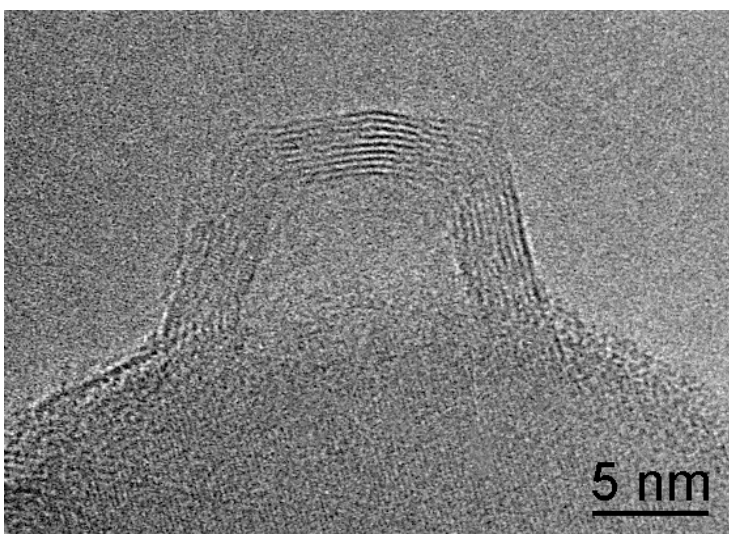


(a)

Bild 7.1: Bei 1550 °C getempertes SiO_x/CNT-Verbundgel. a) CTEM-Aufnahme zeigt Kristallite, polyhedrale C-Partikel und ein an einen Kristallit „angewachsenes“ CNT. b) HRTEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen CNT und Kristallit. c) Kappe eines CNT an der Oberfläche eines Kristallits.

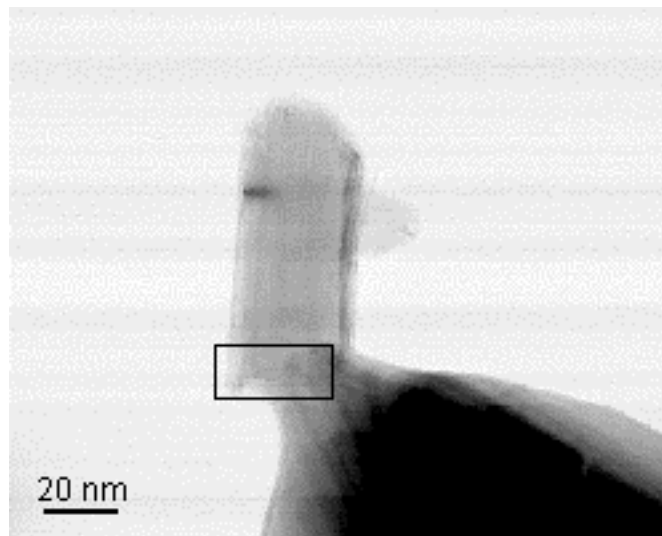


(b)

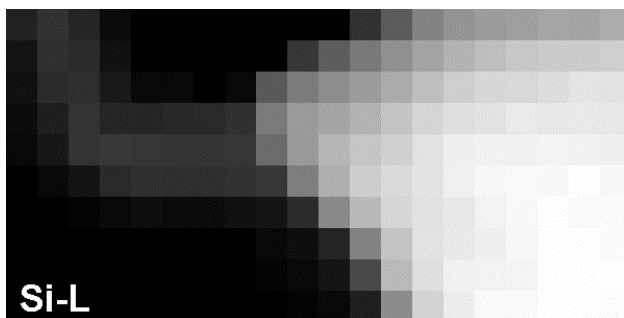


(c)

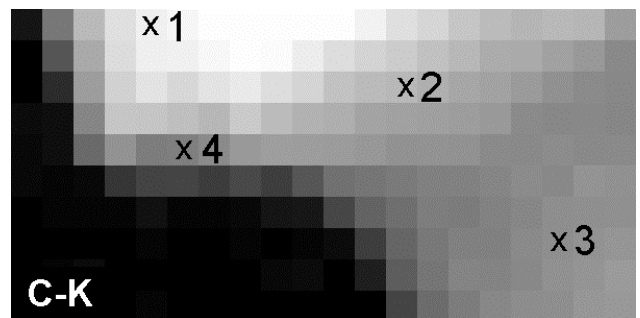
Bild 7.2a zeigt eine STEM-Hellfeldaufnahme eines einseitig geschlossenen CNTs, dessen offenes Ende mit einem Kristalliten verbunden ist. Für den markierten Rahmen wurde eine EELS-Analyse mit 10x20 Meßpunkten durchgeführt. Die hierbei gemessenen Intensitäten der C-Kante und der Si-L Kante sind in Bild 7.2b und c als C- und Si-Elementverteilungsbilder dargestellt. Es zeigt sich, daß der Kristallit sowohl Kohlenstoff als auch Silizium enthält und der Bereich des CNTs erwartungsgemäß aus Kohlenstoff besteht, wobei am Rande des CNTs auch eine Si-Intensität deutlich ist.



(a)



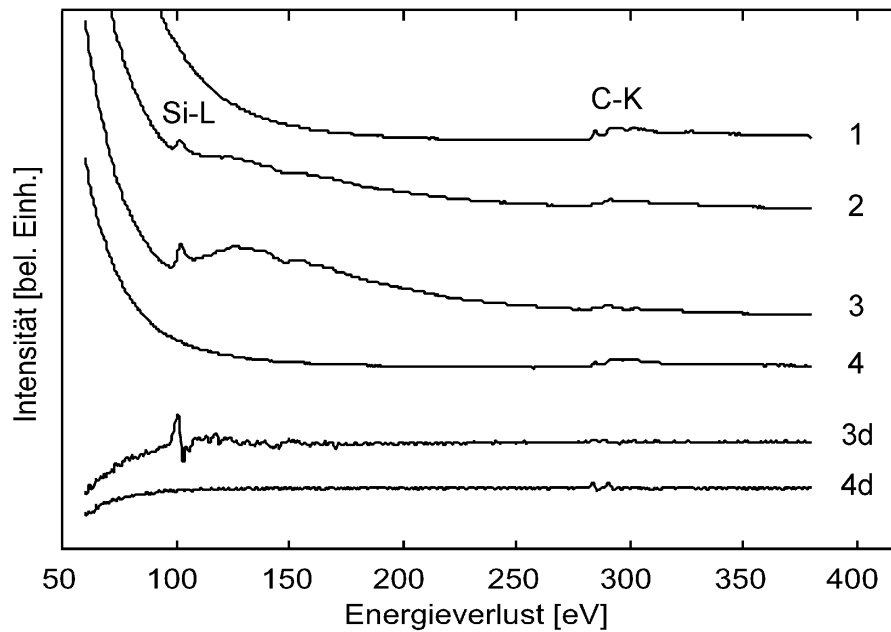
(b)



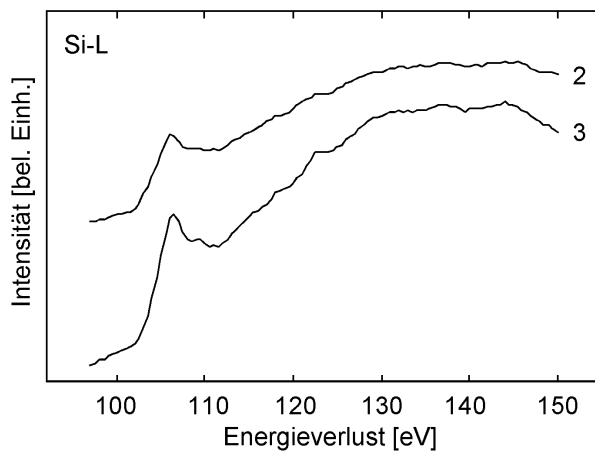
(c)

Bild 7.2: EELS-Analyse eines Kontaktes zwischen CNT und Kristallit. a) Hellfeld-Übersichtsaufnahme eines CNT, das in einen Kristalliten übergeht. Der Rahmen markiert den analysierten Probenbereich. b) Kohlenstoffverteilung für in (a) markierten Bereich. c) Siliziumverteilung für in (a) markierten Bereich. Die EEL-Spektren der Meßpunkte 1 bis 4 sind im Bild 7.3 dargestellt.

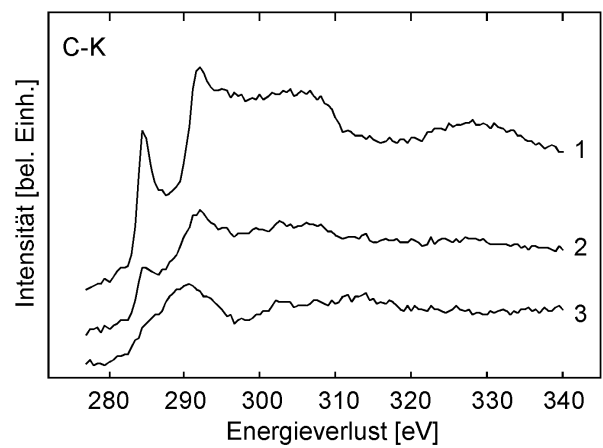
Für die im C-Verteilungsbild markierten Meßpunkte (1): im CNT, (2): im Grenzbe-
 reich zwischen CNT und Kristallit, (3): im Kristallit sowie (3): am unteren Rand des
 CNTs sind die jeweiligen EEL-Spektren in Bild 7.3a zu sehen. Die für die jeweilige
 Region gemessenen Si-L und C-K Kanten sind deutlich erkennbar.



(a)



(b)



(c)

*Bild 7.3: a) EEL Spektren der Meßpunkte 1 bis 4 aus Bild 7.2c. Spek-
 tren 3d und 4d zeigen die ersten Ableitung der Spektren 3 und 4 b)
 ELNES der Si-L Kanten für Meßpunkte 2 und 3 aus a). c) ELNES der
 C-K Kanten für Meßpunkte 1, 2 und 3 aus (a).*

Das Spektrum am Meßpunkt 4 zeigt jedoch im Gegensatz zum Si-Elementverteilungsbild keine Si-L Kante. Zur Überprüfung sind in Bild 7.3a zusätzlich die ersten Ableitungen 3d und 4d der Spektren 3 und 4 im Vergleich dargestellt. Auch in der erster Ableitung von Spektrum 4 ist kein Hinweis auf eine Si-L Kante erkennbar. Die scheinbare Si-Intensität in Bild 7.2b ist daher auf eine fehlerhafte Untergrundapproximation bei Ermittlung der Si-Intensität zurückzuführen.

Bild 7.3b und c zeigen die ELNES der C-K bzw. der Si-L Kanten für die entsprechenden Meßpunkte. Die Si-L Kante hat eine Ionisierungsenergie von 102 eV sowie eine für SiC typische ELNES (vergleiche SiC-Referenz in Bild 7.7b). Die Messungen im Grenzbereich zwischen CNT und SiC ergaben im Vergleich zu denen im Kristall eine niedrigere Kantenintensität. Hinsichtlich der Si-L Kantenform können jedoch keine Unterschiede festgestellt werden. Im Gegensatz dazu weist die C-K Kante für alle drei Meßpunkte eine deutlich abweichende ELNES auf. Die ELNES von Kante 1 ist die eines CNTs mit einem ausgeprägten π^* -Maximum bei 284,5 eV und einem σ^* -Maximum bei 292 eV Energieverlust [AJA92]. Der π^* -Maximum wird in Spektrum 2 deutlich kleiner und ist in Kante 3 kaum noch vorhanden. Die C-K Kantenform von Spektrum 3 mit einem ausgeprägten σ^* -Maximum entspricht der des SiC [IMH95], was die für SiC typische Si-L Kantenform bestätigt.

Es kann zusammenfassend festgestellt werden, daß das Tempern der Verbundgelproben bei 1550 °C in SiC-Kristallite von Mikrometergröße resultiert, nicht jedoch in SiC-Nanowhiskern. Eine Bindung von CNTs an entstandene SiC-Kristalle konnte beobachtet werden.

7.2 Herstellung von SiC-Nanowhiskern im Lichtbogen

Die Verdampfung von gefüllten Kohlenstoffanoden im Lichtbogen wurde bereits von Saito und Mitarbeitern sowie von Seraphin und Mitarbeitern [SAI95, SER96] zur Herstellung von mit Metallen und Metallkarbiden gefüllten, polyhedralen Kohlenstoffpartikeln untersucht. Anstelle von Nanopartikeln sollten aber im vorliegenden Fall Nanowhiskern auf der Basis von Silicium bzw. Siliciumkarbid hergestellt werden.

7.2.1 Synthese der SiC-Nanowhisker

Zur Herstellung von SiC-Nanowhiskern wurden die als Anode dienenden Graphit-elektroden im Lichtbogen mit einer Mischung aus Si-Pulver und Graphitpulver im Verhältnis 1:1 gefüllt. Bild 7.4a zeigt schematisch einen Querschnitt durch die mit einem Loch versehene und daraufhin gefüllte Elektrode. Diese wurde unter denselben Bedingungen wie die zur Herstellung von CNTs verdampft (siehe Abschnitt 5.1).

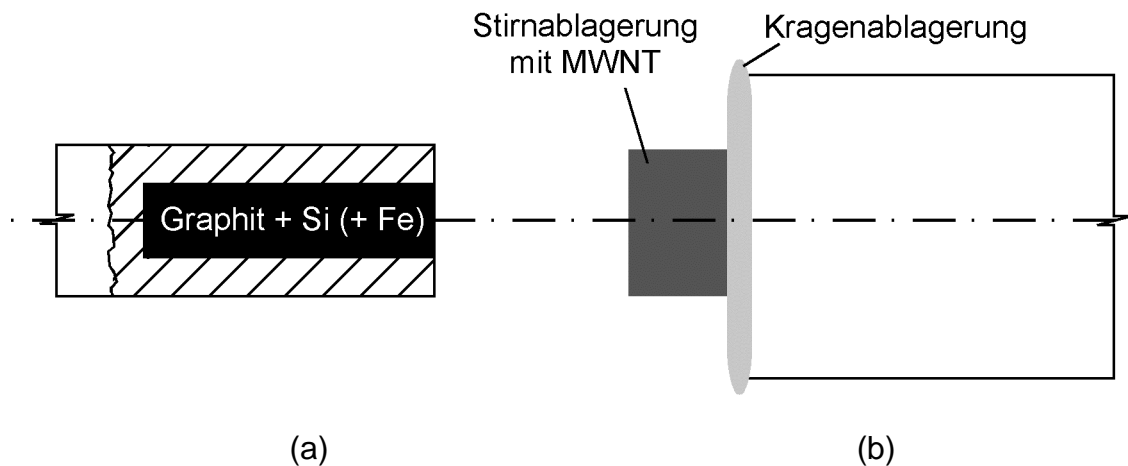


Bild 7.4: Lichtbogenprozeß zur Herstellung von SiC-Nanowhiskern. a) Füllung der Anode. b) Probenentnahme von der Kathode.

Auf der Kathode entstandenes Material wurde zur TEM-Charakterisierung von der Stirnseite der Kathode und vom Kathodenrand (Kragenablagerung, Bild 7.4 b) entnommen. In einem zweiten Experiment wurde der Anodenfüllung 0,3 Masse% Eisenpulver hinzugefügt und der eben beschriebene Prozeß wiederholt. Proben wurden der Kragenablagerung und der Stirnablagerung der Kathode entnommen, in Chloroform unter Ultraschallbehandlung dispergiert und zur TEM-Untersuchung auf ein Cu-Netzchen mit Kohlelochfilm getropft.

7.2.2 Charakterisierung der SiC-Nanowhisker:

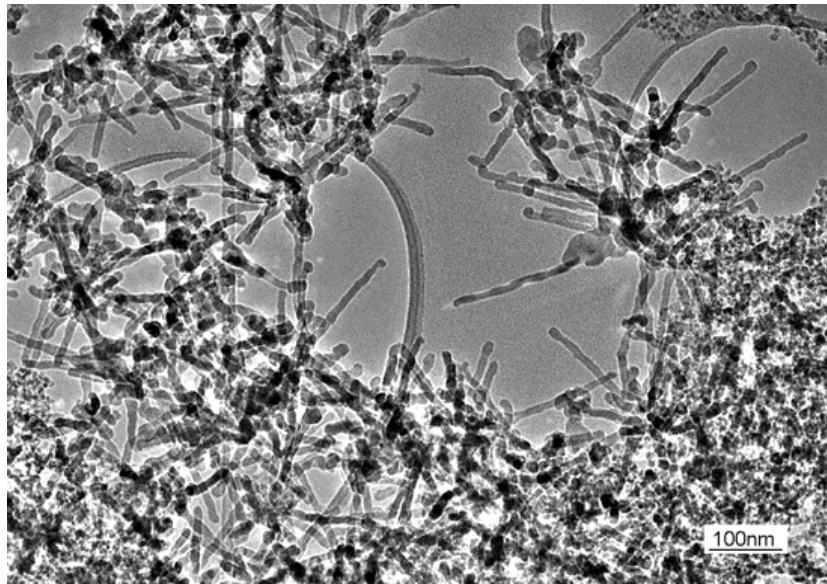
Die hergestellten Strukturen wurden mittels CTEM, HRTEM und EEL-Spektroskopie charakterisiert. Tabelle 7.1 gibt eine Übersicht der TEM-Ergebnisse für die Proben von der Stirnfläche der Kathode bzw. der Kragenablagerung.

Tabelle 7.1: Bestandteile der Kathodenablagerung nach Lichtbogenexperimenten mit Si/(Fe) - gefüllten Graphitanoden

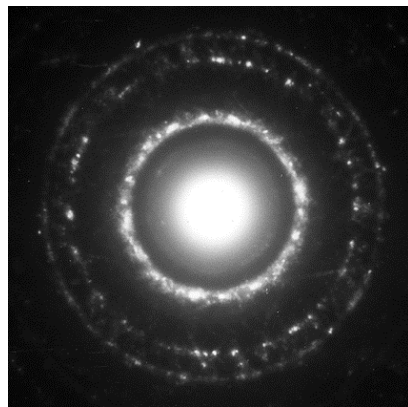
	C/Si-Füllung	C/Si/Fe-Füllung
Stirnablagerung	CNTs, polyhedrale Partikel	CNTs, polyhedrale Partikel
Kragenab- lagerung	Nanokristallite, polyhedrale Partikel	Nanostäbchen, Nanokristallite

Für die Stirnflächenablagerung unterscheiden sich die Morphologien mit oder ohne Fe-Dotierung nicht voneinander; in beiden Fällen entstehen CNTs und polyhedrale Partikel. Die Kragenablagerungen bestanden aus nanokristallinem Pulver mit Partikeldurchmessern von 10 nm bis 20 nm; bei den Experimenten mit Fe-Dotierung konnte außerdem stäbchenartiges Material gefunden werden (Bild 7.5a), das detailliert untersucht wurde.

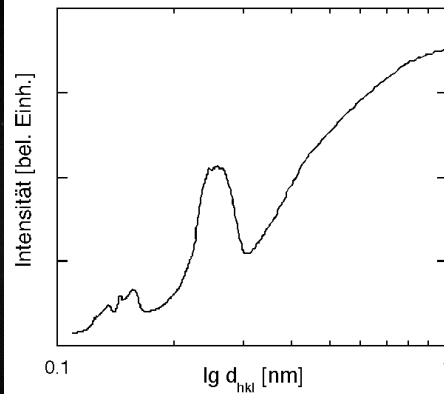
Die Länge dieser Stäbchen beträgt einige 100 nm und der Durchmesser etwa 10 nm. Am unteren rechten Rand von Bild 7.5a ist das typische nanokristalline Material zu sehen, wie es auch in der Kragenablagerung der undotierten Anode gefunden wurde. Eine Feinbereichsbeugungsaufnahme (selected area diffraction: SAD) dieses Materials sowie die radial gemittelte Intensitätsverteilung (bestimmt mit dem Programmpaket IDL, Fa. IMSL, Inc. TX, USA) über dem realen Gittervektor sind in Bild 7.5b und 7.5c dargestellt. Für die Intensitätsmaxima in Bild 7.5c wurden Netzebenenabstände von $(0,25 \pm 0,02)$ nm; $(0,16 \pm 0,01)$ nm; $(0,145 \pm 0,003)$ nm und $(0,13 \pm 0,003)$ nm ermittelt. Der angegebene Fehler entspricht jeweils der Peakbreite des halben Maximums. Diese Netzebenenabstände stimmen mit denen der {111}, {220}, {311} und {222}-Ebenen des kubischen SiC überein. Aufgrund der großen Fehlerbalken - besonders des Hauptpeaks - ist dieses Ergebnis jedoch nicht eindeutig.



(a)



(b)



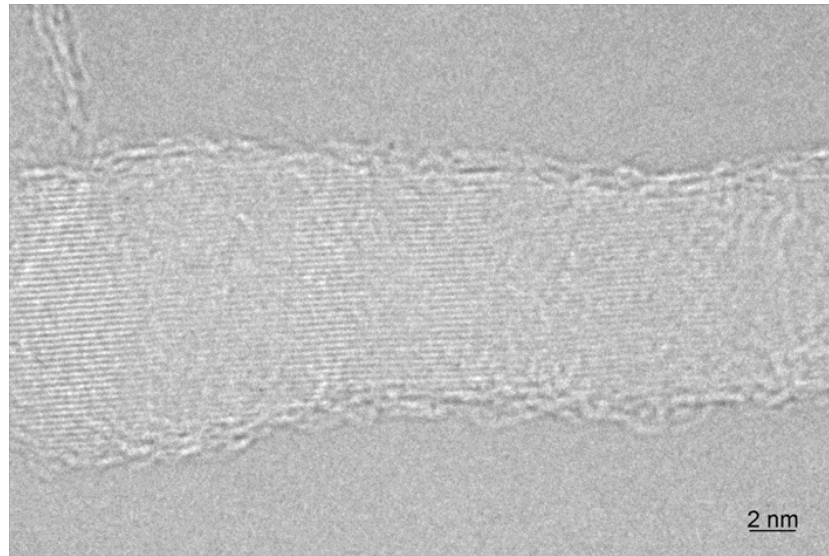
(c)

Bild 7.5: Ablagerung am Kragen der Kathodenstirnfläche nach Verdampfung der C/Si/Fe gefüllten Anode. a) Stäbchen mit einem Durchmesser von typischerweise 10 nm und einer Länge von 100 nm bis 200 nm liegen neben Partikeln vor. b) SAD-Aufnahme aus einem größeren Bereich von (a). c) Radial gemittelte Beugungsintensität aufgetragen über dem Logarithmus der realen Netzebenenabstände [SEE00].

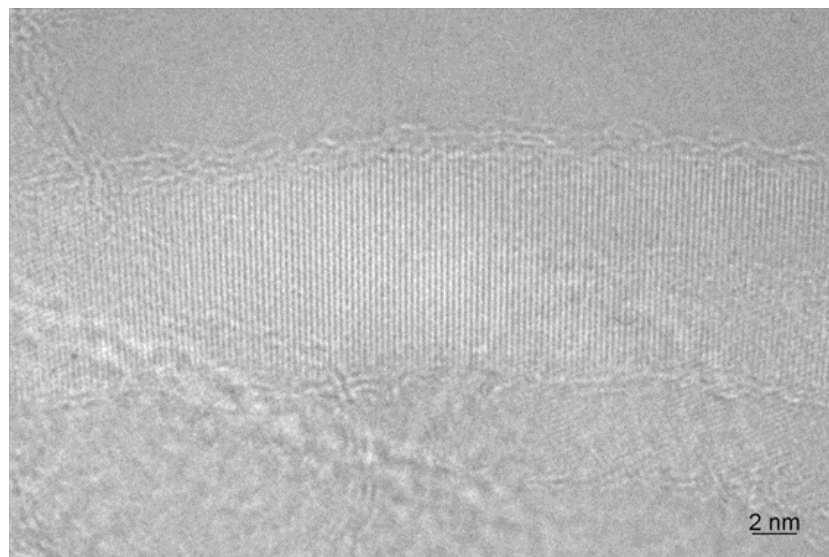
In Bild 7.6 sind HRTEM-Aufnahmen zweier Stäbchen gezeigt. Die Oberfläche der Stäbchen ist von ungeordneten Graphitschichten bedeckt. Deutlich sind die Netzebenen parallel (Bild 7.6a) und senkrecht (Bild 7.6b) zur Stäbchenachse erkennbar. Bei einigen Stäbchen konnten über eine Länge von ca. 100 nm keine Korngrenzen gefunden werden, was auf deren Monokristallinität hinweist.

Der Netzebenenabstand wurde durch Ausmessung der Netzebenenabstände einer internen Goldreferenz bestimmt. Sie beträgt $(0,243 \pm 0,01)$ nm. Dies

entspräche sowohl dem Abstand der {111} Ebenen des kubischen β -SiC (0,252 nm) als auch dem der {101} Ebenen des hexagonalen α -SiC (0,236 nm).

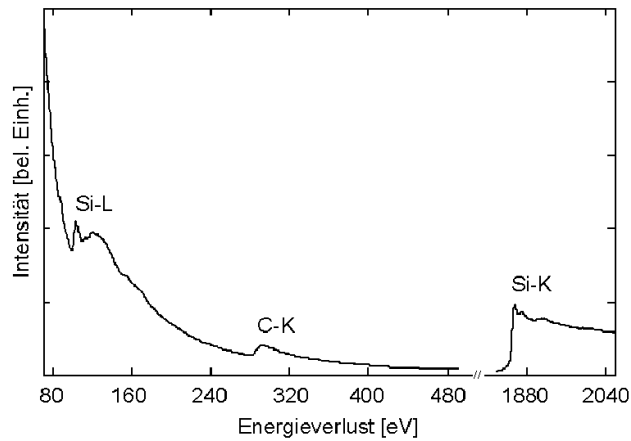


(a)

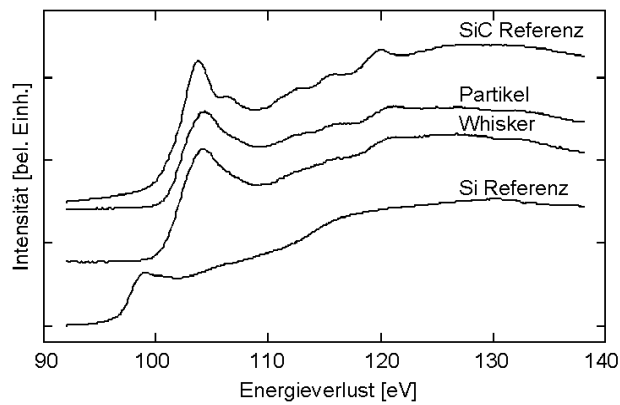


(b)

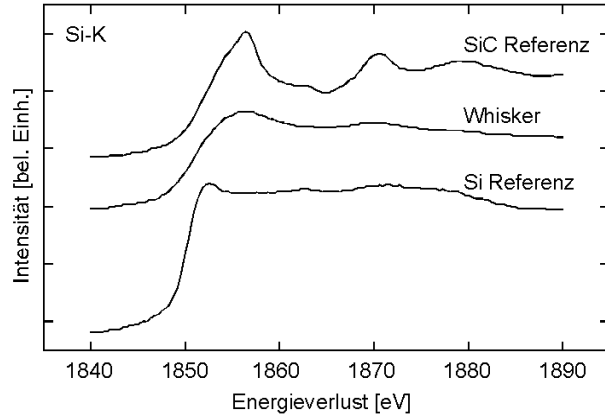
Bild 7.6: HRTEM Aufnahme einzelner Whisker aus Bild 7.5a. Sie sind mit ungeordnetem - wahrscheinlich graphitischem - Material bedeckt. Netzebenen sind a) parallel und b) senkrecht zur Whiskerachse sichtbar.



a



b



c

Bild 7.7: a) EELS-Spektrum eines einzelnen Nanowiskers. b) EELS Si-L Kante eines Nanowiskers, eines Nanopartikels, einer SiC-Referenz und einer Si-Referenz. Die Ionisationskante des SiC weist gegenüber elementarem Si eine Energieverschiebung von 2,3 eV auf. c) EELS Si-K Kante eines Nanowiskers, einer SiC-Referenz und einer Si-Referenz. Die Kanten der SiC-Referenz und der Nanowisker weisen eine Energieverschiebung gegenüber der der Si-Referenz auf. Die ELNES des Nanowiskers ist ähnlich der der SiC-Referenz, obwohl deren Hauptmaximum weniger intensiv ist und eine Verbreiterung aufweist.

Die Whisker wurden im dedizierten Rasterelektronenmikroskop VG STEM 501UX mittels EELS analysiert. Bild 7.7a zeigt das Elektronenenergieverlustspektrum für die Messung eines individuellen Whiskers. Es sind charakteristische Ionisationskanten für Silizium (Si-L Kante bei 100 eV, Si-K Kante bei 1856 eV) und Kohlenstoff (C-K Kante bei 284,5 eV) erkennbar.

Bild 7.7b zeigt die Nahkantenfeinstruktur (ELNES) der Si-L Kante eines einzelnen Whiskers und eines Nanopartikels im Vergleich zu Referenzspektren von SiC und elementarem Silizium. Die Ionisationskante des SiC ist gegenüber der des reinen Siliziums um 2,3 eV verschoben, was auch für die Nanowhisker und die Nanopartikel zutrifft. Auch die Intensitäten der Hauptmaxima stimmen für Nanowhisker, Nanopartikel und SiC-Referenz gut überein. Ähnliches gilt für die Si-K Kante: Die Ionisationskanten der Si-K Kante des Nanowiskers ($1857,2 \pm 1$ eV) und der SiC-Referenz ($1856,4 \pm 1$ eV) sind um etwa 4 eV gegenüber der der Siliziumreferenz ($1852,8 \pm 1$ eV) verschoben. Die ELNES der Si-K Kante zeigt für den Nanowhisker keine derart ausgeprägten Maxima wie für die SiC-Referenz. Zudem weist das Hauptmaximum im Vergleich zur Referenz eine deutliche Verbreiterung auf.

Die Quantifizierung der Si-L und der C-K Kante ergab, unter Verwendung der durch das Programm EL/P (Fa. Gatan) bereitgestellten Approximation des partiellen Wirkungsquerschnittes nach Hartree/Slater [EGE96], einen Kohlenstoffgehalt von 68 % in den Whiskern. Da dieser Wert stark von der SiC-Stöchiometrie abweicht, erfolgte eine experimentelle Bestimmung des Verhältnisses der partiellen Wirkungsquerschnitte von Si und C anhand einer SiC-Referenz. Bezogen auf die SiC-Referenz liegt der Kohlenstoffgehalt der Whisker mit 61 % immer noch deutlich über 50 %. In Tabelle 7.2 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt. Der Kohlenstoffüberschuß läßt sich vermutlich auf den ungeordneten Graphit an der Oberfläche der Stäbchen zurückführen (vergleiche hierzu Abschnitt 4.3.4). Durch Tempern der Whisker an Luft bei 1000 °C konnte der Kohlenstoff oxidativ beseitigt werden. Dies führte allerdings auch zu starker Oxidation der SiC-Nanowhisker. Bei Raumtemperatur bildet der graphitische Kohlenstoff somit einen wirksamen Oxidationsschutz für das SiC, welches ohne diese Schicht oberflächlich zu SiO₂ oxidierte.

Aus der chemischen Analyse und der Untersuchung der Nahkantenfeinstruktur der Si-L und der Si-K Kanten kann geschlossen werden, daß sowohl die in der

Kragenablagerung gefundenen Nanowhisker als auch die Nanopartikel aus SiC bestehen. Dies entspricht der Strukturbestimmung aus der Elektronenbeugung und der HRTEM.

Tabelle 7.2: Quantifizierung der Nanowhisker bei Bestimmung des partiellen Wirkungsquerschnittes nach der Hartree-Slater Methode [EGE96] und Bestimmung derselben mit Hilfe der SiC-Referenzprobe

	Nanowhisker		SiC-Referenz
Si Zählimpulse ($\Delta= 30\text{eV}$)	1,072 10^5		3,121 10^7
C Zählimpulse ($\Delta= 30\text{eV}$)	1,062 10^4		1,952 10^6
Verhältnis der Wirkungsquerschnitte: $x_{\text{Si}}/x_{\text{C}}$	21,5 ^(HS)	16 ^(R)	16
$c_{\text{C}}/c_{\text{Si}}$	2,13 ^(HS)	1,58 ^(R)	1 ⁽⁺⁾
c_{C} in %	68 ^(HS)	61 ^(R)	50 ⁽⁺⁾
	^(HS) mit Hartree-Slater Approximation	^(R) mit Referenz	⁽⁺⁾ Annahme

Kapitel 8 CNT-Verbunde: Interpretation und Diskussion

8.1 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbundsynthese

8.1.1 Modifizierung der CNT-Oberfläche

Chemische Modifizierung

Bei der chemischen Behandlung von CNTs wurde der Einfluß von Jodmonochlorid (ICl) und von Brom (Br_2) auf die Oberfläche von MWNTs untersucht. Beide Chemikalien werden für die Funktionalisierung der Fullerene C_{60} und - beim ICl im speziellen der C-Hexagone - des C_{72} verwendet [BIR92, BIR93]. Somit sollte sich ICl vor allem zur Aktivierung der aus C-Hexagonen bestehenden Seitenwand von CNTs eignen.

Die Anwendung von ICl auf CNTs ist aus anderen Arbeiten bisher nicht bekannt. Mittels TEM konnten an den mit ICl behandelten Proben keine Veränderungen an den CNT-Oberflächen festgestellt werden. Die mittels TGA nachgewiesene Reduzierung der Oxidationstemperatur um 110 K gegenüber unbehandelten CNTs weist jedoch auf eine erhöhte Oberflächenreaktivität hin. Ähnliches Verhalten (eine Reduzierung der Oxidationstemperatur) konnte von Hiura et al. [HIU95] bzw. Dujardin et al. [DUJ98] nach der Behandlung von CNTs mit Oxidationsmitteln wie KMnO_4 , HF, HNO_3 oder H_2SO_4 festgestellt werden. Nach Hiura et al. und Dujardin et al. führt die Oxidation zur Bildung von COOH-, und OH-Gruppen vor allem an den defektreichen Endkappen der CNTs, was sogar zur Öffnung der CNTs an den Endkappen führen kann [SAT96a, ESU98]. Einen ähnlichen Effekt dürfte somit die Behandlung mit ICl haben, ohne jedoch, wie die HRTEM-Untersuchung zeigte, die CNTs bzw. deren Endkappen zu zerstören.

Auch die Behandlung mit Brom zieht eine deutliche Verringerung der Oxidationstemperatur der CNTs von etwa 110 K nach sich. Ein ähnliches Verhalten wurde von Chen und Mitarbeitern [CHE96] gefunden, die eine Bromvorbehandlung bei der Reinigung von CNTs durch thermische Oxidation in Luft vornahmen. Die Autoren beobachteten, daß vor allem polyhedrale Partikel nach der Bromierung bevorzugt oxidiert wurden. Sie folgerten daraus eine brombedingte mechanische Schädigung dieser Partikel. Chen et al. schlagen einen Schädigungsmechanis-

mus vor, demzufolge Brom über Oberflächendefekte zwischen die Graphenebenen - ähnlich zur Bildung der Interkalationsverbindung C_8Br - interkaliert. Aufgrund der daraus folgenden 55 %igen Expansion des graphitischen Gitters im geschlossenen Partikel gehen die Autoren von einer Aufspaltung der Partikeloberfläche aus. Trotz eingehender TEM-Charakterisierung wurde diese mechanische Schädigung von Chen et al. jedoch nicht nachgewiesen. Im Gegensatz dazu konnten in der vorliegenden Arbeit deutliche Schäden an den äußeren Zylindern der CNTs nach Bromierung nachgewiesen werden. Hierbei ist besonders bemerkenswert, daß diese Schäden auch entlang der defektarmen CNT-Wände gefunden wurden.

Infolge dieses Ergebnisses ist der von Chen et al. vorgeschlagene Schädigungsmechanismus sehr unwahrscheinlich. Es ist aber wahrscheinlich, daß die andauernde Ultraschallbehandlung während der Bromierung, die Chen et al. nicht eingesetzt, eine Reaktion von Brom mit - den wenigen vorhandenen - CNT-Defekten und somit die Schädigung der CNTs forciert. Diese These wird unterstützt durch die Tatsachen, daß Ultraschall die Bildung besonders reaktiver Bromradikale begünstigt und die mechanische Schädigung einwandiger CNTs hervorruft. Letzteres konnten Liu et al. [LIU98] nachweisen.

Brom konnte in Bündeln von CNTs sowie in Agglomeraten mittels EDX-Analyse im dedizierten STEM nachgewiesen werden. Die hierbei ermittelten Bromanteile von bis zu 0,03 at.% sind sehr klein. Somit ist verständlich, daß ein Nachweis durch IR-Spektroskopie oder EELS-Analyse erfolglos blieb. Dieser Bromanteil ist auch deutlich geringer als der von Chen et al. gemessene von bis zu 4,1 Masse% bzw. 1,2 at% in der Gesamtprobe. Diese Werte sind allerdings nicht direkt vergleichbar, da die Messungen in der vorliegenden Arbeit mit hoher lateraler Auflösung an einzelnen CNTs, CNT-Bündeln und Partikelagglomeraten durchgeführt wurden.

Zur Verwendung brombehandelter CNTs in einem Verbund wird sich die Schädigung der äußeren Zylinder einerseits negativ auf die mechanischen Eigenschaften der CNTs auswirken. Bleiben aber innere Zylinder intakt, kann andererseits eine Erhöhung der Rauigkeit der Oberfläche zu einer besseren „Verzahnung“ der CNTs mit einer umgebenden Matrix führen, was eine Reißüberbrückung vor der Faser-Matrix-Ablösung begünstigt. Gleichzeitig betonen Rühle und Evans [RÜH89], daß erhöhte Faser-Matrix-Reibung sich negativ auf den Zähigkeitsanteil

infolge geringeren Faser-„pull-out“ verkleinert. Die Klärung der Frage, inwiefern oberflächengeschädigte CNTs deren Verstärkungseffekt beeinflussen, bleibt einer eingehenderen Untersuchung durch Einsatz der behandelten CNTs in einem optimierten Verbund vorbehalten.

Adsorption von Polyelektrolyten

Die Messung des Zetapotentials der mit Polyelektrolyten behandelten CNTs ergab im Falle von PEI eine positive und im Falle von PAA eine negative Oberflächenladung auf den CNTs über einen weiten pH-Bereich. Dieses Ergebnis und die hohe Stabilität der Dispersionen zeigen, daß sowohl die Polymerketten des PEI als auch die des PAA auf der Oberfläche der CNT adsorbieren und deren Oberflächenladung entsprechend der Reaktionen 4.4 und 4.5 (vergleiche Abschnitt 4.2.2) verändern. Erste Messungen des Zetapotentials von CNTs wurden von Esumi und Mitarbeitern [ESU96] durchgeführt. Sie stellten ein deutlich negatives Zetapotential für säurebehandelte katalytisch hergestellte CNTs fest und führten dies auf eine Erhöhung der Karboxyl(COOH)-Konzentration an der CNT-Oberfläche zurück. Lago et al. untersuchten die Bildung von Karboxylgruppen durch Säurebehandlung auf MWNTs aus der Lichtbogensynthese. Sie erreichten zwar eine Öffnung der Endkappen, konnten aber keinen signifikanten Effekt auf die Karboxylkonzentration nachweisen [LAG95]. Dies wird von den Autoren sowie von Esumi und Mitarbeitern [ESU96] einleuchtend mit der niedrigen Defektdichte an der Oberfläche der Lichtbogenröhrchen im Vergleich zu der in katalytischen Röhrchen begründet.

Wie die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, ist aber die Adsorption von Polyelektrolyten an den Seitenwänden der Lichtbogen-CNTs möglich. Dies konnte durch Messung des Zetapotentials und damit einer veränderten Oberflächenladung der CNTs indirekt gezeigt werden. Daraus eröffnet sich die Möglichkeit der gezielten Erzeugung von Ladungen auf CNTs zum Zwecke der elektrophoretischen Abscheidung in dünnen Filmen.

8.1.2 Synthese von Nanoverbunden durch Beschichtung von CNTs

Zwei unterschiedliche Ansätze wurden zur Synthese von mit SiO₂ beschichteten CNTs verwendet. Das kolloidale Verfahren bei Raumtemperatur und das Hochtemperaturverfahren bei 1000 °C zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich der Beschichtungsausbeute und -beständigkeit.

Hochtemperaturverfahren

Beim Hochtemperaturverfahren zeigten etwa 40 % der CNTs eine Beschichtung. Diese platzte allerdings innerhalb einiger Wochen sehr leicht wieder von der CNT-Oberfläche ab. Auch Satishkumar et al. [SAT97] nutzten ein ähnliches Verfahren zur Herstellung einer Schicht auf CNTs. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit konzentrierten sie sich dabei auf die Herstellung von SiO₂-Nanoröhrchen durch die nachfolgende Oxidation der CNTs bei 800 °C an Luft. Besonders gleichmäßige Schichten bildeten sich laut Satishkumar et al. nach vorangegangener Behandlung der CNTs in HNO₃. Daraus motivierte Versuche in der vorliegenden Arbeit, zur Beschichtung chemisch - d. h. mit Br₂ bzw. ICl - modifizierter CNTs, führten zu davon abweichenden Ergebnissen. Während sich auf den mit ICl behandelten CNTs keine Beschichtung bildete, entstanden auf den bromierten CNTs bis zu 120 nm dicke spröde Schichten. Letztere sind aus graphitischem Kohlenstoff und einem geringen Anteil an SiO₂ zusammengesetzt. Die Art der Oberflächenbehandlung der CNTs hat demnach einen entscheidenden Einfluß auf die erzielbare Beschichtung. Die Beobachtungen sind in Tabelle 8.1 zusammengefaßt.

Tabelle 8.1: Einfluß der Oberflächenbehandlung von MWNTs auf eine nach dem Hochtemperaturverfahren hergestellte Beschichtung.

Vorbehandlung	Schichtdicke	Zusammensetzung	Eigenschaften
ohne	<15 nm	SiO ₂	unregelmäßig, spröd
HNO ₃ *	ca. 10 nm*	SiO ₂ *	regelmäßig*
ICl	-	-	-
Br ₂	<120 nm	C/SiO ₂	regelmäßig, spröd

*aus [SAT97]

Die Entstehung von C/SiO₂-Schichten auf den bromierten CNTs ist aus der einschlägigen Literatur bisher nicht bekannt. Ein Bildungsmechanismus kann aus folgenden Tatsachen abgeleitet und vorgeschlagen werden:

1. Die vorangehende Brombehandlung führt zu einer starken Schädigung der MWNT-Oberfläche (vergleiche Abschnitt 5.2.2)
2. Die Hochtemperaturbeschichtung der bromierten MWNTs besteht aus ungeordnetem graphitischem Material und darin eingelagertem SiO₂.
3. SiO_x lagert sich aus der TEOS-Gasphase auf Graphit nach Untersuchungen von Hoveland et al. [HOV94] und Bonell et al. [BON98] vorzugsweise an Oberflächendefekten und Stufen an.

Bildungsmechanismus der C/SiO₂-Schichten auf bromierten CNTs

Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Bild 8.1 schematisch dargestellt. Der o. g. Punkt 1 führt zu einer Anreicherung ungeordneten graphitischen Materials, das sich während der Bromierung von den MWNT-Oberflächen ablöst. Während der Ultraschallbehandlung in TEOS adsorbiert dieses entsprechend Punkt 3 vorzugsweise an den defektreichen Oberflächen der CNTs und des abgelösten graphitischen Materials. Die Temperaturbehandlung führt zur Zersetzung dieser Adsorbate zu SiO₂ entsprechend Gleichung 5.2. Das SiO₂ bildet bei erhöhter Temperatur (1000 °C) den „Klebstoff“, aufgrund dessen sich die graphitischen Reste auf der Oberfläche der CNTs anlagern und eine C/SiO₂-Schicht bilden.

Ein derartiges Beschichtungsverhalten ist in der Fachliteratur bisher nicht beschrieben.

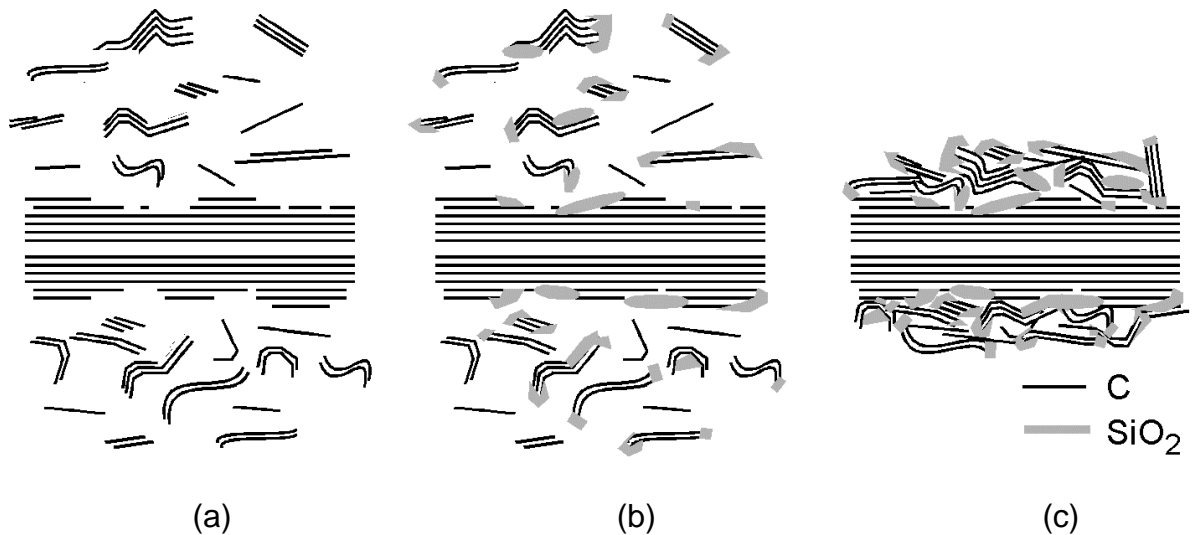


Bild 8.1: Schema zur Bildung der Kohlenstoff/SiO₂-Verbundschichten auf der Oberfläche von mit Brom behandelten CNTs. a) durch Brombehandlung oberflächengeschädigtes CNT sowie von der CNT-Oberfläche abgelöstes graphitisches Material. b) Behandlung in TEOS: Die SiO₂-Vorstufe adsorbiert vorwiegend an den Defekten der CNT sowie an den ungebundenen Rändern des graphitischen Materials. c) Trocknung und Temperung bei 1000 °C, TEOS wird zu SiO₂ zersetzt und führt durch Versintern von CNT und graphitischem Material zur Schichtbildung.

Raumtemperaturverfahren

Neben einer Beschichtungsmethode bei 1000 °C wurde auch die Möglichkeit einer Beschichtung der CNTs mit SiO_x bei Raumtemperatur untersucht. Hierbei sollte die Ablagerung negativ geladener kolloidaler SiO_x -Partikel auf - durch Behandlung mit einem Polyelektrolyten (PEI) - positiv geladenen CNTs genutzt werden [ALI91,SUT98]. Die Raumtemperaturbeschichtung mit SiO_x war, nur auf mit PEI vorbehandeltem Material bei etwa 10 % der CNTs erfolgreich (Tab. 8.2). Im Vergleich zu den Hochtemperaturschichten wiesen diese jedoch eine wesentlich höhere zeitliche Stabilität auf. Das Prinzip der Herstellung von Schichten durch Erzeugung entgegengesetzter Oberflächenladungen auf Fasern und Partikeln erscheint somit auf CNTs übertragbar. Gleichzeitig begünstigt die deutlich verbesserte Dispersion der geladenen CNTs in wässriger Lösung den allseitigen Kontakt der CNT-Oberfläche mit kolloidalen Partikeln und damit auch die Beschichtung. Während der Entstehung der vorliegenden Arbeit berichteten Satishkumar und Mitarbeiter [SAT00] über die Herstellung von Schichten aus MoO₃, WO₃ Sb₂O₃ und RuO₂ auf CNT bei Raumtemperatur und nach vorangegangener Behandlung

in HNO_3 . Die Autoren berichten von gleichmäßigen Oxidschichten mit einer Dicke von bis ca. 10 nm. Sie erreichten dies jedoch ohne gezielte Aufladung der CNT-Oberfläche. Es ist somit bisher nicht nachweisbar, ob die hier hergestellten Raumtemperaturschichten durch die elektrostatische Anziehung oder die gute Dispersion der CNT entstehen.

Tabelle 8.2: Schichteigenschaften für die Raumtemperaturbeschichtung im Vergleich zur Hochtemperaturbeschichtung.

Methode	Schichtmaterial	Dicke	Morphologie Eigenschaften	Häufigkeit
Raumtemp.	SiO_x	3-10 nm	dicht	ca. 10 %
Hochtemp.	SiO_2	<15	sehr unregelmäßig	ca. 40 %

8.1.3 Synthese des Volumenverbundes

Als wesentlicher Schritt zur Synthese eines CNT/ SiO_2 -Volumenverbundes hat sich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit das Sonogelverfahren erwiesen. Die REM-Charakterisierung des direkt aus dem Sonogelverfahren erzielten Zwischenproduktes (CNT/ SiO_x -Verbundgel) zeigt eine gute Verteilung von CNTs in der Matrix. Wie die REM-Aufnahmen der Bruchoberfläche des fertigen Verbundes zeigen, wirkt sich auch die Mahlung des Sonogels nicht negativ auf die Verteilung der CNTs im Verbund aus. Somit gewährleistet das Sonogelverfahren erstmals eine relativ homogene Verteilung von ex situ hergestellten CNTs in einer oxidischen Matrix. Die einzige bei Beginn der Arbeit bekannte CNT/Metalloxid-Verbundsynthese wurde von Peigney et al. [PEI97,PEI98] entwickelt und beruht auf dem katalytischen Wachstum von CNTs in einem Al_2O_3 -Xerogel und nachfolgendem Heißpressen. Von derselben Arbeitsgruppe wurde später die Anwendung dieser Vorgehensweise auf Matrizen aus MgO und MgAl_2O_4 ausgeweitet [FLA00]. Ein Nachteil dieses Verfahrens gegenüber dem Sonogelverfahren ist, daß für das CNT-Wachstum katalytische Metallpartikel im Xerogel eingebracht werden müssen. Diese beeinflussen den Phasenbestand des Verbundes deutlich. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß mit diesem Verfahren nur katalytische und somit defektreiche CNTs in eine Keramikmatrix eingebracht werden können. Ein Vorteil

dieses Verfahrens liegt in der Verdichtung der Matrix durch Heißpressen, was zu einer höheren Dichte des Verbundes führt. Diese wird von Flauhaut et al. mit bis zu 92,9 % (im Vergleich zu < 85 % in der vorliegenden Arbeit) angegeben [FLA00]. Da der Heißpreßvorgang hier nur der Verdichtung der Verbunde dient, ließe er sich problemlos auf die Verdichtung der Sonogelverbunde übertragen. Ein Problem könnte sich hier aus der Zerstörung von CNTs durch das Heißpressen ergeben, die Flauhaut et. al - allerdings nur qualitativ - bei der Auswertung von REM-Aufnahmen feststellten. Ma et al. [MA98], die CNT/SiC-Verbunde durch Heißpressen herstellten, berichteten von keinem CNT-Verlust. Sollte dieser mögliche Nachteil umgangen werden können, ist das Heißpressen zur Verbesserung der Matrixdichte dem uniaxialen Pressen, das in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde, klar vorzuziehen.

8.2 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbundstruktur

8.2.1 Die Struktur des CNT/SiO₂-Volumenverbundes

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß die gesinterte Verbundmatrix (neben amorphem SiO₂) aus einem Gemisch von Cristoballit und Tridymit besteht. Die offene Porosität beträgt 15 %. Auch Risse innerhalb der Matrix konnten festgestellt werden. Letztere dürften auf den Cristoballit- und Tridymitgehalt in der Matrix zurückzuführen sein, da die Umwandlung der kubischen Hochtemperaturphasen Hochcristoballit und Hochtridymit in die tetragonalen Tieftemperaturphasen mit einer 2,8 %igen (Cristoballit) bzw. 0,4 %igen (Tridymit) Volumenabnahme einhergeht. Der Kristallitgehalt in der Matrix zeigt, daß sich - neben dem Sintern - bei 1150 °C die Kristallisation der amorphen SiO₂-Matrix vollzieht, was aus dem Kristallisationsverhalten von Quarzglas bekannt ist [SCH77].

Die-REM Charakterisierung zeigt, daß CNTs homogen in der SiO₂ Matrix verteilt und einzeln bzw. in kleinen Bündeln vorliegen. Sie können sowohl dicht von einer Matrix umschlossen sein, als auch in Poren gefunden werden. Somit liegt bei einem Teil der CNTs eine gute Benetzung mit der SiO₂ -Matrix vor. Dies wird durch die Untersuchung im CTEM bestätigt, in der sehr viele CNTs mit einer dichten SiO₂-Ummantelung mit einer Dicke von 30 nm bis 40 nm gefunden

wurden. Von diesen Aufnahmen entsteht der Eindruck, daß die Ummantelungen als dichterer Phasenbestandteil innerhalb der SiO_2 -Matrix vorliegen. Es ist jedoch nicht erklärbar, wie diese während der Verbundsynthese entstehen sollte. Die REM-Untersuchung der TEM-Probe zeigt, daß derartige Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 100 nm ausschließlich in Poren gefunden werden. Die Porenwände zeigen zudem reliefartige Strukturen, welche möglicherweise von CNTs unterhalb der Porenwand herrühren. Daraus kann geschlossen werden, daß die Ummantelungen nicht als zweite dichte Matrixphase vorliegen. Vielmehr umschließen sie CNTs, die in Poren hineinragen bzw. an diese grenzen.

Als Ergebnis dieser Beobachtungen wird daher vorgeschlagen, daß die Ummantelungen während des Sinterns auf den CNTs zurückbleiben. Dieser Vorgang ist in Bild 8.2 schematisch dargestellt.

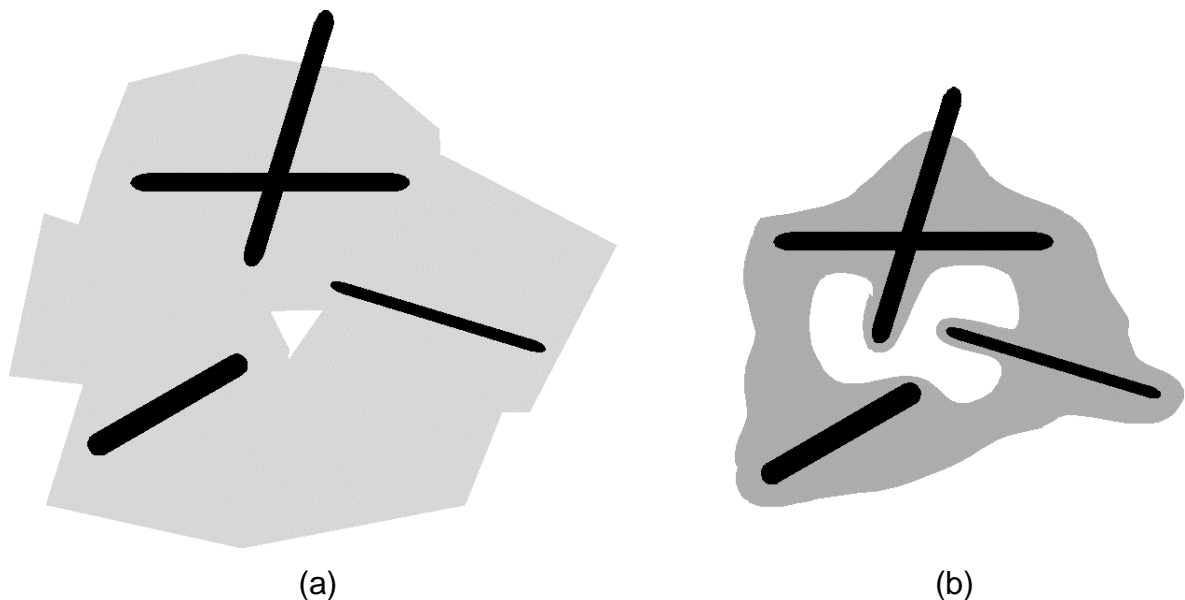


Bild 8.2 Schematische Darstellung der Bildung von SiO_2 -Ummantelungen von CNTs beim Sintern des SiO_x/CNT -Grünkörpers. a) SiO_x -Gelpartikel hoher Nanoporosität mit eingebetteten CNTs im gepreßten Grünkörper mit einer Mikropore. b) derselbe Verbundbereich nach Sintern der Probe: Die Nanoporen des Gels sind durch Ostwaldreifung zur Mikropore diffundiert. Das Gel verdichtet sich in Umgebung der CNTs und hinterläßt im Bereich großer Poren eine dichte Ummantelung auf den CNTs.

Bild 8.2a zeigt SiO_x -Gelpartikel im gepreßten Grünkörper mit darin eingeschlossenen CNTs. Das Gel weist eine hohe Nanoporosität auf [ZAR93]. Während des Sintervorgangs diffundieren die Nanoporen (Durchmesser ca. 1nm) durch Ostwaldreifung zu größeren evtl. schon vorhandenen Poren. Im Falle eines im Gel

eingeschlossenen CNTs diffundieren diese Nanoporen somit immer vom CNT weg und hinterlassen eine dichte SiO₂-Ummantelung (Bild 8.2b). Vergleiche mit der Fachliteratur sind hier nicht möglich, da entsprechende Untersuchungen nicht vorliegen. Eine Verbesserung der Verbundstruktur kann - wie in Abschnitt 8.1.3 erwähnt - durch Verringerung der Porosität infolge optimierten Sinterns (Heißpressen) erreicht werden. Ein anderer Weg besteht im Zusatz von Netzwerkwandlern (z. B. Na₂O) in die Glasmatrix, der zu einer Verringerung der Sintertemperatur und der Viskosität der Matrix führt. Ein weiterer positiver Effekt wäre hierbei, daß die Kristallisation unterdrückt würde und sich somit keine Risse infolge von Phasenumwandlungen bildeten. Die Veränderung der Glaszusammensetzung führte aber auch zu veränderten Bedingungen während der Sonogelsynthese, die gegebenenfalls modifiziert werden müßten.

8.2.2 Elektronenstrahlschädigung von SiO₂ und Konsequenzen für die Strukturbestimmung der CNT-Beschichtungen

Die orts aufgelöste Messung der ELNES der Si-L Kante in der Raumtemperaturbeschichtung zeigt eine sich verändernde Nahkantenfeinstruktur (ELNES) in Abhängigkeit vom Meßort (siehe Abschnitt 5.4.2, Bild 5.8). Daraus kann auf eine verringerte Oxidation des Si in den äußeren Schichtbereichen und somit die Verarmung an Sauerstoff geschlossen werden. Im Vergleich dazu ergab die zeitaufgelöste Messung der Si-L Kante des SiO₂ in Abschnitt 6.2.2 (Bild 6.12), daß sich auch deren ELNES unter andauerndem Elektronenbeschuß verändert. Dies äußert sich durch Verringerung der Intensität und des Intensitätsverhältnisses der Maxima bei 108 eV und 115 eV Energieverlust und die Verschiebung der Ionisationskante zu 100 eV. Derartige Veränderungen sind sehr ähnlich denen der o. g. orts aufgelösten Analyse der Raumtemperaturbeschichtung. Dies wird im direkten Vergleich in Bild 8.3 klar. Spektrum 1 wurde nach 1-minütiger Elektronenbestrahlung von SiO₂ (aus Kapitel 6.2.2 Bild 6.12) gemessen und die Spektren 2 und 3 an den äußeren Rändern der Raumtemperaturbeschichtung.

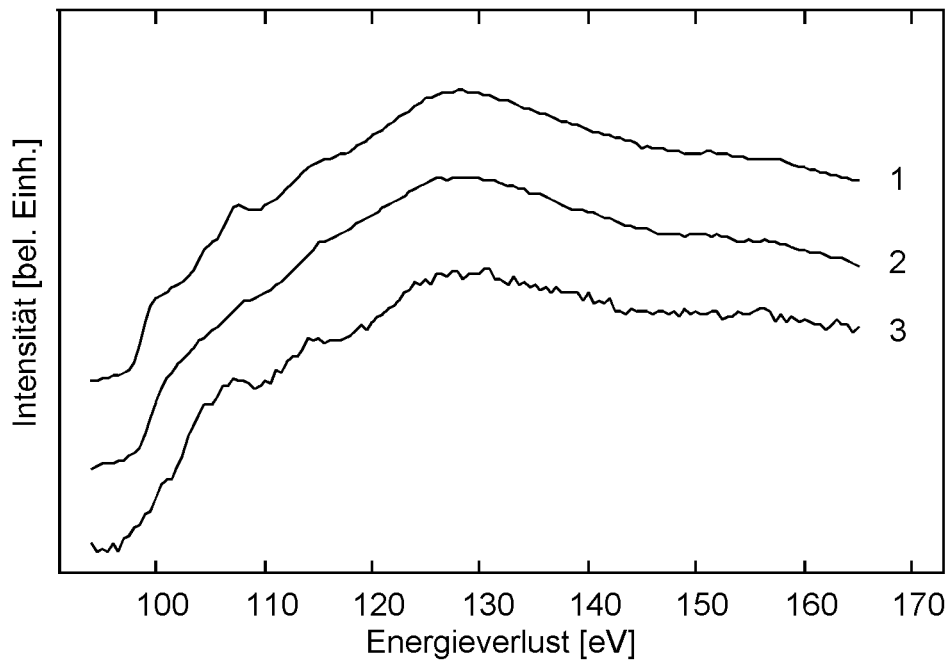


Bild 8.3: Vergleich der ELNES der Si-L Kante gemessen im amorphem SiO_2 der Matrix des Volumenverbundes nach 1-minütiger Elektronenbestrahlung (Spektrum 1 entspricht Spektrum 3 in Bild 6.12, Abschnitt 6.2.2) und am Rande einer bei Raumtemperatur hergestellten SiO_x -Beschichtung (Spektren 2 und 3 entsprechend den Spektren 1 und 8 aus Bild 5.8, Abschnitt 5.4.2).

Daraus kann geschlossen werden, daß die Sauerstoffverarmung in der Beschichtung durch den Elektronenstrahl hervorgerufen wird. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen von Chen et al. [CHE93] untermauert, die eine ähnliche Veränderung der Si-L Kante von SiO_2 unter Elektronenbeschuß im dedizierten STEM feststellten. In ihrem Experiment wiesen die Autoren sogar elementares Silizium in der Mitte des bestrahlten Probenbereiches nach. Während der Entstehung der vorliegenden Arbeit veröffentlichten Takeguchi et al. [TAK99] Untersuchungen zur Erzeugung von Si-Nanokristallen in einkristallinem Quarz durch Elektronenbeschuß. Dazu verwendeten die Autoren ein TEM mit 200 keV Beschleunigungsspannung mit einer Heizvorrichtung (Temperatur: 577 °C). Auch in den, im Verlauf der vorliegenden Arbeit synthetisierten, Raumtemperaturbeschichtungen konnten Si-Nanokristalle mittels HRTEM nachgewiesen werden. Aus den Untersuchungen von Chen et al. und Takeguchi et al. sowie dem nachgewiesenen Sauerstoffverlust dieser Schichten unter Elektronenbeschuß kann gefolgert werden, daß diese Kristalle erst im TEM entstanden sind. Eine Übersicht der unterschiedlichen Arbeiten zur Erzeugung von Si innerhalb von SiO_x bzw. SiO_2 zeigt Tabelle 8.3.

Tabelle 8.3: Vergleich der Bedingungen zur Erzeugung von Si in SiO₂ bzw. SiO_x durch Elektronenbestrahlung mit Untersuchungen aus der Literatur.

Arbeit	SiO _x	Si	e ⁻ -Energie	e ⁻ -Quelle	Temperatur
[CHE91]	SiO ₂ amorph	amorph	100 keV	kalte Feld- emission	RT*
[TAK99].	SiO ₂ kristallin	kristallin	200 keV	thermische Feldemission	577 °C
vorliegend	SiO _x -Gel	kristallin	400 keV	thermische Emission	RT*

* Annahme, da kein Heizhalter verwendet wurde.

Im Vergleich zu den Messungen an der Raumtemperaturbeschichtung zeigt die Si-L ELNES an der Hochtemperaturbeschichtung nur eine geringe Veränderung. Daraus lässt sich eine deutlich geringere Degradation der Schicht im Elektronenstrahl ableiten. Der Grund dafür ist in der Struktur der Schichten zu suchen. Während bei einer Beschichtungstemperatur von 1000 °C keine Silanolgruppen (≡Si-OH) in der Schicht verbleiben, besteht die Raumtemperaturbeschichtung aus einem unvollständig vernetzten SiO_x-Gel, das Silanolgruppen enthält. Diese sind offenbar im Elektronenstrahl deutlich labiler als die Si-O-Si Brücken in der vollständig vernetzten Hochtemperaturbeschichtung. Dies führt vermutlich auch zu größerer Sprödigkeit, die die geringere Langzeitstabilität der Hochtemperaturschicht nach sich zieht.

Die hier beschriebenen Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die Charakterisierung der Schicht sowie der Grenzfläche zwischen CNT und Schicht. Vergleichbare Untersuchungen anderer Autoren für SiO_x-beschichtete CNTs liegen nicht vor. Für die gezielte Anwendung der Schichten zur Optimierung der Grenzfläche zwischen Faser und Matrix im Volumenverbund kommt - wegen ihrer höheren Langzeitstabilität - vor allem eine SiO_x-Raumtemperaturbeschichtung in Frage. In diesem Falle wäre allerdings die Beschichtungsausbeute auf den CNTs deutlich zu erhöhen.

Die Elektronenstrahlschädigung von SiO_2 hatte zur Folge, daß der Nachweis einer chemischen Bindung zwischen SiO_2 und CNTs im Volumenverbund mittels EELS nicht erbracht werden konnte. Wie bereits erwähnt, äußert sich diese Schädigung durch die Verschiebung der Ionisationsenergie der Si-L Kante von 104 eV zu 100 eV infolge Sauerstoffverlusts. Die Ionisationsenergie der Si-L Kante des an C gebunden Si liegt jedoch bei 102 eV (vergleiche Abschnitt 5.4.4 sowie [IMH95]). Eine Unterscheidung zwischen einem SiC-Bindungsanteil und Strahlschädigungseffekten ist deshalb nur bei einem sehr ausgeprägten SiC-Bindungsanteil möglich. Zudem liegt aufgrund der Geometrie der ummantelten CNTs kein EELS-Signal der reinen Grenzfläche vor. Dieses wird vielmehr durch das Signal der relativ dicken Ummantelung überlagert. Eine mögliche Lösung ist hier die - allerdings sehr aufwendige - Präparation einer Querschnittsprobe eines ummantelten CNTs.

8.2.3 Reaktionen in der CNT/ SiO_2 -Grenzfläche in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur

In dieser Arbeit wurden Kohlenstoff-Nanoröhrchen und deren Wechselwirkung mit SiO_2 bzw. SiO_x -Gel bei verschiedenen Temperaturen untersucht, da diese für die Grenzflächeneigenschaften eines CNT/ SiO_2 -Modellverbundes von grundlegender Bedeutung sind. Die Reaktion von Kohlenstoff unterschiedlichster Morphologie und Kristallographie mit Siliziumoxid ist in der Literatur im Detail beschrieben worden (vergleiche hierzu Abschnitt 3.4.1). Der Reaktivität von CNTs, im speziellen mit SiO_2 , ist bisher jedoch keine Beachtung geschenkt worden. Diese stellt insofern einen Spezialfall dar, als die Reaktion ausschließlich an der {002}-Ebene des Graphits (CNT-Mantelflächen) mit einer in den CNT-Endkappen erhöhten Defektkonzentration möglich ist [DRE95]. Tabelle 8.4 faßt die Ergebnisse dieser Arbeit hinsichtlich der Reaktionen von SiO_x bzw. SiO_2 mit CNTs zusammen.

Tabelle 8.4: Herstellungsbedingungen der SiO₂/CNT Grenzflächen.

Grenzfläche in:	Temperatur	Atmosphäre	Grenzflächenreaktion	Bemerkung	Ergebnisse in Abschnitt
Beschichtung	25 °C	Flüssigphase	keine		5.4.2
	1000 °C	Ar-Fluß, 1 bar	keine		
Volumenverbund	1150 °C	>300 mbar Ar	ja	keine neue Phase detektierbar	6.2
Verbundgeltemperung (SiC/CNT)	1550 °C	Hochvakuum, reduzierend	ja	Zerstörung der CNTs von den Endkappen her	7.1

Beschichtungen

Die Beschichtungen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 1000 °C zeigen keine durch EELS bzw. HRTEM nachweisbare Grenzflächenreaktionen zwischen CNTs und Beschichtung. Dies steht in Übereinstimmung mit der Thermodynamik der karbothermischen Reduktion, wie sie in Kapitel 3.4.1 beschrieben ist. Die Tatsache, daß die Hochtemperaturschichten - vermutlich aufgrund ihrer Sprödigkeit – abplatzen, ist ein Zeugnis für die fehlende Bindung an die CNTs.

In diesem Zusammenhang zeigen allerdings theoretische Untersuchungen, daß eine geschlossene SiO_x-Schicht ohne chemische Bindung auf einem CNT stabil sein kann. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit Th. Köhler und G. Seifert von der Universität Paderborn „tight-binding“-Rechnungen herangezogen. Das angewendete Verfahren wurde von Porezag [POR95] beschrieben und die Anwendbarkeit auf SiO- und SiC-Systeme von Gutierrez et al. [GUT96] und Kaschner et al. [KAS97] bewiesen. Eine simulierte Konfiguration eines SiO_x-Zylinders (x = 2,5) auf einem (20,20) SWNT ist in Bild 8.4 dargestellt. Ungesättigte Bindungen am Sauerstoff wurden durch Wasserstoff abgesättigt. Interessanterweise neigt der SiO_x-Zylinder, ohne inneres CNT zu kollabieren, was auf die niedrige Koordinationszahl und damit eine geringe Steifigkeit der Röhrenstruktur zurückzuführen ist. Das innere CNT wirkt somit stabilisierend auf das SiO_x-Röhren. Diese geringe

Stabilität drückt natürlich auch eine große Anfälligkeit gegenüber Defekten im SiO_x -Zylinder aus. Eine hohe Defektdichte in den Hochtemperaturschichten ist - bei allen Unterschieden zwischen Experiment und Theorie - eine weitere Ursache für die Instabilität der Hochtemperaturschichten. Möglicherweise ist die stabilere Raumtemperaturschicht aus SiO_x -Gel mit noch unvernetzten Si-OH-Gruppen in ihrer Struktur, wenn nicht gleich, so doch vergleichbar mit der der stabilen H-abgesättigten berechneten SiO_x -Schicht.

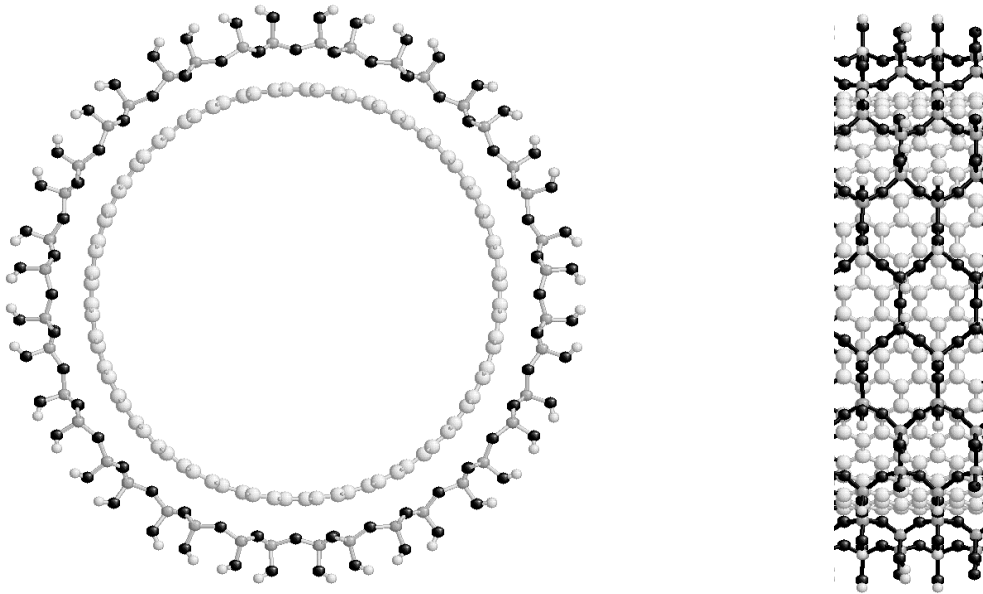
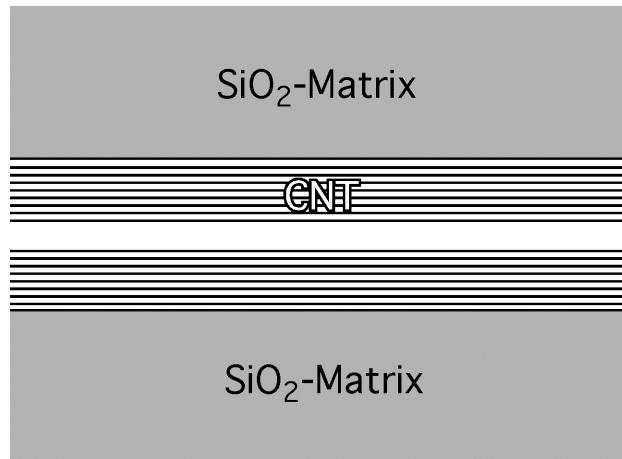


Bild 8.4: Querschnitt und Seitenansicht der Simulation einer einlagigen SiO_x -Schicht auf einem (20,20) Nanoröhrchen ohne Bindung ($x=2,5$) [SEE01a]. Jeweils ein Sauerstoff der SiO_4 -Tetraeder ist durch ein H abgesättigt

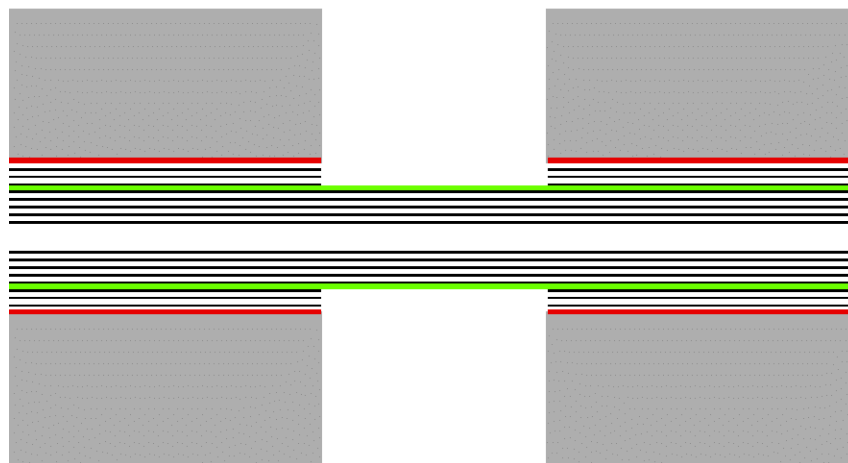
Volumenverbund

Im Volumenverbund, der bei 1150 °C hergestellt wurde, konnten in einer gebrochenen SiO_2 -Ummantelung gerissene äußere CNT-Zylinder bei intakten inneren Zylindern festgestellt werden. Die Gleitfläche, in der die Verschiebung der abgebrochenen Ummantelung stattfindet, liegt somit nicht in der SiO_2 /CNT-Grenzfläche, sondern zwischen zwei inneren Zylindern des CNT. Diese Beobachtung ist im Bild 8.4 schematisch dargestellt.

CNT in SiO₂-Matrix



nach Matrixbruch



- gebundene Grenzfläche
- Gleitfläche

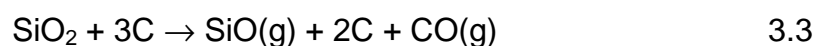
Bild 8.5: Schematische Darstellung des teilweisen Bruches eines CNT innerhalb einer SiO₂-Ummantelung des CNT/SiO₂-Volumenverbundes. Die äußeren Zylinder des CNT sind mit der Matrix gebrochen, was zu einem Abgleiten der gebrochenen auf der Oberfläche der intakten Zylinder führt. Die gebundene CNT/SiO₂-Grenzfläche und die Gleitfläche sind farblich markiert.

Dies deutet auf zwei Tatsachen hin:

- Die Bindung zwischen CNT und Matrix muß so fest sein, daß beim Bruch die Reißfestigkeit der äußeren Graphitzylinder überwunden wird – andernfalls wäre die Matrix in der Grenzfläche CNT/SiO₂ abgeglitten.
- Das gleichzeitige Versagen mehrerer Graphitzylinder deutet auf eine Schwächung der C-C-Bindungen innerhalb der einzelnen Zylinder hin - andernfalls hätte nur der äußere Zylinder versagt.

Dabei würde die letztere These die erste - die einer sehr festen CNT-Matrix-Bindung - relativieren. Beide Thesen sollen hier diskutiert werden:

Wie Untersuchungen zur Kinetik der karbothermischen Reduktion zeigen, ist die Schädigung der äußeren Zylinder von CNTs bei 1150 °C möglich. Dies kann bereits durch die erste Teilreaktion der karbothermischen Reduktion (vergleiche Abschnitt 3.4) entsprechend:



geschehen. Bader und Kreuzberger [BAD84] untersuchten den Gewichtsverlust eines Gemisches aus Kieselglas und Graphit beim Aufheizen auf 1450 °C in Abhängigkeit vom Argondruck. Die Autoren stellten bereits bei 1000 °C und 1 bar Ar-Druck den ersten Masseverlust der Mischung fest. Mit sinkendem Ar-Druck erhöht sich dieser weiter, ohne daß sich jedoch die Schwellentemperatur von 1000 °C verändert. Das heißt: bereits bei dieser Temperatur werden SiO und CO, wenn auch in sehr niedriger Konzentration, entsprechend Gleichung 3.3 unter Zersetzung von SiO₂ und C gebildet. Mit sinkendem Druck steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zusätzlich. Daraus folgt, daß eine Grenzflächenreaktion zwischen CNTs und SiO₂-Matrix - unter Schädigung der äußeren CNT-Zylinder während des Sinterns bei 1150 °C und einem Ar-Druck von 300 mbar - durchaus möglich ist.

In der Tat wurde gezeigt, daß sich eine chemische Bindung von SiO₂ mit einer CNT-Oberfläche ohne deren Zerstörung ausbilden kann. In Zusammenarbeit mit Th. Köhler und G. Seifert konnte dies erstmals mit Hilfe von „tight-binding“ Rechnungen simuliert werden [POR95, GUT96, KAS97, SEE01a]. Es ist damit erstmals gelungen, eine aus SiO₄-Tetraedern bestehende SiO_x-Schicht (x=1,5) epitaktisch an die Oberfläche eines einwandigen (20,20)-Nanoröhrchens an-zu-

passen. Die Schicht und das CNT bilden dabei Si-C-Bindungen aus. Diese simulierte Struktur ist in Bild 8.6 im Querschnitt und in der Seitenansicht dargestellt. Die chemische Bindung zwischen dem Silizium der SiO_x -Schicht und den Kohlenstoffatomen des CNT ist in der Art, daß auf dem CNT isolierte sp^2 gebundene Benzolringe von zu Si gebundenen sp^3 hybridisierten C-Atomen umgeben sind. Die SiO_4 -Tetraeder bilden dabei einen Sechsring.

Es wurden auch Rechnungen für eine SiO_x -Schichtanbindung über Si-O-C Brücken durchgeführt. Diese Konfiguration erwies sich aber als instabil.

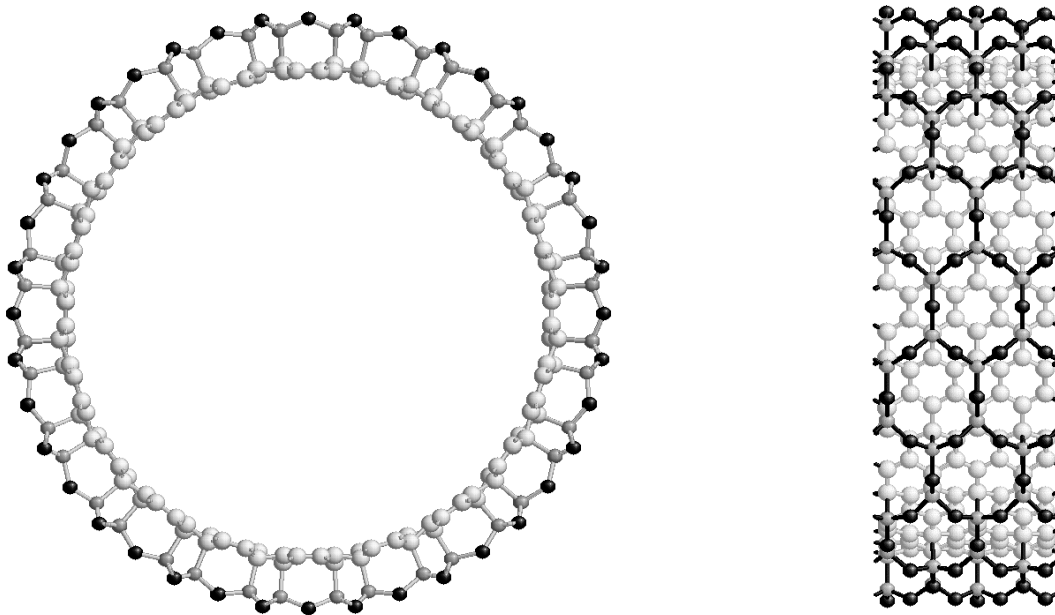


Bild 8.6: Querschnitt und Seitenansicht der Simulation einer einlagigen SiO_x -Schicht auf einem (20,20) Nanoröhrchen mit Si-C Bindung ($x=1,5$).

Die theoretisch mögliche Bildung von Si-C Bindungen zwischen CNT und SiO_x -Ummantelung ist bei 1150 °C durch karbothermische Reduktion auch praktisch möglich. So erhitzen Poch und Dietzel [POC62] ein SiO_2/C -Gemisch (Pulver mit Korngrößen zwischen 10 und 30 μm) im Ar-Strom auf 1250 °C und fanden nach 55 h die 50 %ige Umsetzung zu SiC. Sie verweisen auf die besonders förderliche Rolle des Ar bei die SiC-Bildung, die in CO-Atmosphäre nicht stattfindet. Untersuchungen zur Reaktion bei 1150 °C liegen zwar nicht vor; die Fragestellung im hier diskutierten CNT/ SiO_2 -Verbund betrifft allerdings auch nicht die prozentuale Umsetzung in SiC, sondern eine sehr lokale Grenzflächenreaktion. Diese muß nur zur Anbindung der äußeren Schicht der CNTs an die SiO_2 -Matrix über Si-C-

Bindungen führen. Hierfür ist eine vorangehende bzw. gleichzeitige Schädigung der äußeren CNT-Zylinder (entsprechend Gleichung 3.3) sogar förderlich, da erstens reaktive Defekte an der CNT-Oberfläche entstehen und zweitens reaktives SiO-Gas entsteht, welches mit C selbst SiC bildet. Somit kann diese Schädigung - wenn in begrenztem Maße vorhanden - auch als in situ Aktivierung der CNT-Oberfläche - ähnlich einer chemischen Modifizierung mit Br₂ (vergleiche Abschnitt 5.2.2) - aufgefaßt werden.

Somit kann auf die Existenz von SiC-Bindungen in den CNT/SiO₂-Grenzflächen des CNT/SiO₂- Modellverbundes aus dem Experiment (Bilder 6.14 und 8.5) in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen (Bild 8.6) geschlossen werden. Folglich ist eine Faser-Matrix-Bindung in einem - mit MWNTs gefüllten – Verbundwerkstoff möglich. Dies widerspricht den theoretischen Betrachtungen von Ruoff und Lorents [RUO95] (vergleiche Abschnitt 3.3.3), die MWNTs als potentielle Verstärkungsfasern wegen fehlender Faser-Matrix-Bindung ausgeschlossen hatten. Zusätzlich konnte neben einer Faser-Matrix-Bindung gleichzeitig ein Faser-„pull-out“ beobachtet werden, und zwar durch das Abgleiten gerissener äußerer CNT-Zylinder auf inneren unbeschädigten Zylindern. Ein solcher Faser-“pull-out“ ist, wie Rühle und Evans [RÜH89] sowie Campbell et al. [CAM90] fanden, ein grundlegender Mechanismus zur Erhöhung der Zähigkeit in faserverstärkten Verbunden (vergleiche hierzu Abschnitt 3.3.3).

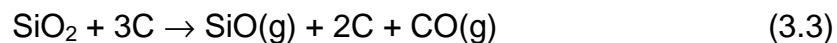
Zusammenfassend zeigen die hier diskutierten Ergebnisse, daß CNTs das Potential zur Verstärkung und zur Erhöhung der Zähigkeit spröder Werkstoffe haben. Für optimale Ergebnisse weisen Campbell et al. [CAM90] auf eine optimale Kombination der Reißüberbrückung durch die Fasern und der Faser-Matrix-Ablösung hin. Dies stellt - neben der Matrixoptimierung - eine Herausforderung an die Optimierung der Grenzflächeneigenschaften zwischen CNT und Matrix dar. Es ist hierfür von entscheidender Bedeutung, die Sintertemperatur und die Sinteratmosphäre anzupassen (vergleiche Abschnitt 3.4.1). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, CNTs durch die in dieser Arbeit vorgestellte Modifizierung der CNT-Oberflächen mittels Brombehandlung (Abschnitt 8.1.1) bzw. mit den Beschichtungsverfahren (Abschnitt 8.1.2) vorzubehandeln.

Verbundgel-Temperung bei 1550 °C

Nach dem Tempern des CNT/SiO_x-Verbundgels bei 1550 °C ist SiO_x vollständig zu kristallinem SiC reagiert. Es konnten CNTs gefunden werden, die mit SiC-Kristalliten verwachsen sind. Dabei entsteht der Eindruck, daß die angebundenen SiC-Kristalle auf Kosten der CNTs, ähnlich wie in Reaktionsgleichung 3.4, durch folgende Reaktion wachsen:



Dabei stammt das Si nach Gleichung 3.3 mit:



aus der Zersetzung von SiO₂ und C.

Im Gegensatz zum Modell der Anbindung von SiO_x an ein CNT im Bild 8.6 besteht hier die Bindung nicht über die {002} Ebene des CNTs sondern über die reaktiven {hk0} Ebenen des offenen CNTs. Die TEM-Aufnahmen deuten darauf hin, daß die Öffnung der CNTs von den defektreichen Endkappen her durch deren Umwandlung in SiC-Kristalle beginnt und dann entlang der Rotationsachse des CNTs fortschreitet. Insofern dokumentieren die Bilder 7.1a, 7.2a und 7.1c - in dieser Reihenfolge - Stadien der Auflösung von CNTs durch Umwandlung in SiC. Da bei 1550 °C die Bildung des SiC im chemischen Gleichgewicht erfolgt, kann keine Whiskerbildung beobachtet werden. Vielmehr wachsen die SiC-Kristalle unter Minimierung der Oberfläche in alle Richtungen.

Die ELNES der C-Kante, gemessen an der Grenzfläche zwischen einem SiC-Kristallit und einem CNT, ist in Bild 8.7 (Spektrum 2 aus Bild 7.3b) im Vergleich zu einem simulierten Spektrum aus der Überlagerung der Spektren 1 (CNT: 35 %) und 3 (SiC: 65 %) dargestellt. Beide Spektren stimmen sehr gut überein. Dies weist darauf hin, daß ein reines CNT ohne Übergangsphase direkt an SiC gebunden ist.

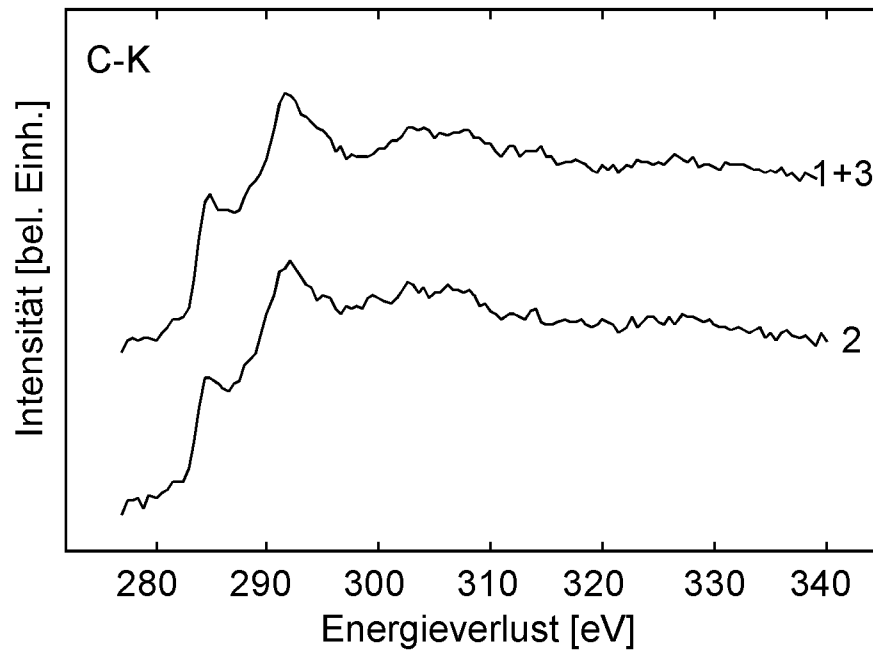


Bild 8.7: ELNES der C-K Kante, gemessen im Grenzbereich zwischen dem CNT und dem Kristallit, im Vergleich zu einem simulierten Spektrum bestehend zu 0,35 Anteilen aus der C-Kante des CNT und zu 0,65 Anteilen aus der C-K Kante des SiC.

Der einzige Bericht über ähnliche Kontakte stammt von Zhang et al. [ZHA99] für SWNTs und SiC-Nanokristalle. Die Autoren heizten auf Si-Scheiben liegende SWNTs auf Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C. Diese Temperaturen sind deutlich niedriger als die in vorliegender Arbeit verwendeten. Daß trotzdem eine Reaktion möglich ist, erklärt sich durch die deutlich höhere Krümmung und damit höhere Reaktivität der Graphitwände in einwandigen CNTs (SWNTs). Ähnlich wie in Bild 7a wandeln sich die SWNTs von den Endkappen her in SiC um. Vereinzelt konnten Zhang et al. auch die Bildung sehr unregelmäßiger Nano-whisker beobachten. S. Iijima betonte [IIJ91, IIJ93], daß, aufgrund der teilweise halbleitenden Eigenschaften von CNTs, Kontakte mit anderen Halbleitern hochinteressante Heterostrukturen für elektronische Anwendungen darstellen.

8.3 Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich der Verbundeigenschaften

8.3.1 Oxidationsbeständigkeit des Volumenverbundes

Die TGA des Volumenverbundes an Luft ergeben, daß 16 % des Kohlenstoffs im Verbund bis zu einer Temperatur von 1200 °C nicht oxidiert. Diese Beständigkeit ist deutlich höher als die reinen CNT-Materials, das bereits bei 810 °C vollständig oxidiert (vergleiche Bild 5.3 in Abschnitt 5.2.2). Es ist somit ein effektiver Oxidationsschutz erreicht worden, der aufgrund der TEM- als auch der REM-Charakterisierung auf eine dichte Ummantelung von SiO₂ zurückgeführt werden kann.

Ein leichter Anstieg des Kohlenstoffverlustes zwischen 1000 °C und 1200 °C deutet allerdings auf eine langsame Oxidation der CNT auch bei dieser Temperatur hin. Hiefür ist die bereits beginnende Reaktion von SiO₂ und CNTs aufgrund der karbothermischen Reduktion verantwortlich (vergleiche auch Abschnitt 8.2.3).

Der nach wie vor hohe Anteil oxidierten Kohlenstoffs von 84 % geht vermutlich auf die Mikrostruktur des Verbundes zurück: Ein hohes Porenvolumen von 15 % sowie ein Rißnetzwerk führen dazu, daß Sauerstoff in den Verbund gelangt und ein Teil des Kohlenstoffs oxidiert.

Vergleichbare Ergebnisse anderer Autoren, die einen Oxidationsschutz von CNTs bis zu Temperaturen um 1200 °C erreichen, liegen bei Fertigstellung dieser Arbeit nicht vor. Die Erhöhung des Anteils oxidationsgeschützter CNTs sollte sich durch Reduzierung der Porosität und Rißbildung infolge optimierter Syntheseparameter realisieren lassen. Dies könnte durch einen Heißpreßvorgang geschehen, wie in den Abschnitten 8.1.3 und 8.2.1 bereits diskutiert ist.

8.3.2 Mechanische Eigenschaften des Volumenverbundes

Die Biegefestigkeit der Verbundproben ist mit maximal 25 MPa relativ gering. Die hohe Rißdichte und Porosität sowie Kohlenstoffagglomerate in der Verbundmatrix (vergleiche Abschnitt 5.3.3) dürften hauptsächlich für diese geringe Festigkeit verantwortlich sein. Die Streuung der Festigkeitswerte ist für ein sprödes Material,

wie SiO₂, typisch [KIN76]. Der Elastizitätsmodul des Verbundes liegt zwischen 12 und 31 GPa und damit zwar innerhalb der Größenordnung aber unter dem des reinen Silikatglases (50 bis 70 GPa [FAN93]). Im Zusammenhang mit dieser Messung ist die vom Idealfall stark abweichende Geometrie der Biegeproben zu erwähnen. Diese entsteht durch Schrumpfung während des Sinterprozesses. Dadurch lag während der 4-Punkt-Biegung kein einachsiger Spannungszustand vor. Die Meßwerte für die Durchbiegung sind dadurch stark fehlerbehaftet und beeinflussen somit den Wert des E-Moduls.

Eine durch die CNTs bedingte „Duktilität“ der Proben konnte nicht festgestellt werden. In einer einzelnen Messung zeigt das Spannungs-Durchbiegungs-Diagramm kurz vor dem Bruch eine Verringerung des Spannungsanstiegs. Dieser Effekt könnte auf einen „pull-out“ von CNTs zurückzuführen sein, ist aber nicht ausreichend signifikant.

In der Literatur konnten Kuzumaki und Mitarbeiter [KUZ97] einen CNT-„pull-out“ an CNT-verstärktem C₆₀ nachweisen. Die von diesen Autoren hergestellten Verbunde wiesen allerdings - im Gegensatz zu den in dieser Arbeit untersuchten Verbunden - eine sehr homogene Mikrostruktur auf. Ma et al. [MA98] untersuchten 1998 einen SiC/CNT Verbund und stellten eine Erhöhung der Biegefestigkeit durch die CNT-Füllung um etwa 10 % fest. Diese Autoren nahmen allerdings keine Charakterisierung der Mikrostruktur des Verbundes vor, wodurch ein ursächlicher Zusammenhang von Festigkeitssteigerung und CNT-Füllung nicht hergestellt werden kann. Demgegenüber wiesen die von Flauhaut et al. [FLA00] hergestellten CNT/Al₂O₃-Verbunde eine Veränderung des Gefüges (z.B. Kornfeinung) der keramischen Matrix mit steigendem CNT-Gehalt auf. Auch sie konnten einen Verstärkungseffekt nicht mit einem Gehalt von CNTs in der oxidischen Matrix korrelieren, was sie mitunter auf den Einfluß der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften zurückführten.

Ähnlich liegt der Fall im vorliegenden CNT/SiO₂-Verbund: Die mechanischen Eigenschaften der CNT/SiO₂-Verbunde werden hauptsächlich durch die heterogene Mikrostruktur der Matrix bestimmt. Deshalb ist ein eventueller Verstärkungseffekt der CNTs nicht nachweisbar. Voraussetzung für weitere Untersuchungen ist somit die Optimierung der Verbundsynthese und die Erhöhung des CNT-Gehaltes im Verbund, der mit etwa 3-4 Masse% gering ist. Des Weiteren ist

die Optimierung der Verbundsynthese notwendig, wie bereits in den Abschnitten 8.1.3 und 8.2.3 beschrieben ist.

Kapitel 9 SiC-Nanowhisker im Lichtbogen: Diskussion

9.1 Charakterisierung der SiC-Nanowhisker

Die HRTEM und die Elektronenbeugung der im Lichtbogen entstandenen Nanowhisker ergab, daß sie aus SiC bestehen. Der karbidische Charakter des Siliziums konnte mittels Vergleiches der ELNES sowohl der Si-L Kante als auch der Si-K Kante, gemessen an den Whiskern und einer SiC-Referenz, nachgewiesen werden. Auch beim Vergleich der Si-L Kanten ergibt eine gute Übereinstimmung mit aus der Literatur Bekanntem [REZ91, GAR94]. Obwohl die Kantenform und die Kantenlage eindeutig SiC zugeordnet werden können, sind jedoch kleine Schultern, die sich in der Si-L ELNES der Referenz deutlich finden lassen (106,5 eV, 112 eV, 116 eV, 120 eV), im Spektrum des Whiskers verwaschen oder nicht vorhanden. Noch deutlicher wird dieser Effekt an der Si-K Kante. Für den Whisker ist hier das Hauptmaximum bei 1857 eV deutlich breiter und die nachfolgende Struktur der Kante fast verschwunden. Dieses Phänomen wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Es ist möglicherweise mit einer hohen Anzahl von Kristalldefekten, wie z. B. Leerstellen oder in Lösung befindlichen Eisenatomen unterhalb der Nachweisgrenze, erklärbar. Diese können eine lokale Veränderung der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen sowie der Zustandsdichte im Si nach sich ziehen und somit die ELNES beeinflussen.

Die Quantifizierung der EEL-Spektren erfolgte mittels des Programmes EL/P 3.0 (Fa. Gatan). Bei Verwendung der Hartree-Slater Approximation des Wirkungsquerschnittes wurde ein Kohlenstoffanteil von 68 % bestimmt, der deutlich von der Stöchiometrie des SiC abweicht. Der Wirkungsquerschnitt, ermittelt durch die Quantifizierung einer SiC Referenzprobe, ergab 61 % Kohlenstoff und erscheint somit realistischer. Der Grund für diesen Kohlenstoffüberschuß dürfte in der graphitischen Ummantelung der Whisker liegen. Unter Berücksichtigung der Betrachtungen in Abschnitt 4.3.4 ist der gemessene Kohlenstoffüberschuß mit 11 % bzw 18 % ein realistischer Wert und läßt auf eine Schichtdicke des ungeordneten Graphits entsprechend ca. zwei geordneten Graphitlagen schließen.

Aus der Literatur bekannte Untersuchungen zur Herstellung von SiC-Nanowhiskern beruhen auf der Verwendung von CNTs und Kohlenstoff Nanopartikeln als

„Template“ und deren karbothermischer Umwandlung mittels SiO Gas [DAI95, HAN97, MEN99, TAN00] bzw. auf katalytischem Wachstum nach dem VLS-Mechanismus [LAI00, PEN00].

Die vorgelegte Arbeit behandelt erstmals die Synthese von SiC-Nanowhiskern im Lichtbogenverfahren. Die in anderen Labors hergestellten Whisker weisen eine sehr viel breitere Durchmesser-Verteilung im Bereich von 2 nm bis 50 nm auf. Die hier beschriebenen - im Lichtbogen produzierten - Whisker haben dahingegen eine sehr enge Durchmesser-Verteilung zwischen 10 nm und maximal 15 nm. Bei den Verfahren auf „Templat“-Basis wird die Whiskerdicke hauptsächlich durch den Durchmesser der „Template“ bestimmt, bei den katalytischen Verfahren ist die Größe der Partikel - ähnlich dem Wachstum von Kohlenstofffasern [BAK75] – entscheidend.

Ein weiterer markanter Unterschied zu den o. g. Veröffentlichungen ist die fehlende SiO₂-Ummantelung der Lichtbogenwhisker. Diese bildet sich normalerweise durch Oxidation des SiC an Luft und ist der Grund für die hohe Oxidationsbeständigkeit von SiC. Die im Lichtbogen hergestellten Whisker sind dahingegen von ungeordneten Graphitschichten umgeben. Da keine spontane SiO₂-Schichtbildung beobachtet werden konnte, sind diese Graphitschichten offensichtlich dicht genug, um eine oberflächliche Oxidation des SiC zu verhindern.

9.2 Wachstumsmechanismus der SiC-Nanowhisker

SiC-Nanowhisker entstanden im Lichtbogenprozeß nur, wenn die Füllung der Anode des Lichtbogens mit Eisen dotiert war. Daraus kann geschlossen werden, daß ein katalytisches Wachstum der SiC-Nanowhisker vorliegt. Bootsma und Mitarbeiter [BOO71] berichteten erstmals vom katalytischen Wachstum mikrometergroßer SiC-Whisker unter Beteiligung von Eisenpartikeln. Sie schlugen als Wachstumsmechanismus den VLS-Mechanismus vor, der bereits von Wagner und Ellis [WAG65] vorgestellt worden war (vergleiche Abschnitt 3.4.2). Bootsma et al. gelang die Herstellung von SiC-Whiskern durch gemeinsames Heizen von Fe, SiO₂ und C in H₂ Atmosphäre bei 1200 °C. Typisch für die nach dem VLS-Mechanismus hergestellten Whisker ist eine Fe-reiche Metallkugel, die an der Spitze zurückbleibt.

Im Vergleich bestehen zwischen dem herkömmlichen VLS-Verfahren und dem Lichtbogenprozeß für SiC-Nanowhisker zwei wesentliche Unterschiede: Die Temperatur des Kohlenstoffsubstrates (Graphitkathode des Lichtbogens, siehe Bild 5.1) erreicht deutlich höhere Temperaturen. Zudem konnte kein Eisen innerhalb der Nanowhisker bzw. an deren Spitze gefunden werden. Diese Tatsachen führten im Rahmen dieser Arbeit zur Entwicklung eines neuen Wachstumsmodells zur Bildung von SiC-Nanowhiskern im Lichtbogenofen nach einem zweistufigen VLS-Mechanismus. Zur Veranschaulichung ist dieser in Bild 9.1 schematisch dargestellt.

Zweistufiger VLS-Mechanismus:

Die erste Stufe findet kurz nach Zündung des Lichtbogens statt. Fe wird aus dem Lichtbogen auf der noch kalten Kathode abgeschieden. Aus dem Fe-Si Phasendiagramm in Bild 9.2 ist eine Schmelzpunktniedrigung des Eisens bis zu 1200 °C, aufgrund der Bildung eines Eutektikums bei einem Si-Gehalt von ca. 30 at%, ersichtlich. Durch die Aufheizung der Kathode über 1210 °C können sich somit Si-reiche Fe-Tropfen bilden, in denen sich C aus der Gasatmosphäre löst (Bild 9.1a). Durch einen Temperaturgradienten und Übersättigung an Si und C scheidet sich dann SiC gerichtet ab (Bild 9.1b). Bis hierhin entspricht dies dem klassischen VLS-Wachstumsmechanismus für SiC-Whisker.

Bei steigender Temperatur an der Kathode über 1410 °C (d. h. der Schmelztemperatur des Si) kann sich das Whiskerwachstum ohne Fe unter Beteiligung einer Si-reichen Schmelze vollziehen. Dies geht aus dem Si-C Phasendiagramm in Bild 9.3 hervor. Eine derartige Möglichkeit des Whiskerwachstums mit Si-reicher Schmelze wurde bereits durch Belmonte et al. [BEL96] für das Wachstum von SiC-Whiskern im Mikrometerbereich vorgeschlagen. Bei einer Temperatur über 1540 °C (d. h. der Schmelztemperatur des Eisens) steigt der Dampfdruck des Eisens an, und es kann in die an Fe arme Atmosphäre des Rezipienten verdampfen (Bild 9.1b). Dieser Prozeß wird, im Vergleich zur Herstellung von herkömmlichen makroskopischen SiC-Whiskern, zusätzlich durch den kleinen Krümmungsradius des Schmelzetropfens an der Spitze der Nanowhisker begünstigt. Der Abschluß des Whiskerwachstums liegt im hohen C-Überschuß im Rezipienten begründet. Der Si-reiche Schmelzetropfen wandelt sich peritektisch in SiC um und beendet das Wachstum (Bild 9.1c).

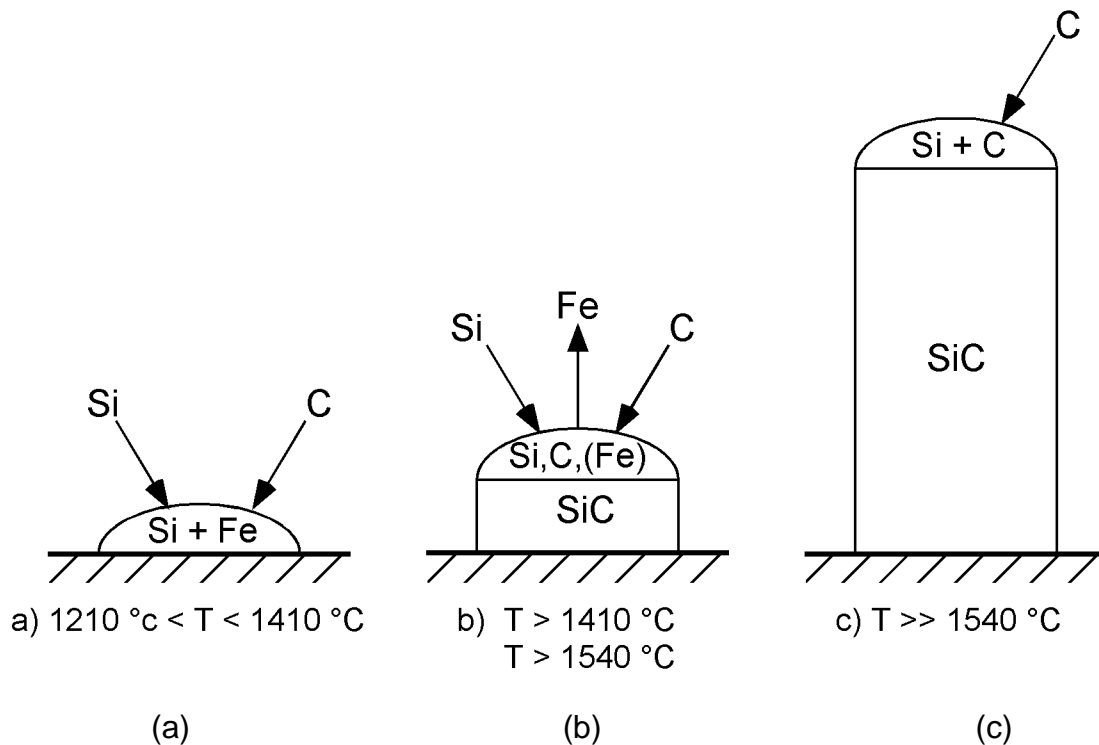


Bild 9.1: Schematische Darstellung des zweistufigen VLS-Mechanismus zur Bildung von SiC-Nanowiskern im Lichtbogenofen. a) Bildung einer Si-haltigen Fe-Schmelze, Lösung von C und Abscheidung von SiC. b) $T > 1410\text{ °C}$ - Möglichkeit einer Si-reichen Schmelze, $T > 1538\text{ °C}$ - Verdampfung des Fe. c) Wachstumsabschluß durch C-Überschuß.

Somit gelang es, mit der vorgelegten Arbeit erstmals einen modifizierten VLS-Mechanismus für das Wachstum von SiC-Nanowiskern im Lichtbogen vorzustellen. Gekennzeichnet ist er durch eine sich ändernde Zusammensetzung des katalytischen Schmelzetropfens. Der Katalysator Eisen initiiert dabei - in einer primären Stufe - das Whiskerwachstum. Bei ausreichend hoher Temperatur wird die Rolle des Eisens vom Silizium übernommen. Eine exakte Überprüfung dieses Wachstumsmodells ist derzeit aufgrund fehlender Kenntnis der Temperatur- und Konzentrationsverhältnisse in der Reaktionszone nicht möglich.

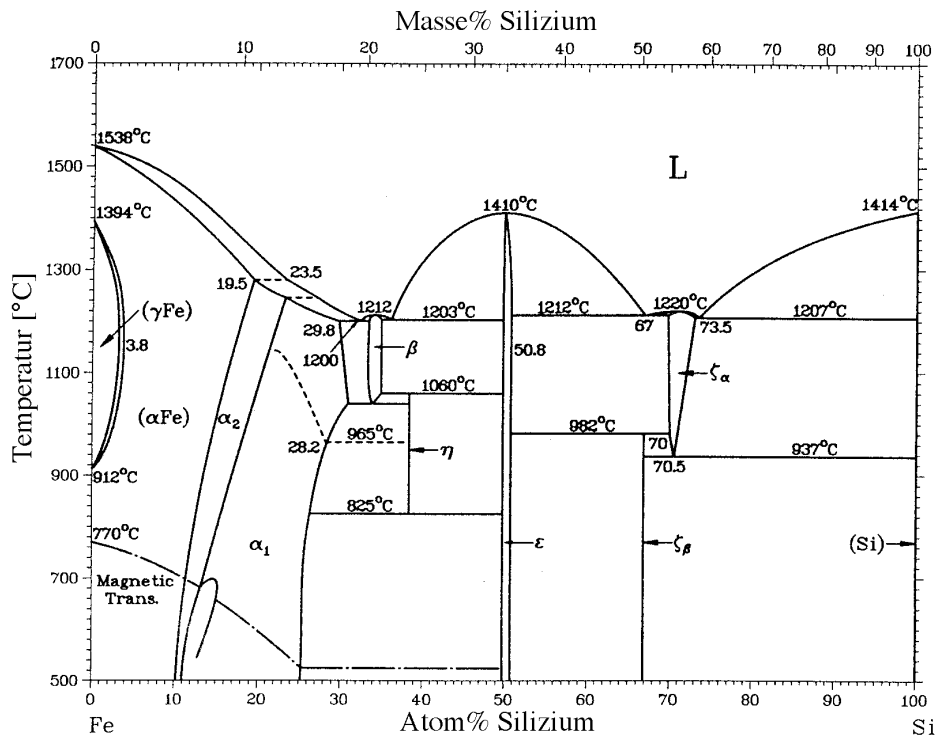


Bild 9.2: Phasendiagramm des Systems Fe-Si.

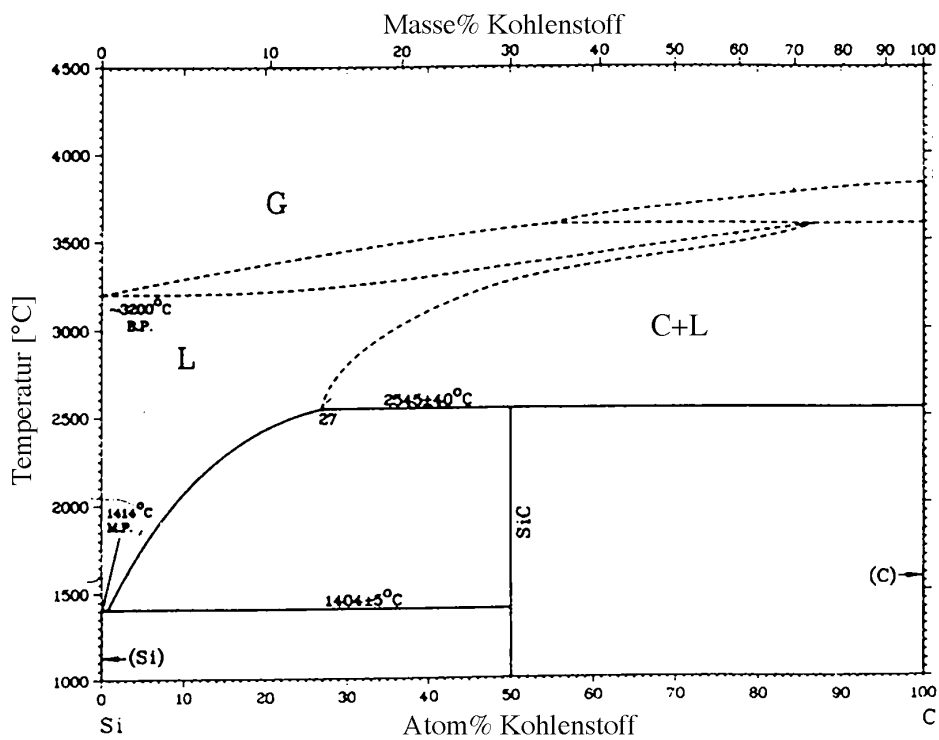


Bild 9.3: Phasendiagramm des Systems Si-C

Kapitel 10 Ausblick auf weitere Untersuchungen

Weitere vertiefte Untersuchungen sollten vor allem der Syntheseoptimierung des Verbundes gelten. So sind die Effekte der CNT-Füllung auf die mechanischen Eigenschaften des hergestellten SiO₂/CNT Modellverbundes durch den starken Einfluß der Mikrostruktur (Poren, Risse, Kristallisierung) überlagert. Eine Homogenisierung der Mikrostruktur läßt sich beispielsweise durch Unterdrückung der Kristallisation der SiO₂-Matrix erreichen. Dies ist durch die Verwendung gemischter Oxide mit unterschiedlichen Konzentrationen von Na₂O oder B₂O₃ im SiO₂ erreichbar. Durch die damit einhergehende Verringerung des Glastransformationspunktes und der Viskosität sollte auch eine verbesserte Verdichtung der Matrix bei niedrigeren Sintertemperaturen gewährleisten.

Während der Entstehung dieser Arbeit wurden wichtige Fortschritte in der Technologie zur katalytischen Herstellung von CNTs, vor allem hinsichtlich Ausbeute und Reinheit [KAM00], gemacht. Es wäre daher wichtig, in Zukunft derartiges Material im Modellverbund zu verwenden und den zur Zeit noch geringen Anteil von CNTs im Verbund zu erhöhen. Vor allem die verbesserte Reinheit dieses CNT-Materials sollte die Herstellung von Verbunden mit verbesserter Homogenität ermöglichen.

Eine Herausforderung für die TEM-Probenpräparationstechnik ist die Herstellung von Querschnittsproben einzelner CNTs im Verbund. So ließen sich die Bindungsverhältnisse in der Grenzfläche zwischen CNTs und Matrix direkt mittels analytischer TEM charakterisieren. Hierbei ist die Untersuchung des Schädigungsverhaltens von CNTs im Präparationsprozeß von besonderer Wichtigkeit, da bisher - abgesehen von dieser Arbeit - keine Erfahrungen in der klassischen Präparation CNT-haltiger Verbunde durch Konkavschleifen und Ionenbeschuß berichtet wurden.

Literaturverzeichnis

- [CHA13] D.L. Chapman, A contribution to the theory of Electrocapillarity, Phil. Mag. 25 (1913) 475.
- [GOU17] G. Gouy, Sur la fonction électrocapillaire, Ann. Phys. 1 (1917) 129-183.
- [JUZ57] R. Juza, P. Jönck, A. Schmeckenberger, Z. Anorg. Allg. Chem. 292 (1957) 34-45.
- [POC62] W. Poch, A. Dietzel, Die Bildung von Siliziumkarbid aus Siliziumdioxid und Kohlenstoff, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 59 (1962) 413-446.
- [WAG65] R.S. Wagner, W.C. Ellis, The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon, Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1053-1064.
- [BUL68] V.N. Bulanov, A.A. Korol, I.M. Maister, Soviet Powder Met. Metal Ceram. (1968) 566-569.
- [BOO71] G.A. Bootsma, W.F. Knippenberg, G. Verspui, Growth of SiC whiskers in the system SiO₂-C-H₂ nucleated by iron, Journal of Crystal Growth 11 (1971) 297-309.
- [BAK75] R.T.K. Baker, G.R. Gadsby, R.B. Thomas, R.J. Waite, The production and properties of filamentous carbon, Carbon 13 (1975) 211-214.
- [OBE76] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, Journal of Crystal Growth 32 (1976) 335-349.
- [RIC77] R.W. Rice, Microstructure dependence of mechanical behaviour of ceramics, in: Treatise on materials science and technology, Properties and microstructure, Vol. 11 (Academic Press, London, UK, 1977) 199-381.
- [SCH77] H. Scholze, Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften (Springer, Berlin, 1977).
- [VIS78] F. Viscomi, L. Himmel, Kinetic and mechanistic study on the formation of silicon carbide from silica flour and coke breeze, Journal of Metals 30 (1978) 21-24.
- [ILE79] R.K. Iler, The Chemistry of Silica (Wiley, New York, 1979).
- [PET80] E. Pettenpaul, W. von Münch, G. Ziegler, Silicon carbide devices, in: Ninth European Solid State Device Research Conference (ESSDERC) and the Fourth Symposium on Solid State Device Technology. Inst. Phys. 1980 (Bristol, UK, 1980) 21-35.

- [SHA80] B.L. Sharma, S.C. Gupta, Metal-semiconductor Schottky barrier junctions. I. Fabrication, *Solid State Technology* 23 (1980) 97-101.
- [TAY83] M. Taya, A. Daimaru, Macroscopic fracture surface energy of unidirectional metal matrix composites: experiment and theory, *Journal of Materials Science* 18 (1983) 3105-3116.
- [BAD84] E. Bader, T. Kreuzberger, Die Reaktionen von SiO₂-Pulvern verschiedener Modifikationen mit Graphit unter Argon-Atmosphäre 0...1000 mbar im Temperaturbereich bis 1450 °C, *Silikattechnik* 35 (1984) 372-375.
- [KRO85] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature* **331** (1985) 162-163.
- [TAR85] M. Tarasevich, Ultrasonic hydrolysis of a metal alkoxide without alcohol solvents., *Am. Ceram. Bull.* 63 (1985) 500-500.
- [RÜH87] M. Rühle, B.J. Dalgleish, A.G. Evans, On the toughening of ceramics by whiskers, *Scripta Metallurgica* 21 (1987) 681-686.
- [ESQ88] L. Esquivas, J. Zarzycki, Sonogels: An alternative method in sol-gel processing, in: J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich (Eds.), *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* (John Wiley & Sons, San Diego, 1988) 255-270.
- [MUN88] M. Munro, C.P.Z. Lai, The elevated-temperature dependence of fracture energy mechanisms of hybrid carbon-glass fibre reinforced composites, *Journal of Materials Science* 23 (1988) 3129-3136.
- [PRA88] S. Praver, C.J. Rossouw, Structural investigation of helium ion-beam-irradiated glassy carbon, *Journal of Applied Physics* 63 (1988) 4435-4439.
- [REI89] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy* (Springer, Berlin, 1989).
- [RÜH89] M. Rühle, A.G. Evans, High toughness ceramics and ceramic composites, *Progress in Materials Science* 33 (1989) 85-167.
- [BRI90] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.: *Sol-Gel Science*, Academic Press (1990).
- [CAM90] G.H. Campbell, M. Rühle, B.J. Dalgleish, A.G. Evans, Whisker toughening: a comparison between aluminium oxide and silicon nitride toughened with silicon carbide, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 521-530.
- [CAN90] L.T. Canham, Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046-1048.
- [KRÄ90] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Solid C₆₀: a new form of carbon, *Nature* 347 (1990) 354-358.

- [ALI91] B. Alince, J. Petlicki, T.G.M. Vandeven, Kinetics of colloidal particle deposition on pulp fibers .1. Deposition of clay on fibers of opposite charge, *Colloids and Surfaces* 59 (1991) 265-277.
- [BAT91] P.E. Batson, Current trends for EELS studies in physics, *Microscopy Microanalysis Microstructure* 2 (1991) 395-402.
- [DOR91] L. Dori, J. Bruley, D.J. DiMaria, P.E. Batson, J. Tornello, M. Arienzo, Thin-oxide dual-electron-injector annealing studies using conductivity and electron energy-loss spectroscopy, *Journal of Applied Physics* 69 (1991) 2317-2323.
- [IIJ91] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354**, (1991) 56-58.
- [REZ91] P. Rez, X. Weng, H. Ma, The interpretation of near edge structure, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 2 (1991) 143-151.
- [STE91] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S. M. Huang, R. Kaner, F. Diederich, K. Holczer, Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} , *Nature* 351 (1991) 632.
- [BIR92] P.R. Birkett, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, Preparation and characterization of $C_{60}Br_6$ and $C_{60}Br_8$, *Nature* 357 (1992) 479.
- [EBB92] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes, *Nature* 358 (1992) 220.
- [HAM92] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors: graphitic microtubules, *Physical Review Letters* 68 (1992) 1579-1581.
- [MIN92] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, Are fullerene tubules metallic?, *Physical Review Letters* 68 (1992) 631.
- [SAI92a] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of chiral graphene tubules, *Applied Physics Letters* 60 (1992).
- [SAI92b] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} , *Physical Review B-Condensed Matter* 46 (1992) 1804-1811.
- [AJA93a] P.M. Ajayan, S. Iijima, Capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature* 361 (1993) 333-334.
- [AJA93b] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Opening Carbon Nanotubes with Oxygen and Implications for Filling, *Nature* 362 (1993) 522.
- [AJA93c] P.M. Ajayan, S. Iijima, T. Ichihashi, Electron Energy Loss Spectroscopy of Nanometer Sized Carbon Tubes, *Physical Review B* 47 (1993) 6859.

- [BET93] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. deVries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, *Nature* 363 (1993) 605-607.
- [BIR93] P.R. Birkett, A.G. Avent, A.D. Darwish, H.W. Kroto, R. Taylor, D.R.M. Walton, Preparation and ^{13}C NMR spectroscopic characterisation of C_{60}Cl_6 , *Chem. Comm.* 15 (1993) 1230-1232.
- [CHE93] G.S. Chen, C.B. Boothroyd, C.J. Humphreys, Novel fabrication method for nanometer-scale silicon dots and wires, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 1949-1951.
- [END93] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto; *Journal of Physics & Chemistry of Solids* 54 (1993) 1841-1848.
- [FAN93] G. Fantozzi, C. Olagnon, Ceramic Matrix Composites, in: T.-W. Chou (Ed.), *Structure and Properties of Composites*, Vol. 13 (VCH, Weinheim, 1993) 183-238.
- [IIJ93] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603-615.
- [KIM93] J.-K. Kim, J.-W. Mai, Interfaces in Composites, in: T.-W. Chou (Ed.), *Structure and Properties of Composites*, Vol. 13 (VCH, Weinheim, 1993) 239-289.
- [OVE93] G. Overney, W. Zhong, D. Tománek, Structural rigidity and low frequency vibrational modes of lang carbon tubules, *Zeitschrift für Physik D* 27 (1993) 93-96.
- [PAR93] A. Parvizi-Majidi, Fibers and Whiskers, in: T.-W. Chou (Ed.), *Structure and Properties of Composites*, Vol. 13 (VCH, Weinheim, 1993) 25-88.
- [TSA93] S.C. Tsang, P.J.F. Harris, M.L.H. Green, Uncapping and thinning of carbon nanotubes by selective oxidation using carbon dioxide, *Nature* 362 (1993) 520.
- [WHI93] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire, Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules, *Physical Review B Condensed Matter* 47 (1993) 5482-5488.
- [ZAR93] J. Zarzycki, Sonogels, *Heterogeneous Chemistry Reviews* 1 (1993) 243-253.
- [AJA94] P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, Carbon Nanotubes As Removable Templates For Metal Oxide Nanocomposites and Nanostructures, *Nature* 375 (1995) 564-567.
- [DUJ94] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes, *Science* 265 (1994) 1850.

- [GAR94] L.A.J. Garvie, A.J. Craven, R. Brydson, Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals, *American Mineralogist* 79 (1994) 411-425.
- [HOV94] M.M. Hoveland, J.B. Danner, J.M. Vohs, D.A. Bonnell, Initial stages of SiO_x deposition on graphite, *J. Mat. Res.* 9 (1994) 933-939.
- [AJA95] P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, Carbon Nanotubes As Removable Templates For Metal Oxide Nanocomposites and Nanostructures, *Nature* 375 (1995) 564-567.
- [DAI95] H.J. Dai, E.W. Wong, Y.Z. Lu, S.S. Fan, C.M. Lieber, Synthesis and Characterization Of Carbide Nanorods, *Nature* 375 (1995) 769-772.
- [DES95] J.F. Despres, E. Daguerre, K. Lafdi, Flexibility Of Graphene Layers In Carbon Nanotubes, *Carbon* 33 (1995) 87-89.
- [DRE95] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Physics Of Carbon Nanotubes, *Carbon* 33 (1995) 883-891.
- [FUN95] H. Funasaka, K. Sugiyama, K. Yamamoto, T. Takahashi, Synthesis of actinide carbides encapsulated within carbon nanoparticles, in: *J. Appl. Phys.*, Vol. 78 (1995) 5320-5324.
- [GUO95] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic Growth Of Single-Walled Nanotubes By Laser Vaporization, *Chemical Physics Letters* 243 (1995) 49-54.
- [HEE95] W.A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source, *Science* 270 (1995) 1179-1180.
- [HIU95] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, Opening and Purification Of Carbon Nanotubes In High Yields, *Advanced Materials* 7 (1995) 275-276.
- [LAG95] R.M. Lago, S.C. Tsang, K.L. Lu, Y.K. Chen, M.L.H. Green, Filling Carbon Nanotubes With Small Palladium Metal Crystallites - the Effect Of Surface Acid Groups, *Journal of the Chemical Society - Series Chemical Communications* (1995) 1355-1356.
- [POR95] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert, R. Kaschner, Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory - application to carbon, *Physical Review B Condensed Matter* 51 (1995) 12947-12957.
- [RUO95] R.S. Ruoff, D.C. Lorents, Mechanical and Thermal Properties Of Carbon Nanotubes, *Carbon* 33 (1995) 925-930.
- [SAI95] Y. Saito, Nanoparticles and Filled Nanocapsules, *Carbon* 33 (1995) 979-988.

- [SER95] R.F. Service, Material Science - Nanotubes Show Image-Display Talent, *Science* 270 (1995) 1119.
- [ZHO95] D. Zhou, S. Seraphin, J.C. Withers, Encapsulation Of Crystalline Boron Carbide Into Graphitic Nanoclusters From the Arc-Discharge Soot, *Chemical Physics Letters* 234 (1995) 233-239.
- [BEL96] T. Belmonte, L. Bonnetain, J.L. Ginoux, Synthesis of silicon carbide whiskers using the vapour.liquid-solid mechanism in a silicon-rich droplet, *Journal of Materials Science* 31 (1996) 2367-2371.
- [CHE96] Y.J. Chen, M.L.H. Green, J.L. Griffin, J. Hammer, R.M. Lago, S.C. Tsang, Purification and Opening Of Carbon Nanotubes Via Bromination, *Advanced Materials* 8 (1996) 1012-1015.
- [DON96] D. A. Donatti, D. R. Vollet; *J. Non-Cryst. Solids* 208 (1996) 99-104.
- [EBB96a] T.W. Ebbesen, Wetting, Filling and Decorating Carbon Nanotubes, *Journal of Physics & Chemistry of Solids* 57 (1996) 951-955.
- [EBB96b] T.W. Ebbesen, H. Hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Shreeve-Keyer, R.C. Haushalter, Decoration of Carbon Nanotubes, *Advanced Materials* 8 (1996) 155-157.
- [ESU96] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, Chemical treatment of carbon nanotubes, *Carbon* 34 (1996) 279-281.
- [GUT96] R. Gutierrez, T. Frauenheim, T. Kohler, G. Seifert, Stability of silicon carbide structures - from clusters to solid surfaces, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996) 1657-1663.
- [HER96] K. Hernadi, A. Fonseca, J.B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, Catalytic Synthesis and Purification Of Carbon Nanotubes, *Synthetic Metals* 77 (1996) 31-34.
- [IMH95] D. Imhoff, N. Mozdzierz, M. Backhaus-Ricoult, Quantitative Analysis of Nicalon Fibres in TEM by EDXS and EELS, *Microscopy Microanalysis Microstructures* 6 (1995) 205-228.
- [KUZ96] T. Kuzumaki, T. Hayashi, H. Ichinose, K. Miyazawa, K. Ito, Y. Ishida, Fine Structure of Plastically Deformed Carbon Nanotube, *Journal of the Japan Institute of Metals* 60 (1996) 9-15.
- [LI96] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, G. Wang, Large-Scale Synthesis Of Aligned Carbon Nanotubes, *Science* 274 (1996) 1701-1703.
- [MOL96] J.M. Molina, S.S. Savinsky, N.V. Khokhriakov, A Tight-Binding Model For Calculations Of Structures and Properties Of Graphitic Nanotubes, *Journal of Chemical Physics* 104 (1996) 4652-4656.

- [SAT96] B.C. Satishkumar, E.M. Vogl, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, The Decoration Of Carbon Nanotubes By Metal Nanoparticles, *Journal of Physics D-Applied Physics* 29 (1996) 3173-3176.
- [SER96] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, Filling the Carbon Nanocages, *Journal of* 2511.
- [THE96] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H.J. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Crystalline Ropes Of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* 273 (1996) 483-487.
- [TRE96] M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, Exceptionally High Youngs Modulus Observed For Individual Carbon Nanotubes, *Nature* 381 (1996) 678.
- [WIL96] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science* (Plenum Press, New York, London, 1996).
- [YAK96] Yakobson, B. I.; Brabec, C. J.; Bernholc, J.; *Phys. Rev. Lett.* 76, 14 (1996) Closing and Functionalizing Nanotubes, *Journal of Physics B-Atomic Molecular & Optical Physics* 29 (1996) 4925-4934.
- [AJA97] P.M. Ajayan, P. Redlich, M. Rühle, Balance of Graphite Deposition and Multi-Shell Carbon Nanotube Formation in the Carbon Arc-Discharge, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 244-252.
- [CAL97] P. Calvert, Potential Applications of Nanotubes, in: T.W. Ebbesen (Ed.), *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties* (CRC Press, Boca Raton, 1997) 277-292.
- [DRE97] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, R. Saito, M. Endo, Introduction to Carbon Materials, in: T.W. Ebbesen (Ed.), *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties* (CRC Press, Boca Raton, 1997) 1-33.
- [EBB97] T.W. Ebbesen, Production and Purification of Carbon Nanotubes, in: T.W. Ebbesen (Ed.), *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties* (CRC Press, Boca Raton, 1997) 139-162.
- [FAL97] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks jr, S. Washburn, R. Superfine; *Nature*, 389 (1997) 582
- [GAO97] Y.H. Gao, Z. Zhang, L.S. Liao, X.M. Bao, A high-resolution electron microscopy study of blue-light emitting beta -SiC nanoparticles in C/sup +/-implanted silicon, *Journal of Materials Research* 12 (1997) 1640-1645.
- [HAN97] W.Q. Han, S.S. Fan, Q.Q. Li, W.J. Liang, B.L. Gu, D.P. Yu, Continuous Synthesis and Characterization Of Silicon Carbide Nanorods, *Chemical Physics Letters* 265 (1997) 374-378.

- [JOU97] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. Delachapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* 388 (1997) 756-758.
- [KAS97] R. Kaschner, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, A density-functional based tight-binding scheme for the study of silicon-oxygen compounds, *J. Computer-Aided Mat. Design* 4 (1997) 53.
- [LI97] Q.Q. Li, S.S. Fan, W.Q. Han, C.H. Sun, W.J. Liang, Coating of Carbon Nanotube with Nickel by Electroless Plating Method, *Japanese Journal of Applied Physics* 36 (1997) L501-L503.
- [PEI97] A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, Synthesis and Characterisation of Alumina Matrix Composites containing Carbon Nanotubes, in: 5th European Ceramic Conference, Vol. 132-136, pt.2 (Trans Tech Publications, Versailles, France, 1997) 743-746.
- [RED97] P. Redlich, Synthese und Charakterisierung modifizierter Kohlenstoff Nanoröhrchen, Dissertation, Fakultät Chemie, Universität Stuttgart, 1997.
- [SAT97] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, E.M. Vogl, L. Basumallick, C.N.R. Rao, Oxide Nanotubes Prepared Using Carbon Nanotubes As Templates, *Journal of Materials Research* 12 (1997) 604-606.
- [TAN97] S.J. Tans, M.H. Devoret, H.J. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker, Individual Single-Wall Carbon Nanotubes As Quantum Wires, *Nature* 386 (1997) 474-477.
- [TER97] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, Controlled production of aligned-nanotube bundles, *Nature* 388 (1997) 52-55.
- [WON97] Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M., Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science* **277**, (1997) 1971-1975.
- [BON98] D.A. Bonnell, D. Jiron, T. Flinn, Initial Stages of Silicate Growth on and Oxidation of Graphite: A Model for Composites., *Journal of Materials Research* 13 (1998) 217-222.
- [DUJ98] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, A. Krishnan, M.M.J. Treacy, Purification of Single Shell Nanotubes, in: *Advanced Materials*, Vol. 10 (1998) 611-613.
- [LIU98] J. Liu, A.G. Rinzler, H.J. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguezmacias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Fullerene pipes, *Science* 280 (1998) 1253-1256.

- [LOU98] O. Lourie, D.M. Cox, H.D. Wagner, Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes, in: Physical Review Letters, Vol. 81 (1998) 1638-1641.
- [MA98] R.Z. Ma, J. Wu, B.Q. Wei, J. Liang, D.H. Wu, Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic, Journal of Materials Science 33 (1998) 5243-5246.
- [SUT98] S. Suty, V. Luzakova, Role of surface charge in deposition of filler particles onto pulp fibres, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects 139 (1998) 271-278.
- [TAN98] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, Nature 393 (1998) 49-52.
- [WAG98] H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne, Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix, Applied Physics Letters 72 (1998) 188-190.
- [WIL98] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, Nature 391 (1998) 59-62.
- [DÜM99] Tabellenbuch Metall- und Maschinentechnik (Ferdinand Dümmlers Verlag, Bonn, 1999).
- [HAR99] P.J.F. Harris, Carbon Nanotubes and Related Structures (Cambridge University Press, Cambridge, 1999) 202f.
- [MEN99] G.W. Meng, L.D. Zhang, Y. Qin, S.P. Feng, C.M. Mo, H.J. Li, S.Y. Zhang, Formation of beta -SiC nanorods with amorphous SiO₂ wrapping layers, Journal of Materials Science Letters 18 (1999) 1255-1257.
- [TAK99] M. Takeguchi, K. Furuya, K. Yoshihara, Electron energy loss spectroscopy study of the formation process of Si nanocrystals in SiO₂ due to electron stimulated desorption-decomposition, Micron 30 (1999) 147-150.
- [ZHA99] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, S. Iijima, Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods, Science 285 (1999) 1719-1722.
- [FLA00] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, C. Marliere, F. Chastel, A. Rousset, Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, Acta Materialia 48 (2000) 3803-3812.

- [KAM00] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis, *Applied Physics Letters* 77 (2000) 3385-3387.
- [LAI00] H.L. Lai, N.B. Wong, X.T. Zhou, H.Y. Peng, F.C.K. Au, N. Wang, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee, X.F. Duan, Straight beta -SiC nanorods synthesized by using C-Si-SiO₂, *Applied Physics Letters* 76 (2000) 294-296.
- [PEN00] H.Y. Peng, X.T. Zhou, H.L. Lai, N. Wang, S.T. Lee, Microstructure observations of silicon carbide nanorods, *Journal of Materials Research* 15 (2000) 2020-2026.
- [SAT00] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C.N.R. Rao, Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as templates, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 2115-2119.
- [SEE00] T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Synthesis of Nanometer-Sized SiC Whiskers in the Arc-Discharge, *Advanced Materials* 12 (2000) 279-282.
- [TAN00] C.C. Tang, S.S. Fan, H.Y. Dang, J.H. Zhao, C. Zhang, P. Li, Q. Gu, Growth of SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction, *Journal of Crystal Growth* 210 (2000) 595-599.
- [SEE01a] T. Seeger, T. Köhler, T. Frauenheim, N. Grobert, M. Rühle, M. Terrones, G. Seifert, Nanotube Composites: Novel SiO₂ Coated Carbon Nanotubes, submitted to *Chemical Communications* (2001).
- [SEE01b] T. Seeger, P. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, M. Rühle, SiO_x-coating of carbon nanotubes at room temperature, *Chemical Physics Letters* 339 (2001) 41-46.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. M. Rühle möchte ich für die Ermöglichung dieser Arbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart danken sowie für seine Unterstützung und die Übernahme des Hauptberichtes.

Herrn Prof. Dr. F. Aldinger sei gedankt für die freundliche Übernahme des Mitberichtes.

Ein großer Teil dieser Arbeit entstand unter der Betreuung von Herrn Dr. Ph. Kohler-Redlich. Ihm danke ich herzlich für die Einführung in das Gebiet der Kohlenstoff Nanoröhrchen und in die Tücken der TEM, vor allem aber für seine stete freundschaftliche Unterstützung, nicht nur in wissenschaftlichen Fragen.

Ein Teil dieser Arbeit entstand während eines neunmonatigen Aufenthaltes am Fullerene Science Centre der University of Sussex at Brighton/UK. Herzlich gedankt sei Prof. Sir H. W. Kroto für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe. Für die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit möchte ich mich besonders bei Dr. D. R. M. Walton, Dr. M. Terrones, Dr. N. Grobert und Dr. P. R. Birkett bedanken. Dem DAAD gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung dieses Aufenthaltes im Rahmen des Hochschulsonderprogramms HSP III.

Vielen Mitarbeitern und Kollegen danke ich für deren große Hilfsbereitschaft. Stellvertretend möchte ich hier einige nennen: P. Kopold, J. Thomas, S. Kühnemann und H. Labitzke für die Hilfe am TEM und am REM, Th. Meisner für die Unterstützung am Hochtemperaturofen und die Einführung in die Besonderheiten Mühlhausens, Dr. R. Kamalakaran für die Sprayversuche und die Unterweisungen in der indischen Küche, U. Salzberger für die Probenpräparation, Dr. Ch. Scheu für ihre TEM-relevanten Vorschläge zu dieser Arbeit sowie J. Luther und K. Seel für die große Hilfe bei der Herstellung eines Preßwerkzeuges. Mein Dank geht an Prof. Dr. G. Seifert und Th. Köhler von der Universität Paderborn für die Bereitstellung der „Tight-Binding“-Berechnungen (Bilder 8.4 und 8.6)

Mein besonderer Dank gilt Günter Siegl, welcher sich, trotz seiner Vorliebe für die Geisteswissenschaften, der Orthographie dieser Arbeit annahm und meinen Eltern für ihr großes Verständnis.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Torsten Seeger
Geburtsdatum: 20. September 1970
Geburtsort: Rathenow
Familienstand: ledig

Schulbildung

1976 - 1987 Polytechnische Oberschule
1987 - 1989 Erweiterte Oberschule „Karl Marx“ Rathenow
Juli 1989 Abitur

Studium

1990-1992 Studium des Maschinenbaus an der Technischen Universität Dresden
1992-1997 Studium der Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
1997 Diplomarbeit bei Prof. Dr. P. Greil am Lehrstuhl für Glas und Keramik des Instituts für Werkstoffwissenschaften der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Oktober 1997 Diplom im Studiengang Werkstoffwissenschaften

Promotion

seit Januar 1998 Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart bei Prof. Dr. M. Rühle
1999-2000 Promotionsstipendium für das Fullerene Science Centre der Universität Sussex, Brighton/UK