

Strukturelle Umwandlungsprozesse in Kohlenstoffmaterialien

Korrelation von Raman-Spektren und Strukturanalysedaten

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades Doctor rerum naturalium

- Dr. rer. nat. -

eingereicht von

DOMINIQUE BEATRICE SCHÜPFER

November 2020

Erstgutachter

Prof. Dr. Peter J. Klar

Zweitgutachter

Prof. Dr. Bernd M. Smarsly

Justus-Liebig-Universität Gießen

Fachbereich 07

I. Physikalisches Institut

JUSTUS-LIEBIG-



**UNIVERSITÄT
GIESSEN**

“Some people don’t like competition, but competition is fine. It generates new ideas, keeps you alert.”

Mildred S. Dresselhaus,
Queen of Carbon



Foto: Donna Coveney/MIT

Abstract

This thesis presents the results of the analysis of the microstructure transformation of carbon materials during the preparation process. A detailed and reliable characterization of carbonaceous material is important for the development of materials as substitution for natural graphite, which is a critical raw material, as well as for their use in technical applications.

With respect to the characterization of carbons, sample series prepared from the precursor materials pitch, resin, starch, pyrolytic carbon, nanodiamond and adamantane have been investigated by correlating results of Raman spectroscopy and structural analysis using wide-angle X-ray scattering and electron paramagnetic resonance spectroscopy. The precursors were thermally treated, which results in a nanostructure growth process of the carbon material. The nanostructure lateral size is an important parameter to describe the structure of carbon materials. In addition, mechanocarbons, which are produced by a ball mill process, have been characterised. Here, the nanostructure lateral size of the carbon structures initially created in a starting reaction is decreasing during the ball mill process with increasing milling time.

In literature often empirical models are used to determine the nanostructure lateral size from the intensity ratio of the D and G Raman bands of carbon materials. In this work the universal validity of these models for different carbon systems as a general rule has been questioned and was not confirmed. However, the possibility of a classification of the carbon samples into four structurally different stages during their transformation process was shown: amorphous carbon, transition phase, non-graphitic carbon and graphitic carbon. The classification can be obtained by the analysis of the position of the D and G bands as well as their line shape as a function of the nanostructure lateral size, which is determined by fitting the wide-angle X-ray diffractograms using the model of Ruland and Smarsly. The results of the electron spin resonance spectroscopy support this classification. Furthermore, an estimate of the crystallite size of unknown carbon samples based on the positions and line shape of the Raman bands is presented. The shift of the Raman bands depending on the lateral size can be reproduced by theoretical calculations using the Campbell and Fauchet model. Additionally, thermally treated adamantane and nanodiamond have been analysed to monitor the transformation of sp^3 - to sp^2 -hybridised compounds. Here as well four structural phases can be found during the transformation process and the crystallite size can be estimated from the features of the Raman spectra. The elaborated classification method for carbon materials by analysis of their Raman spectra also applies to transformation processes from large to small crystallites, shown by the characterization of the mechanocarbons.

Kurzzusammenfassung

In dieser Dissertation werden die Ergebnisse der Analyse der Umformung der Mikrostruktur von Kohlenstoffmaterialien während des Herstellungsprozesses vorgestellt. Eine detaillierte und verlässliche Charakterisierung von Kohlenstoffen ist wichtig für die Entwicklung von Substitutionsmaterialien für natürlichen Graphit, welcher zu den kritischen Rohmaterialien zählt, sowie deren Einsatz in technischen Anwendungen.

Im Hinblick auf die Charakterisierung von Kohlenstoffen wurden Probenserien aus den Vorläuferverbindungen Pech, Harz, Stärke, pyrolytischer Kohlenstoff, Nanodiamant und Adamantan durch Raman-Spektroskopie untersucht und mit der Strukturanalyse durch Weitwinkel-Röntgenstreuung und Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie korreliert. Die Vorläuferverbindungen wurden thermisch behandelt, was in einem Wachstum von Nanostrukturen resultiert. Außerdem wurden Mechanokohlenstoffe, welche durch einen Kugelmühlenprozess hergestellt werden, charakterisiert. Hier nimmt die laterale Größe, als ein wichtiger Strukturparameter, der in einer Startreaktion entstandenen Kohlenstoffstrukturen durch den Herstellungsprozess ab.

Häufig werden empirische Modelle verwendet, um die laterale Ausdehnung der Kohlenstoffstrukturen aus dem Intensitätsverhältnis der D- und G-Raman-Bande zu berechnen. In dieser Arbeit wurde die Allgemeingültigkeit dieser Modelle für verschiedene Kohlenstoffsysteme in Frage gestellt und überprüft, konnte aber nicht bestätigt werden. Jedoch ermöglichte die Analyse der Position der D- und G-Bande sowie deren Linienform als Funktion der lateralen Ausdehnung, welche durch Anpassung der Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme mit dem Modell von Ruland und Smarsly ermittelt wurden, eine Klassifizierung der Kohlenstoff-Probenserien in vier Phasen: amorpher Kohlenstoff, Übergangsphase, nicht-graphitischer Kohlenstoff und graphitischer Kohlenstoff. Die Experimente der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie unterstützen die Klassifizierung. Außerdem wird eine Abschätzung der lateralen Ausdehnung unbekannter Kohlenstoff-Proben anhand der Positionen und Linienform der Raman-Banden vorgestellt. Das kristallitgrößenabhängige Verhalten der Raman-Banden wird durch theoretische Berechnungen mit dem Modell von Campbell und Fauchet bestätigt. Weiterhin wurde thermisch behandeltes Adamantan und Nanodiamant analysiert, um die Umwandlung von sp^3 -hybridisierten in sp^2 -hybridisierte Verbindungen zu untersuchen. Hier sind ebenfalls vier Phasen unterschiedlicher Struktur während des Umwandlungsprozesses zu finden und auch die laterale Ausdehnung ist durch die Charakteristika der Raman-Spektren abschätzbar. Die vorgestellte Klassifizierungsmethode gilt auch für Umwandlungsprozesse von großen zu kleinen Kohlenstoffnanostrukturen, wie die Charakterisierung der Mechanokohlenstoffe zeigt.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | Motivation und Einleitung | 9 |
| 2 | Grundlagen | 15 |
| 2.1 | Kohlenstoff - Ein Element, viele Erscheinungsformen | 15 |
| 2.1.1 | Graphen und graphenartige Strukturen | 15 |
| 2.1.2 | Graphit | 17 |
| 2.1.3 | Diamant und diamantartige Strukturen | 18 |
| 2.1.4 | Karbonisierte und graphitisierte Kohlenstoffe | 19 |
| 2.2 | Kritikalität und Toxizität | 23 |
| 2.2.1 | Natürlicher Graphit - Ein kritischer Rohstoff | 23 |
| 2.2.2 | Kohlenstoffnanomaterialien - Toxizität und Materialwissenschaft | 27 |
| 2.3 | Methoden zur Strukturaufklärung von Materialien aus Kohlenstoff | 28 |
| 2.3.1 | Raman-Spektroskopie | 28 |
| 2.3.1.1 | Raman-Spektroskopie an Graphen | 32 |
| 2.3.1.2 | Empirische Modelle zur Untersuchung von Kohlenstoffen durch Raman-Spektroskopie | 35 |
| 2.3.2 | Weitwinkel-Röntgenstreuung und Ruland-Smarsly-Modell | 41 |
| 2.3.3 | Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie | 45 |
| 3 | Probenherstellung und experimentelle Grundlagen | 49 |
| 3.1 | Herstellung der untersuchten Kohlenstoff-Proben | 49 |
| 3.2 | Untersuchungsmethoden | 51 |
| 4 | Bestimmung der Mikrostruktur verschiedenartiger Kohlenstoffe | 55 |
| 4.1 | Temperaturabhängigkeit der Kristallitgröße | 57 |
| 4.2 | Raman- und ESR-Spektren | 60 |
| 4.2.1 | Übersicht der Raman-Spektren thermisch behandelter Materialien aus Kohlenstoff | 60 |
| 4.2.2 | Phaseneinteilung thermisch behandelter Kohlenstoffe durch Raman- und ESR-Spektroskopie | 62 |
| 4.2.3 | Breite der Raman-Banden - Strukturelle Umgebung eines Kohlenstoffatoms | 69 |
| 4.3 | Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande und Kristallitgröße | 72 |
| 4.3.1 | Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande als Funktion der Herstellungstemperatur | 73 |
| 4.3.2 | Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande als Funktion der Kristallitgröße und der Anregungswellenlänge | 75 |

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.3 | Unterschiede des Intensitätsverhältnisses der D- und G-Bande verschiedener Probenreihen | 87 |
| 4.3.4 | Bestimmung der Kristallitgröße aus dem Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande | 90 |
| 4.4 | Position der D- und G-Bande | 96 |
| 4.4.1 | Einteilung in amorphe und kristalline Strukturen durch die Position der G-Bande | 96 |
| 4.4.2 | Unterteilung der amorphen Strukturen durch die Position der D-Bande | 102 |
| 4.5 | Anleitung zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Proben | 110 |
| 5 | Temperaturbehandlung von Nanodiamant und Adamantan | 117 |
| 5.1 | Umwandlung von Nanodiamant zu graphitischem Kohlenstoff | 119 |
| 5.2 | Umwandlung von Adamantan zu amorphem Kohlenstoff | 126 |
| 5.3 | Charakteristika der Raman-Banden auf Basis sp^3 -hybridisierter Vorläufer | 131 |
| 6 | Mechanokohlenstoffe | 143 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 153 |
| | Literaturverzeichnis | 159 |
| | Publikationsliste | 183 |
| | Danksagung | 185 |
| | Anhang | 187 |

1 Motivation und Einleitung

Materialien aus Kohlenstoff sind dem Mensch seit Jahrtausenden bekannt. Diamant und Graphit zählen zu den namhaftesten Kohlenstoffallotropen. Zum Beispiel wird Graphit bereits seit dem 15. Jahrhundert als Schreibgerät genutzt und wurde als „Bleistift“ bekannt. Die intensive wissenschaftliche Forschung im 20. Jahrhundert führte zur Entdeckung und Herstellung von neuartigen Kohlenstoffformen [3–6]. Hervorzuheben ist hier das sogenannte Graphen, eine einzelne ein Atom dicke Lage des Graphits. Graphen wurde schon im Jahre 1947 von P. R. Wallace vorausgesagt und ist seit der ersten Präparation 2004 durch Novoselov und Geim Gegenstand der Kohlenstoffforschung [7, 8]. Graphen ist der Grundbaustein für weitere sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe wie „aufgerollte“ Graphenlagen (Kohlenstoffnanoröhren) oder gestapelte Graphenschichten in sogenannten nicht-graphitischen Kohlenstoffen [5, 9–11]. Letztere zeichnen sich durch intrinsische Poren aus, die durch die fehlende Ordnung zwischen den Graphenstapeln entlang der dritten Dimension entstehen [12]. Durch diese intrinsischen Mikroporen und zusätzlich durch Templatierung hergestellten Makroporen bildet sich eine hohe Oberfläche im Material aus [13–16]. Entlang der lateralen Ausdehnung der Graphenlagen ist das Material jedoch geordnet, wodurch es die typischen Eigenschaften von Graphit beibehält. Insbesondere bleibt die chemische Inertheit erhalten [17]. Daher eignet sich nicht-graphitischer Kohlenstoff z. B. als Elektrodenmaterial in Batterien und Superkondensatoren [18–20]. Eine ähnlich poröse Struktur bestehend aus Kohlenstoff zeigt Aktivkohle auf, die als Partikelfilter für Flüssigkeiten und Gase Verwendung findet [21, 22].

In den genannten Anwendungen, Batterien oder Superkondensatoren, wird häufig noch natürlicher Graphit verwendet, der allerdings mittlerweile zu den kritischen Rohmaterialien gehört und den es zu substituieren gilt [23]. Eine Alternative stellt die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien durch thermische Behandlung verschiedener Vorläuferverbindungen wie Peche und Harze, aber auch Biomasse-Abfälle und Nanodiamanten dar [24–32]. Um ein geeignetes Kohlenstoffmaterial zu synthetisieren und die Anwendungen der verschiedenen Kohlenstoffe weiter zu verbessern, ist eine genaue Analyse der Mikrostruktur und der Struktur-Eigenschafts-Beziehung der Materialien notwendig [26]. Ein weiterer Aspekt, der die Untersuchung der aus Kohlenstoff bestehenden Materialien erfordert, ist die Toxizität [33]. Die Auswirkungen der verschiedenen Kohlenstoffformen auf die Umwelt und Lebewesen ist bisher nur wenig analysiert. Eine verlässliche materialwissenschaftliche Klassifizierungsmöglichkeit ist dafür unerlässlich.

Schon in den 1950er Jahren begann Rosalind E. Franklin mittels Röntgendiffraktometrie Kohlenstoffmaterialien zu untersuchen und bereitete mit ihrer Pionierarbeit den Weg zur Strukturanalyse nicht-graphitischer und graphitischer Kohlenstoffe [34, 35]. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme war lange Zeit nur für graphitische Kohlenstoffe möglich. Hier treten die typischen Reflexe wohldefiniert und voneinander getrennt auf. Mittels Rietveld-Verfeinerung und der Scherrer-Gleichung können solche Diffraktogramme interpretiert werden [36–39]. Für nicht-graphitische Kohlenstoffe ist dies allerdings nicht möglich, da die Diffraktogramme keine (hkl) -, sondern $(hk0)$ - und $(00l)$ -Reflexe aufzeigen und die Reflexe stark überlappen. Um solche Diffraktogramme zu analysieren, entwickelten Ruland und Smarsly ein Anpassungsmodell basierend auf 18 Strukturparametern. Mit diesem Modell ist es möglich, wichtige Informationen wie die laterale Ausdehnung von Graphenschichten bzw. die Kristallitgröße L_a und die Höhe der Graphenstapel L_c zu bestimmen [40, 41]. Mit dieser Methode kann die Unordnung im Material beschrieben werden, aber Aussagen über die Anzahl und Art der Defekte können nicht getroffen werden. Hierfür sind andere Methoden erforderlich, die in Korrelation mit der Analyse durch Röntgendiffraktometrie eine umfassende und detaillierte Beschreibung der Kohlenstoffe zulassen. Eine häufig für die Untersuchung der Defektanzahl in Materialien aus Kohlenstoff verwendete Methode ist die Raman-Spektroskopie, da mit geringem Aufwand und einer kleinen Probenmenge Informationen über das Material gewonnen werden können. Auf dem Forschungsgebiet der Raman-Spektroskopie von graphitähnlichen und graphenbasierten Materialien war es vor allem Mildred S. Dresselhaus, die seit Ende der 1970er Jahre die Untersuchung der elektronischen und phononischen Eigenschaften in Graphit und Graphen forcierte. Mit ihrer Arbeit trug sie wesentlich zum Verständnis von Materialien aus Kohlenstoff bei und gilt als Wegbereiterin der Technologie auf Basis von Kohlenstoffnanomaterialien [42–44]. Vor allem die sogenannte D-Bande in graphit- und graphenähnlichen Materialien erforderte viel Grundlagenforschung. Die D-Bande korreliert direkt mit der Anzahl der Defekte, denn diese Mode benötigt Defekte als Streuzentrum im Raman-Prozess. Schon 1970 wurde die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der defektinduzierten D-Bande und der aus dem ausgedehnten Kristall stammenden G-Bande von der lateralen Ausdehnung der Graphenschichten L_a entdeckt und später mit wachsenden Kenntnissen über die Raman-Streuprozesse in Graphen und Graphit durch verschiedene empirische Modelle beschrieben [45–51]. Allerdings ist die Gültigkeit dieser Modelle, nicht zuletzt wegen der schwierigen Interpretierbarkeit der Banden in den Raman-Spektren der Kohlenstoff-Proben, ungeklärt. So deuten z. B. breite und überlappende Banden im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} auf amorphen Kohlenstoff hin und werfen die Frage auf, ob die beobachtbaren Banden desselben Ursprungs sind wie die der geordneten kristallinen Kohlenstoffmaterialien. Auch im Bereich kristalliner Kohlenstoffe ist die Anwendbarkeit der empirischen Modelle fragwürdig, da nur bestimmte Materialsysteme als Grundlage für das jeweilige empirische Modell dienen. Die Allgemeingültigkeit ist nicht überprüft.

Es ist also nicht klar, ob sich die Raman-Spektren verschiedener aus Kohlenstoff bestehender Materialien problemlos vergleichen lassen und inwiefern die Raman-Spektren durch strukturelle Unterschiede beeinflusst werden. Ebenfalls unklar sind die Umwandlungsprozesse während der Herstellung graphitischer Kohlenstoffe. Darum werden in der folgenden Arbeit Kohlenstoff-Probenserien basierend auf unterschiedlichen Vorläuferverbindungen in den verschiedenen Phasen der Umwandlung zu graphitischem Kohlenstoff hinsichtlich ihrer Mikrostruktur untersucht. Der Aufbau von graphitischem Kohlenstoff ist dem von Graphit sehr ähnlich und ist deshalb bereits gut erforscht [11]. Die Veränderungen des aus verschiedenen molekularen Strukturen bestehenden Ausgangsmaterials in den Karbonisierungs- und Graphitisierungsstadien der Proben sind jedoch nicht ausreichend geklärt. In diesem Zusammenhang stellen sich unter anderem folgende Fragen: Ist eine Unterscheidung der Mikrostruktur der unterschiedlichen Kohlenstoffe durch Raman-Spektroskopie möglich? Unterscheiden sich die Umformungsprozesse im Material je nach Vorläuferverbindung? Kann die laterale Ausdehnung der Graphenschichten L_a durch Raman-Spektroskopie bestimmt werden? Inwiefern tragen unterschiedliche Bindungstypen wie sp^3 -hybridisierte Strukturen in den Stadien der Temperaturbehandlung zur Mikrostruktur und der Interpretation der Analysedaten bei? Verhalten sich die Raman-Spektren von Kohlenstoffen je nach Herstellungsprozess unterschiedlich?

In der folgenden Arbeit werden die oben genannten Problematiken bei der Charakterisierung von Kohlenstoffen durch Korrelation der Ergebnisse der Raman-Spektroskopie mit denen der Weitwinkel-Röntgenstreuung und der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie analysiert. Zunächst werden die Grundlagen der verschiedenen Kohlenstoffallotrope in Kapitel 2.1 erläutert. Außerdem wird die Thematik der Kritikalität von natürlichem Graphit und der Toxizität von Materialien aus Kohlenstoff in Kapitel 2.2 geschildert. In Kapitel 2.3 werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden beschrieben. Die untersuchten thermisch behandelten Kohlenstoff-Proben basieren auf drei Pech- und zwei Harzvorläufern, aber auch auf pyrolytischem Kohlenstoff sowie Biomasse-Abfällen, Adamantan und Nanodiamanten sowie den daraus entstehenden „Carbon onions“. Zusätzlich wurden Mechanokohlenstoffe, welche in einem Kugelmühlenprozess hergestellt wurden, analysiert. Eine Übersicht der untersuchten Proben und Details zu den verwendeten experimentellen und theoretischen Methoden befinden sich in Kapitel 3. Zur Klärung der oben genannten Fragen wird in den Kapiteln 4 und 5 die Analyse der thermisch behandelten Ausgangsmaterialien mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierter Struktur vorgestellt. Die Linienformen der Raman-Spektren werden mit den Daten der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie verglichen und der Zusammenhang dargestellt. Die empirischen Modelle zur Bestimmung der lateralen Ausdehnung der Kohlenstoffeinheiten aus dem Intensitätsverhältnis der D- und G-Raman-Bande werden überprüft und Unstimmigkeiten aufgezeigt. Auch die Position der Raman-Banden als Funktion der aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmten Kristallitgröße L_a werden analysiert. Des Weiteren werden zur Mikrostrukturaufklärung theoretische Berechnungen basierend auf dem Modell von Campbell und Fauchet,

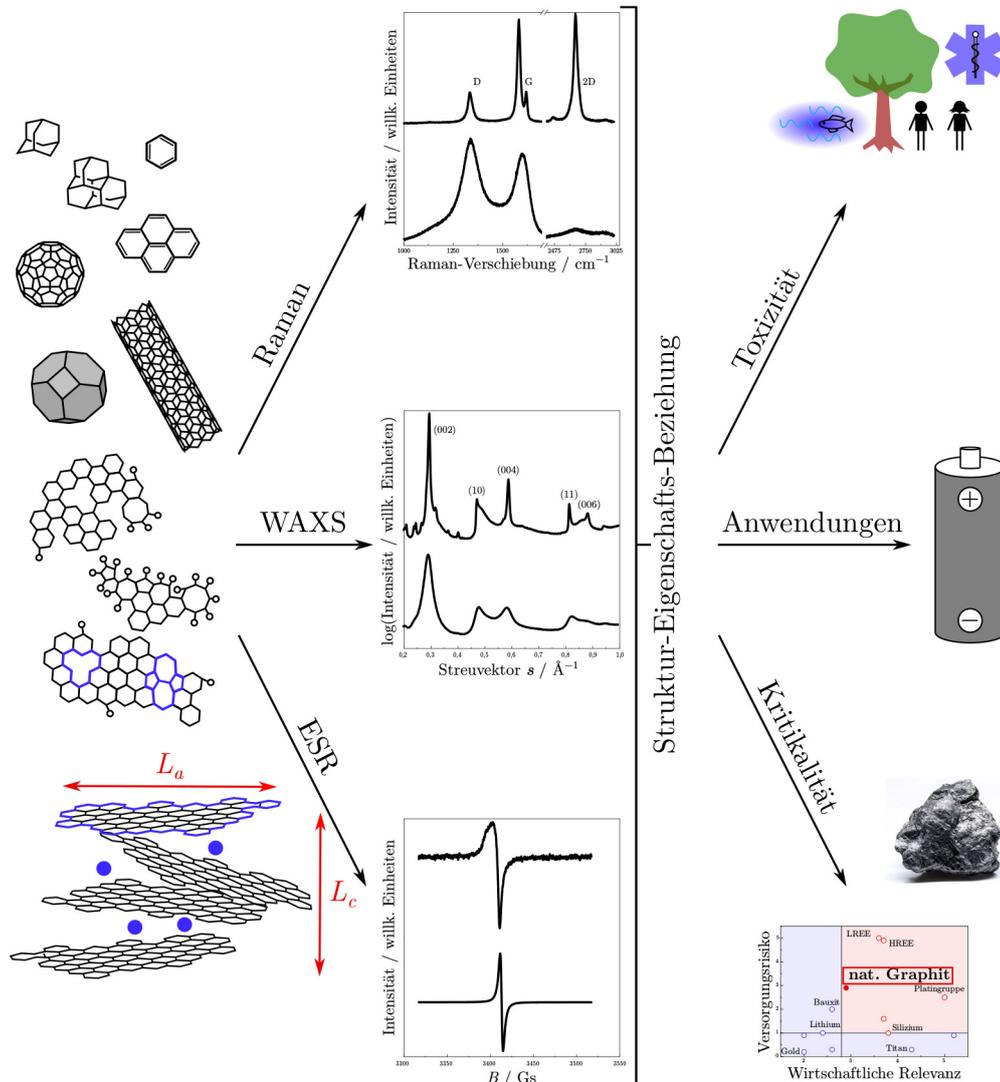


Abbildung 1.1: Schematischer Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur, der Struktur-Eigenschafts-Beziehung und technischer Anwendungen, der Kritikalität von natürlichem Graphit und der Untersuchung der Toxizität von Kohlenstoffen [3, 52–55].

welches das „Phonon confinement“ in kleinen Kristalliten berücksichtigt und kristallitgrößenabhängige Effekte in den Raman-Spektren beschreibt, herangezogen [56, 57]. Die Kohlenstoffe können so vier unterschiedlichen Phasen zugeordnet werden und die Analyse lässt eine Abschätzung der lateralen Ausdehnung der Kohlenstoffsegmente anhand der Charakteristika der Raman-Spektren zu. Zur Überprüfung dieser Methode werden außerdem Mechanokohlenstoffe, deren Kristallitgröße während des Herstellungsprozesses nicht wächst, sondern verkleinert wird, untersucht. Die Transformation findet in umgekehrter Reihenfolge, also von einem anfänglich durch eine mechanisch ausgelöste chemische Reaktion geformten graphitähnlichen Material zu amorphem Kohlen-

stoff statt. Da sich die Mechanokohlenstoffe in der Herstellung stark von den thermisch behandelten Proben unterscheiden, werden sie separat in Kapitel 6 mit den anderen Probenserien verglichen. Zum Schluss werden die Ergebnisse zusammengefasst und Ideen für weitere denkbare Untersuchungen vorgeschlagen.

Abbildung 1.1 zeigt schematisch den Zusammenhang der Analyse der Mikrostruktur von Kohlenstoffen durch verschiedene Charakterisierungsmethoden und der Struktur-Eigenschafts-Beziehung. Dies ist besonders relevant für technische Anwendungen von Kohlenstoffen und um ein Substitutionsmaterial für natürlichen Graphit, der zu den kritischen Materialien zählt, zu finden. Außerdem können durch die Analyse der Mikrostruktur die Auswirkungen der Kohlenstoffe auf Gesundheit und Umwelt untersucht werden.

2 Grundlagen

Materialien aus Kohlenstoff werden in den verschiedensten Anwendungen genutzt. Häufig wird natürlicher Graphit verwendet, welcher jedoch als kritisches Material eingestuft wird. Die Verfügbarkeit ist durch verschiedene Faktoren begrenzt. Daher müssen synthetische qualitativ hochwertige Materialien aus Kohlenstoff hergestellt werden. Selten bestehen sie aus reinem Graphit. Vielmehr werden zur Verbesserung der Eigenschaften für das jeweilige Einsatzgebiet Materialien, die auf sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Vorläuferverbindungen basieren, modifiziert. Das Kohlenstoffallotrop Graphen ist strukturell gesehen das Ausgangsmaterial für viele weitere Materialien wie Kohlenstoffnanoröhren oder nicht-graphitischen Kohlenstoff [11, 52]. Vor allem letzterer weist einige Problematiken während der Charakterisierung auf, womit die Struktur-Eigenschafts-Beziehung schwierig zu untersuchen ist [58]. Die in den späteren Kapiteln dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen die Probleme. Die Analyse der Mikrostruktur der verschiedenen Kohlenstoffe ist für viele technische Anwendungen wie beispielsweise Batterieelektroden und auch im Hinblick auf die Toxizität wichtig. Die Kohlenstoffmodifikationen und Materialien sowie die Charakterisierungsmethoden Raman-Spektroskopie, Weitwinkel-Röntgenstreuung und Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie werden im Folgenden vorgestellt.

2.1 Kohlenstoff - Ein Element, viele Erscheinungsformen

2.1.1 Graphen und graphenartige Strukturen

Graphit besteht aus vielen einzelnen Lagen hexagonal angeordneter Kohlenstoff-Atome. Eines der bedeutsamsten Ereignisse in der Entwicklung von kohlenstoffbasierten Materialien ist die Herstellung einer solchen einzelnen Schicht mit der Dicke eines einzigen Atoms. Dieses Material wird angelehnt an „Graphit“ und an die Endung „-en“ von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) als „Graphen“ bezeichnet [59, 60]. Graphen bildet die Grundlage für die weiteren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffmodifikationen und besitzt herausragende Eigenschaften.

Durch die σ - und π -Bindungen im sp^2 -hybridisierten Gitter ergibt sich eine Bindungslänge von 142 pm bzw. eine Gitterkonstante von $a = \sqrt{3} \times 142 \text{ pm} = 246 \text{ pm}$ im Realraum [5]. Die Einheitszelle weist im Realraum aufgrund der Translationsinvarianz zwei ungleiche Gitterpunkte und somit zwei Untergitter auf [3, 61, 62]. Diese sind durch ausgefüllte bzw. unausgefüllte Kreise in

Abbildung 2.1a) dargestellt. Auch im reziproken Raum ergibt sich somit eine hexagonale Einheitszelle, welche in den Ecken die ungleichen Symmetriepunkte K und K' besitzt. Die erste Brillouinzone ist in Abbildung 2.1b) dargestellt.

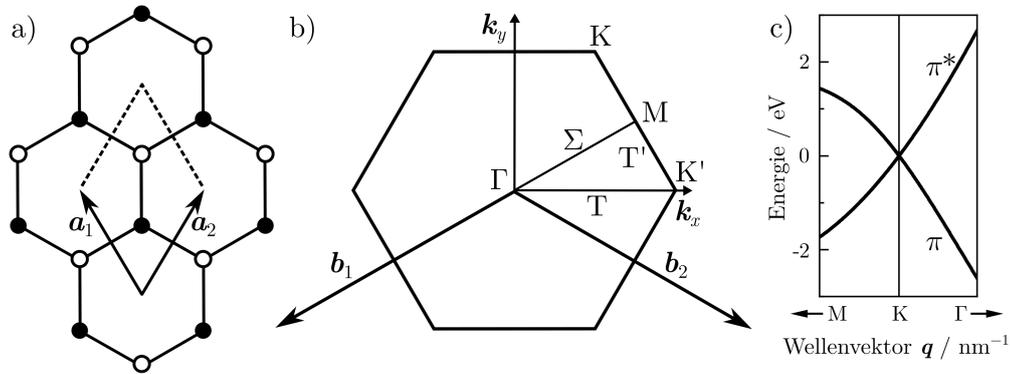


Abbildung 2.1: a) Hexagonale Gitterstruktur von Graphen im Realraum mit den Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 und der Einheitszelle, welche zwei ungleiche Atome beinhaltet (ausgefüllter/offener Kreis). b) Erste Brillouinzone von Graphen mit den reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 . c) Elektronendispersion mit dem π - und π^* -Band nahe des K-Punktes. (a) und b) nach [63, 64], c) berechnet von Juan Manuel Guerra-Castro, Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen [65].

Die drei Elektronen der aus der Überlappung der $2s$ -, $2p_x$ - und $2p_y$ -Orbitale entstehenden σ -Bindung tragen zu den kovalenten Bindungen zu den nächsten Nachbarn bei. Die Elektronen der p_z -Orbitale, welche senkrecht zur Ebene stehen, bilden delokalisierte π -Bindungen aus. Mithilfe z. B. der Tight-Binding-Methode lässt sich die Elektronendispersion der aus den p_z -Orbitalen resultierenden Bändern bestimmen. Dabei findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Energie und dem Wellenvektor \mathbf{k} in der Nähe der K- und K'-Symmetriepunkte. Die lineare Form entspricht der Lösung des Hamilton-Operators der Dirac-Gleichung zur Beschreibung masseloser Teilchen und lässt Schlüsse über den relativistischen Charakter der Elektronen und der Transporteffekte zu [7, 66, 67]. Außerdem existiert zwischen dem π - und π^* -Band bzw. Valenz- und Leitungsband in reinem Graphen keine Bandlücke [5]. Abbildung 2.1c) zeigt das π - und π^* -Band nahe des K-Punktes in der ersten Brillouinzone von Graphen.

Wegen seiner Gitterstruktur und Bindung besitzt Graphen herausragende physikalische und chemische Eigenschaften. Beispielsweise ist die elektrische Leitfähigkeit extrem hoch, da die Elektronen der delokalisierten Doppelbindungen frei beweglich sind [5, 62, 68]. Die Ladungsträger-Mobilität beträgt $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [69, 70].

Aufgrund der elektronischen Struktur zählt Graphen zu den Halbmetallen [5, 68]. Dieses besondere Verhalten wurde bereits 1947 von P. R. Wallace theoretisch beschrieben [7]. 1962 wurden bereits „dünne Kohlenstoff-Folien“, welche „vielleicht sogar nur aus einer einzigen Schicht“ bestehen, von H. P. Boehm *et al.*

präpariert [71]. Jedoch konnte die Schichtdicke nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Eine verlässliche Präparation von Graphen durch mechanische Exfoliation folgte zum ersten Mal im Jahr 2004 von den späteren Nobelpreisträgern Novoselov und Geim [8]. Seitdem wird wegen der einzigartigen Eigenschaften fortwährend an der Verwendung Graphens in elektronischen Bauteilen geforscht. Beispielsweise in Transistoren wird Graphen bereits eingesetzt [8, 72–75].

Graphen bildet für viele weitere sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffallotrope die Grundlage. Beispiele hierfür sind graphenartige Nanostrukturen wie eindimensionale Graphennanobänder (engl. graphene nanoribbons), Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nanotubes) oder auch nulldimensionale Fullereene [6, 9, 10, 76]. Die elektronische Struktur ändert sich jedoch beim Übergang von zweidimensionalen zu noch niederdimensionaleren Strukturen aufgrund von quantenmechanischen Effekten [5]. Auch diese kohlenstoffbasierten Nanomaterialien sind vielversprechend für technische Anwendungen.

In anderen Bereichen wie z.B. elektrochrome Fensterbeschichtungen eignen sich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [77, 78]. Diese sind wie Graphen aus miteinander verbundenen hexagonalen Sechsringen aufgebaut, bestehen aber nur aus einer geringen Anzahl an Ringen und haben somit keine langreichweitige Ordnung. Dadurch unterscheiden sie sich in ihren Eigenschaften von Graphen. Diese Moleküle können dennoch als Baustein für Graphen und Graphit angesehen werden. Mit steigender Anzahl der Sechsringe und somit der Ausdehnung des Moleküls, verschieben sich die Eigenschaften hin zu Graphen (z. B. Schwingungsmuster der Kohlenstoffatome [79]).

2.1.2 Graphit

Graphit ist die auf der Erde am häufigsten vorkommende Kohlenstoffmodifikation und wurde schon im 15. Jahrhundert in Schreibgeräten, später als „Bleistift“ bekannt, verwendet. Der Begriff „Graphit“ leitet sich aus dem griechischen Wort „Graphein - dt. schreiben“ ab. Das Schreiben mit einem Bleistift ist möglich, da Graphit aus vielen parallel gestapelten Kohlenstoffebenen besteht, die sich während des Schreibens leicht trennen. Die Kohlenstoffatome sind trigonal in sp^2 -Hybridisierung (σ -Bindung) mit einer Bindungsenergie von 524 kJ mol^{-1} und einer Bindungslänge von 141 pm kovalent gebunden. Hieraus ergibt sich eine hexagonale intraplanare Struktur. Der Abstand zwischen zwei Ebenen beträgt 335 pm und das jeweils vierte Valenzelektron bindet an ein weiteres delokalisiertes Elektron in der nächsten Schicht. Aus dieser van-der-Waals-Bindung ergibt sich eine geringe Bindungsenergie von 7 kJ mol^{-1} . Die Stapelung kann in zwei unterschiedlichen Arten vorkommen: im hexagonalen Gitter, also in der Abfolge -ABABAB- gestapelt, oder im rhomboedrischen Gitter, also -ABCABC- gestapelt. In hexagonalem Graphit hat jedes zweite Kohlenstoffatom in den angrenzenden Ebenen ein Nachbaratom. In rhomboedrischem Graphit befindet sich direkt über einem Kohlenstoffatom erst in der dritten Ebene wieder ein weiteres Kohlenstoffatom [3]. Die Mobilität der Elektronen ist niedriger als in

Graphen, aber mit Werten zwischen $10\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $30\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ trotzdem hoch [80, 81]. Wie auch in Graphen bildet sich in Graphit keine Bandlücke am K-Symmetriepunkt aus. Jedoch scheint in der Literatur nicht klar zu sein, ob sich die Bänder berühren oder überlappen [61, 82–85]. Ein Überlapp würde Graphit den Halbmetallen zuordnen. Bei der bisherigen Beschreibung handelt es sich jedoch um ideal strukturierten Graphit. Oft befinden sich Gitterdefekte und Verunreinigungen im Material, welche die Eigenschaften verändern. Beispiele sind nicht-graphitischer, graphitischer und amorpher Kohlenstoff. Diese aus Kohlenstoff bestehenden Materialien sollten nicht mit dem Begriff „Graphit“ bezeichnet werden [11].

2.1.3 Diamant und diamantartige Strukturen

Ein in der Natur weitaus seltener zu findendes Kohlenstoffallotrop ist der Diamant. Im Gegensatz zu Graphit bilden sich durch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome Tetraeder im Kristallgitter aus, da jedes Atom kovalent an vier weitere Kohlenstoffatome gebunden ist. In der Natur kommt Diamant in kubischer und hexagonaler (Lonsdaleit) Symmetrie vor. Als „Diamant“ wird nur die kubische Gittersymmetrie bezeichnet und macht den Hauptanteil des Diamantvorkommens aus. Die Bindungslänge und -energie im kubischen Gitter betragen 154 pm und 711 kJ mol^{-1} . Diamant kann durch zwei flächenzentrierte kubische Gitter, das eine mit dem Ursprung bei $0, 0, 0$ und das andere bei $1/4, 1/4, 1/4$, dargestellt werden (siehe Abbildung 2.2 rechts unten). Wird die $\{111\}$ -Ebene betrachtet, ergibt sich eine -ABCABC- Stapelung wie in rhomboedrischem Graphit [3, 86]. Im Gegensatz zu Graphit besitzt Diamant eine Bandlücke von ca. $5,4\text{ eV}$ und zählt damit je nach Definition zu den Halbleitern mit sehr großer Bandlücke oder zu den Isolatoren [87, 88].

Auf verschiedenen Wegen lassen sich nanoskalige diamantartige Strukturen synthetisieren. Durch thermische Behandlung von z. B. Nanodiamanten entstehen Strukturen, die aus einer sp^2 -hybridisierten zwiebelartig aufgebauten Hülle und einem sp^3 -strukturiertem Kern bestehen. Die Kohlenstoffnanozwiebeln werden im Allgemeinen mit den englischen Begriffen „Onion-like carbons“ oder „Carbon onions“ bezeichnet. Im Folgenden wird die Bezeichnung „Carbon onions“ verwendet. Diese Kohlenstoffe eignen sich für elektrochemische Bauteile [30, 32, 89]. Kleinere, molekulare diamantartige Einheiten stellen die sogenannten Diamantoide dar, deren erste Synthese-Versuche und Benennung 1924 durch H. Decker und H. Kleinfeller sowie 1933 durch W. Frercks erfolgten [90, 91]. Später wurden Diamantoide in Erdöl entdeckt und konnten daraus gewonnen werden [92–95]. Die kleinste diamantartige Einheit ist Adamantan. Durch Verbinden mehrerer Adamantan-Käfige entstehen höhere Diamantoide wie Tetramantan. Sie werden mittlerweile beispielsweise als Träger für Medikamente eingesetzt [96, 97].

Eine Übersicht der beschriebenen Kohlenstoffmodifikationen und deren Bausteine beginnend bei Molekülen bis hin zu dreidimensionalen Strukturen ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der obere Teil zeigt sp^2 -hybridisierte, hexagonale

Verbindungen aus Kohlenstoff und der untere Teil sp^3 -strukturierte Kohlenstoffeinheiten bis hin zum kristallinen Diamant.

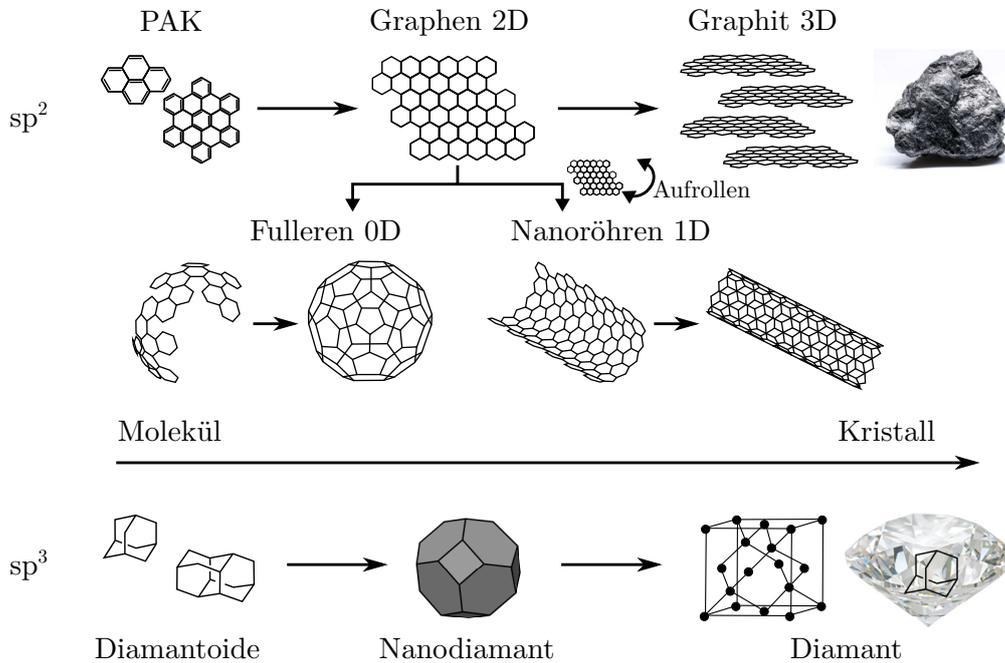


Abbildung 2.2: Als Grundbaustein für ausgedehnte sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffallotropen können polyzyklische Kohlenwasserstoffe gesehen werden. Graphen wiederum dient als Grundeinheit von Graphit und Fulleren sowie Kohlenstoffnanoröhren. Die kleinsten Einheiten des sp^3 -strukturierten Diamants sind Diamantoide gefolgt von Nanodiamanten im Größenbereich von einigen Nanometern (angelehnt an [3, 52–55]).

2.1.4 Karbonisierte und graphitisierte Kohlenstoffe

Viele Materialien aus Kohlenstoff haben keine reine Graphit- oder Diamantstruktur. Durch Defekte und fehlende Ordnung im Gitter entstehen Materialien, die sich in ihrer Struktur von Graphit und Diamant unterscheiden. Einige Eigenschaften wie die hohe Leitfähigkeit, die chemische Inertheit oder die thermische Stabilität von Graphit behalten sie aber bei [24, 98, 99]. Die Eigenschaften dieser Materialien hängen von der Mikrostruktur der Kohlenstoffe ab, weshalb eine genaue Strukturanalyse nötig ist, um die Materialien gezielt für technische Anwendungen verbessern zu können.

Bei der Synthese ist allen gemein, dass sie aus organischen Vorläuferverbindungen hergestellt werden. Beispielsweise wird pyrolytischer Kohlenstoff u. a. aus Toluol durch chemische Gasphaseninfiltration (engl. chemical vapor infiltration, CVI) hergestellt und wird anschließend oft weiter thermisch behandelt [11, 100, 101]. Durch thermische Behandlung von Polymeren wie z. B. Resol werden Glaskohlenstoffe präpariert [11, 25, 102–105], aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen werden Pecher hergestellt [24, 106] und auch

Biomasse wird als nachhaltige Alternative thermisch behandelt [27, 28, 107–111].

Während der thermischen Behandlung werden die Vorläuferverbindungen karbonisiert und anschließend bei Temperaturen über ca. 2500 °C je nach Art des Vorläufermaterials graphitisiert [11]. Eine genaue Beschreibung des Umwandlungsprozesses der Karbonisierung und Graphitisierung¹ wird im Folgenden anhand von Abbildung 2.3a) erläutert. Das Schema wurde angelehnt an die Arbeiten von Markovic und Marsh [4, 112, 113] und A. Oberlin [12]. Es wurde um eine molekulare Phase der verschiedenen Vorläufer-Substanzen erweitert, da der Verlauf der Karbonisierung durch die molekularen Verbindungen bestimmt wird. Die Temperaturen entsprechen den typischen Werten der Karbonisierung und Graphitisierung, weichen je nach verwendeter Vorläuferverbindung und den Parametern des Heizvorgangs aber von den angegebenen Werten ab. Jedoch ist die qualitative Beschreibung für alle Umwandlungsprozesse der verschiedenen Ausgangsmaterialien gültig.

Bis ungefähr 1500 °C handelt es sich bei den Kohlenstoffstrukturen um amorphen Kohlenstoff. Diese amorphen Strukturen enthalten keine langreichweite kristalline Ordnung und der Atomabstand weicht erheblich vom Abstand in perfektem Graphit um mehr als 5 % ab [11]. Während der Temperaturbehandlung zerfällt der Vorläufer und flüchtige Komponenten entweichen. Dabei spielen Prozesse wie Isomerisation, Polymerisation und Dehydrierung eine Rolle [114–116]. Das von Markovic und Marsh erarbeitete Schema suggeriert zwei amorphe Stufen, in denen sich die Struktur neu formt. Bis zu Temperaturen von ca. 1300 °C entsteht zunächst amorpher Kohlenstoff, der sowohl sp^2 - als auch sp^3 - und wahrscheinlich auch sp^1 -hybridisierte Bindungen enthält. Durch Aufbrechen und erneuten Zusammenschluss der Struktureinheiten ergibt sich bei Temperaturen bis einschließlich ca. 1500 °C eine hauptsächlich aus sp^2 -Bindungen bestehende amorphe Phase.

Durch weitere thermische Behandlung des amorphen Kohlenstoffs entsteht bei Temperaturen über 1500 °C nicht-graphitischer Kohlenstoff. Dieser besteht bereits aus parallel angeordneten Graphenschichten, welche aber in der dritten Dimension, also entlang der c -Achse senkrecht zu den Schichten, ungeordnet vorliegen [11]. Mit steigender Temperatur nimmt die Unordnung und die Anzahl der Defekte ab und die laterale Ausdehnung der Graphenlagen wird größer. Solche Strukturen wurden bereits 1934 von B. E. Warren vorausgesagt und mit dem Begriff „turbostratisch“ von J. Biscoe und B. E. Warren bezeichnet [117–119].

Ab Temperaturen über ca. 2500 °C wird der Vorgang der thermischen Behandlung als Graphitisierung bezeichnet. Die Anzahl der Defekte und Unordnung wird nahezu auf null reduziert. Es bilden sich geschlossene Graphenlagen, welche sich wie in Graphit entlang der c -Achse ordnen. Jedoch können sich im

¹“CARBONIZATION is a process by which solid residues with increasing content of the element carbon are formed from organic material usually by pyrolysis in an inert atmosphere.”, “GRAPHITIZATION is a solid-state transformation of thermodynamically unstable NON-GRAPHITIC CARBON into GRAPHITE by means of heat treatment.” [11]

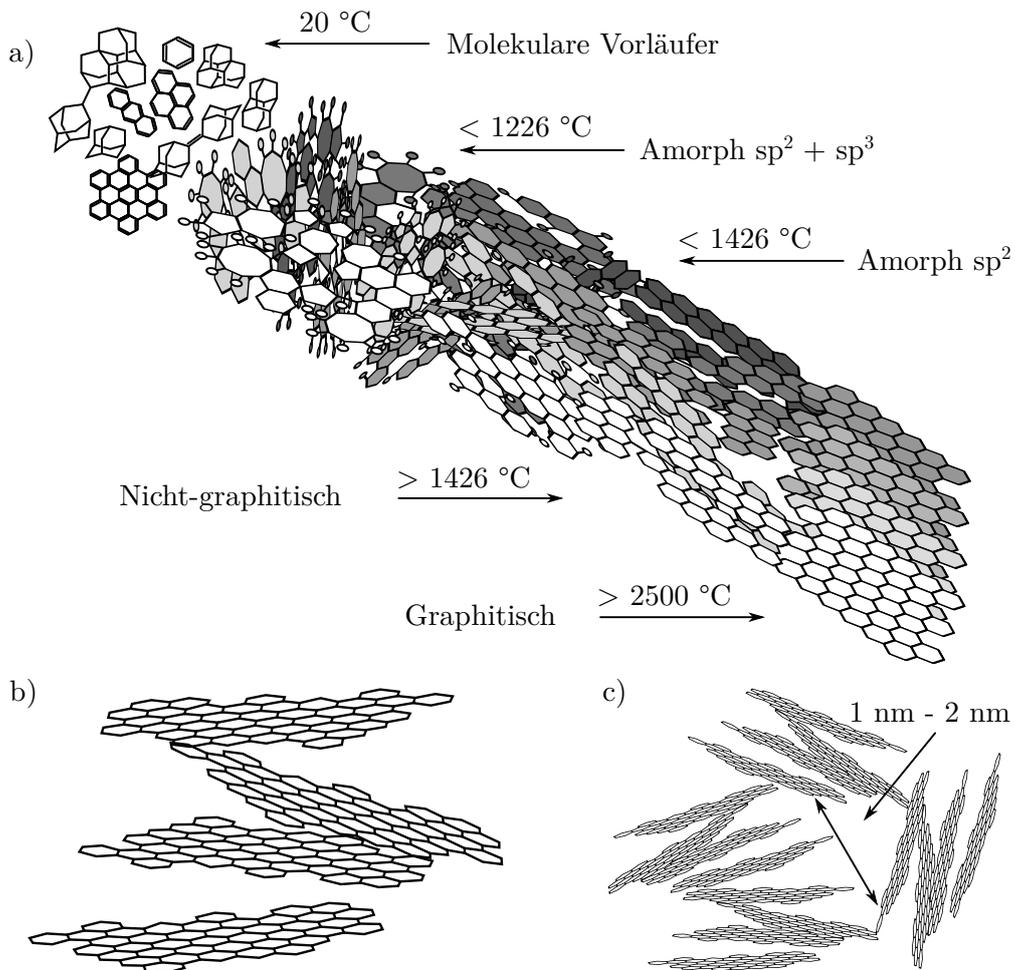


Abbildung 2.3: a) Schematische Darstellung der Karbonisierung von molekularem Vorläufermaterial. Während der thermischen Behandlung durchläuft das Material eine amorphe Phase bestehend aus sp^3 - und sp^2 -Bindungen (< 1300 °C), einer sp^2 -strukturierten amorphen Phase (< 1500 °C) und formiert sich bei höheren Temperaturen zu nicht-graphitischem (> 1500 °C) und graphitischem Kohlenstoff (> 2500 °C). b) Ungeordnete Graphenstapel entlang der c -Achse in nicht-graphitischem Kohlenstoff. c) Die Unordnung in der Stapelung führt zu Lücken zwischen den Stapeln. Angelehnt an [3, 4, 12, 112, 113]).

Gegensatz zu Graphit noch Fremdatome z. B. zwischen den Schichten befinden. Daher werden solche Strukturen als graphitischer Kohlenstoff bezeichnet [11]. Streng genommen wird laut der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) zwischen zwei Graphitisierungsprozessen unterschieden: Die „Graphitisierung“ führt zu Graphit, die „graphitisierende thermische Behandlung“ (engl. graphitization heat treatment)² hingegen zu graphitischem Kohlenstoff. Im Weiteren wird der Einfachheit halber der Begriff Graphitisierung verwendet, auch wenn die thermische Behandlung nicht zu reinem Graphit führt.

Durch thermische Behandlung lässt sich jedoch nicht jede Vorläuferverbindung in graphitischem Kohlenstoff überführen. Einige Materialien sind selbst bei hohen Temperaturen bis 3000 °C noch dem nicht-graphitischen Kohlenstoff zuzuordnen. Diese Vorläufer werden als nicht-graphitisierbar bezeichnet [11]. Der Unterschied zwischen nicht-graphitisierbarem und graphitisierbarem Kohlenstoff wird im Folgenden detaillierter erläutert:

Nach den Arbeiten von J. Biscoe und B. E. Warren war es vor allem die Pionierarbeit von Rosalind E. Franklin im Jahre 1951, die zur Aufklärung der Struktur verschiedener Kohlenstoffmaterialien beitrug. Sie untersuchte den Unterschied zwischen nicht-graphitisierbaren und graphitisierbaren Kohlenstoffen mittels Röntgendiffraktometrie. Nicht-graphitisierbarer Kohlenstoff wird im Gegensatz zu graphitisierbarem bei hohen Temperaturen bis etwa 3000 °C unter Ausschluss von anderen Einflüssen nicht in graphitischem Kohlenstoff umgewandelt [11]. Rosalind E. Franklin fand in ihren Untersuchungen des Weiteren heraus, dass sich an den Kanten der Graphenstapel in nicht-graphitisierbarem Kohlenstoff ungeordneter Kohlenstoff befindet und die Stapel miteinander verbinden könnte [34, 35]. In den nachfolgenden Jahren wurden weiterhin viele Untersuchungen durch Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie an verschiedenen Kohlenstoff-Proben vorgenommen. Auch Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (engl. transmission electron microscopy, TEM) dienten zur Charakterisierung der Struktur (z. B. Houska und Warren, Warren und Bodenstein, Oberlin sowie Nemanich und Solin [12, 120–123]). Eine Empfehlung zur Definition der verschiedenen Materialien aus Kohlenstoff wie unter anderem dem nicht-graphitischen Kohlenstoff³ wurde jedoch erst 1995 von der IUPAC veröffentlicht [11].

Ob ein Material graphitisierbar oder nicht-graphitisierbar ist, hängt von der Vorläuferverbindung ab. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind Vertreter graphitisierbarer Vorläufer, da sie bereits eine hexagonale Struktur aufweisen [124]. Kettenartige Polymere wie Resol gehören hingegen zu den nicht-graphitisierbaren Vorläufern, da sich durch die thermische Behandlung kein so

²“GRAPHITIZATION HEAT TREATMENT is a process of heat treatment of a NON-GRAPHITIC CARBON, industrially performed at temperatures in the range between 2500 K and 3300 K, to achieve transformation into GRAPHITIC CARBON.” [11]

³“NON-GRAPHITIC CARBONS are all varieties of solids consisting mainly of the element carbon with two-dimensional long-range order of the carbon atoms in planar hexagonal networks, but without any measurable crystallographic order in the third direction (*c*-direction) apart from more or less parallel stacking.” [11]

hochgeordnetes Kohlenstoffnetzwerk wie in graphitischen Kohlenstoffen bilden kann [25, 104].

Die durch Karbonisierung und Graphitisierung hergestellten Kohlenstoffmaterialien finden verschiedenste Anwendungen. Glaskohlenstoffe werden wegen ihrer mechanischen Festigkeit und geringen Dichte als z. B. Kohlenstofffaserverstärkter Kohlenstoff [25, 98] verwendet. Andere Anwendungen sind die Filtration von Gasen und Flüssigkeiten durch Adsorption [21, 22] und die Energiespeicherung [18–20]. Hier haben nicht-graphitische Kohlenstoffe aufgrund ihrer Struktur einen besonderen Vorteil: Wegen der Unordnung entlang der *c*-Achse sind die Abstände und die Ausrichtung der Graphenlagen zueinander innerhalb eines Stapels verschieden. Dies führt wiederum dazu, dass auch die aus den Graphenschichten gebildeten Stapel zueinander ungeordnet vorliegen. In Abbildung 2.3b) und c) ist die Struktur schematisch dargestellt. Deshalb sind sie ideale Kandidaten für Elektrodenmaterial, da sie zum einen aufgrund ihrer Struktur intrinsische Mikroporen (Durchmesser < 2 nm) zwischen den Graphenstapeln enthalten und zum anderen durch Templatierungsverfahren zusätzliche Meso- und Makroporen (Durchmesser = 2 nm - 50 nm bzw. > 50 nm) erzeugt werden können. So wird ein schneller Transport beispielsweise von Ionen zu den Poren ermöglicht [13–16]. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften hängen von der Mikrostruktur der Kohlenstoffe ab, weshalb eine genaue Strukturanalyse nötig ist, um die Materialien gezielt für die Anwendungen verbessern zu können [26]. Die Methoden und Strukturparameter werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt.

2.2 Kritikalität des Rohstoffs Graphit und Toxizität graphenbasierter Nanostrukturen

2.2.1 Natürlicher Graphit - Ein kritischer Rohstoff

In vielen technischen Anwendungen wird hochwertiger natürlicher Graphit eingesetzt. Die Ressourcen sind jedoch begrenzt und politische sowie wirtschaftliche Faktoren stellen ein Risiko der Versorgung dar. Aus diesem Grund muss natürlicher Graphit zunehmend durch synthetischen Kohlenstoff ersetzt werden. Die Herstellung von synthetischem Graphit ist allerdings aufwendig und somit teuer. Außerdem muss die Struktur dem Zweck angepasst werden, um der Anwendung ebenso gerecht zu werden wie der jeweilige natürliche Graphit. Eine einfache, schnelle und detaillierte Charakterisierung der Struktur ist jedoch problematisch. Aus diesen Gründen wird zur Zeit weiterhin überwiegend natürlicher Graphit bekannter Struktur (Lamellengraphit, amorpher Graphit, Fasergraphit) verwendet. Im Folgenden wird die Kritikalität des Rohstoffs Graphit erläutert [23, 125]. Durch die wachsende Erdbevölkerung und den rasanten technologischen Fortschritt steigt der Verbrauch von Rohmaterialien immer weiter an. Die benötigten Rohstoffe sind jedoch begrenzt: Zum einen ist

die vorhandene Menge auf der Erde endlich. Zum anderen limitieren die derzeitige Abbau-Technologie sowie die wirtschaftlichen und politischen Umstände die Verfügbarkeit der Rohstoffe. Daher wurde von der Europäischen Kommission basierend auf Kriterien wie dem Versorgungsrisiko und der wirtschaftlichen Relevanz eine Liste kritischer Materialien erarbeitet.

Graphit aus natürlichem Vorkommen zählt zu den kritischen Materialien. Das natürliche Vorkommen von Graphit findet vielfältige Anwendung in der heutigen Industrie wie z.B. als Bestandteil von feuerfesten Materialien wie Siliziumcarbid oder Verbindungen aus Aluminium und Graphit, Bremsbeläge, Schmiermitteln oder als Zusatz in der Eisenherstellung. Außerdem wird Graphit als Elektrodenmaterial in Batterien und Brennstoffzellen verwendet, welche zukünftig weiterhin stark an Bedeutung zunehmen werden [23, 126–128]. Zur Herstellung der Batterieelektroden wird Lamellengraphit (engl. flake graphite) wegen seiner hohen Reinheit genutzt, da Fremdatome die Funktionalität herabsetzen würden [129, 130]. Am besten geeignet für elektrochemische Anwendungen ist sogenannter sphärischer Graphit, welcher aus Lamellengraphit hergestellt wird. Allerdings ist die Ausbeute des Verfahrens gering, so dass eine große Menge Lamellengraphit benötigt wird. Für 1 t sphärischen Graphit werden 3 t Lamellengraphit benötigt [131]. In natürlicher Form kommt neben dem Lamellengraphit, welcher 55 % des weltweiten Graphitabbaus ausmacht, amorpher Graphit und Fasergraphit (oft auch Sri Lanka-Graphit genannt) vor. Amorpher Graphit macht 44 % der Produktion aus [132]. Allerdings ist amorpher Graphit in großen Mengen an Kohle gebunden und wird durch ein aufwendiges Verfahren von der Kohle getrennt. Die Qualität ist niedrig und kann für Anwendungen wie Batterieelektroden nicht eingesetzt werden [23].

Der Anteil von synthetisch hergestelltem Graphit betrug im Jahr 2011 zwar 56 % des globalen Marktes für Graphit, aber die Kosten zur Herstellung des synthetischen Graphits z. B. aus Öl-basierten Rohstoffen übersteigen den Preis der Produktion des natürlichen Graphits [23, 126]. Insgesamt wurden in 2019 1,1 Mio. t natürlicher Graphit produziert, wobei China den größten Marktanteil mit 64 % hat. Mit jeweils ca. 9 % haben Mosambik und Brasilien in 2019 die zweit- und drittgrößten Anteile an der globalen Produktion von natürlichem Graphit [133]. Somit ist die Produktion von technologischen Anwendungen basierend auf Graphit in der Europäischen Union stark vom Import und dessen Risiken aufgrund politischer und wirtschaftlicher Ereignisse abhängig. Ihm wird ein Versorgungsrisiko von 2,9 zugeordnet. Im Vergleich zu den seltenen Erden mit ca. 5, liegt der Wert für Graphit im mittleren Bereich. Unter Miteinbeziehung der wirtschaftlichen Bedeutung zählt natürlicher Graphit somit zu den kritischen Rohmaterialien. Die Faktoren Versorgungsrisiko und wirtschaftliche Relevanz sind folgendermaßen definiert:

- **Versorgungsrisiko:**

Das Versorgungsrisiko ist ein Wert für einen möglichen Stopp oder Verminderung des Imports von Rohmaterialien. Ursachen dafür können z. B. Wirtschaftssanktionen, Handelsverträge, Verfügbarkeit des Materials sowie die Kritikalität von möglichen Ersatzmaterialien sein.

- **Wirtschaftliche Relevanz:**

Die wirtschaftliche Relevanz umfasst die Bedeutung des jeweiligen Materials für technologische Anwendungen innerhalb der Europäischen Union. Außerdem spielt auch das Verhalten von möglichen Substituenten als Ersatz eine große Rolle.

Die Bewertung und Berechnung sind im Bericht „Study on the review of the list of Critical Raw Materials“ 2017 der Europäischen Kommission beschrieben [125]. Abbildung 2.4 zeigt den Vergleich der Kritikalität eines Teils der 78 bewerteten Materialien. Natürlicher Graphit ist mit einem ausgefüllten roten Kreis markiert. Weitere ausgewählte kritische Materialien sind durch unausgefüllte rote Kreise und nicht-kritische Materialien durch blaue Kreise dargestellt.

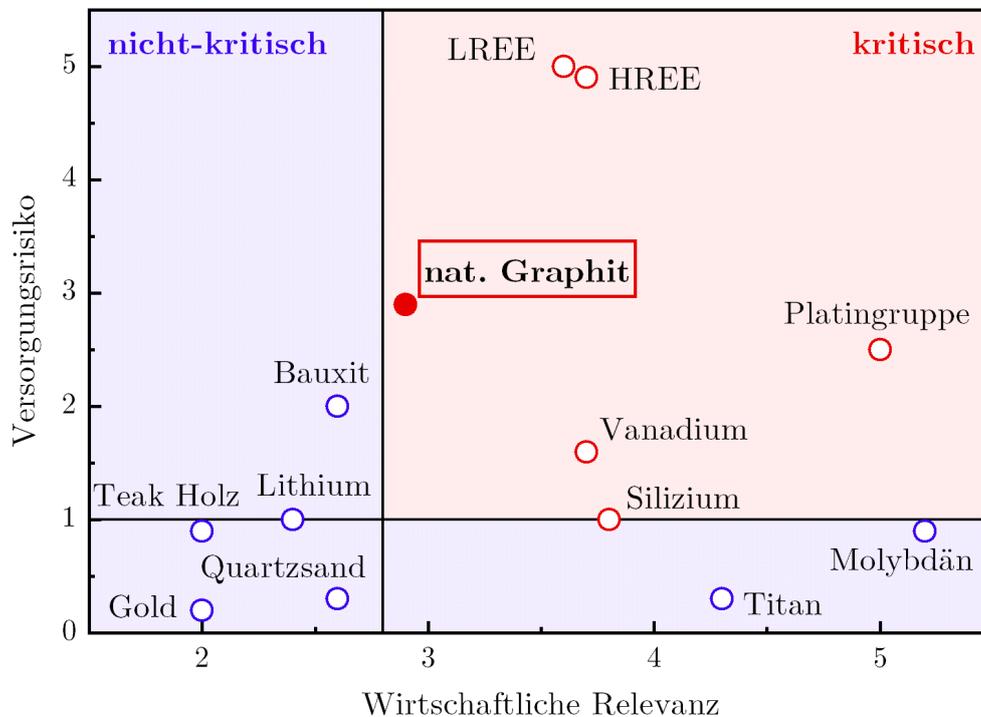


Abbildung 2.4: Die Korrelation des Versorgungsrisikos mit der wirtschaftlichen Relevanz wird zur Bewertung der Kritikalität von Materialien verwendet. Dargestellt ist eine Auswahl der 2017 von der EU Kommission bewerteten Materialien. Blaue Kreise stehen für nicht-kritische, rote Kreise für kritische Materialien. Natürlicher Graphit zählt zu den kritischen Rohstoffen (ausgefüllter roter Punkt) [125].

In Tabelle 2.1 sind das Versorgungsrisiko, die wirtschaftliche Relevanz, die Recyclingrate und der Hauptproduzent für einige aus dem Bericht der EU ausgewählten Materialien gegenübergestellt. Darunter befinden sich auch Lithium und Silizium, welche in Li-Ionen-Batterien und den meisten anderen elektrischen Bauteilen eine große Rolle spielen. Lithium zählt nicht zu den kritischen Materialien und Silizium befindet sich am unteren Grenzwert des Versorgungsrisikos. Unter dem Aspekt der Kritikalität ist in der Produktion von Li-Ionen-

Batterien nicht Lithium, sondern natürlicher Graphit ein limitierender Faktor. Als Vergleich sind noch einige andere Materialien wie Bauxit und die Metalle der seltenen Erden (leichte seltene Erden, engl. light rare earth elements, LREE; schwere seltene Erden, engl. heavy rare earth elements, HREE) in Tabelle 2.1 und in Abbildung 2.4 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Hauptbewertungskriterien Versorgungsrisiko und wirtschaftliche Relevanz zur Einstufung der Kritikalität sowie Recyclingrate und jeweiliger Hauptlieferant einiger ausgewählter Materialien [125].

| Material | Versorgungsrisiko | Wirtschaftliche Relevanz | Recyclingrate / % | Hauptlieferant, Anteil / % |
|--------------|-------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------|
| Nat. Graphit | 2,9 | 2,9 | 3 | China, 69 |
| Silizium | 1,0 | 3,8 | 0 | China, 61 |
| LREE | 5,0 | 3,6 | 3 | China, 95 |
| HREE | 4,9 | 3,7 | 8 | China, 95 |
| Lithium | 1 | 2,4 | 0 | |
| Molybdän | 4,3 | 4,3 | 30 | |
| Teak Holz | 0,9 | 2,0 | 20 | |
| Quarzsand | 0,3 | 2,6 | 0 | |

Allein im Sektor der Li-Ionen-Batterien wird der Bedarf an Graphit in den nächsten Jahren voraussichtlich um 25%/Jahr steigen [126, 127]. Details über den voraussichtlichen zukünftigen Bedarf an Graphit für die verschiedenen Anwendungsfelder kann einem weiteren Bericht der Europäischen Kommission entnommen werden [128]. Da die Ressourcen von natürlichem Graphit ca. 800 Mio. t betragen [127, 133], ist es früher oder später unausweichlich auf synthetischen oder recycelten Graphit zurückzugreifen. Allerdings stellt gerade das Recycling von Graphit ein großes Problem dar, denn in den meisten Anwendungen wird Graphit chemisch oder mechanisch zersetzt. Außerdem ist die Wiederverwertung im Moment noch unwirtschaftlich, da die Reserven des natürlichen Graphits noch recht groß sind und der Preis relativ niedrig. Für unbeschichteten sphärischen Graphit für z. B. Li-Ionen-Batterien liegt der Preis bei etwa 3000 \$/t [134, 135]. Der Preis von synthetischem Graphit hingegen beträgt aufgrund der aufwendigen Herstellung in etwa das Zehnfache [136]. Die Recyclingrate lag 2017 bei nur 3 % (siehe Tabelle 2.1) [125]. Im pyrometallurgischen Recyclingprozess von Batterien beispielsweise verdampft die Graphitelektrode und kann nicht wiederverwertet werden. Ein hydrometallurgischer Prozess könnte dies ändern, ist aber noch in der Testphase. Anders ist es z. B. im Fall von hitzebeständigen Magnesium-Graphit-Steinen, welche erneut Anwendung als thermische Isolierung und Bremsbelag finden [23, 133].

Neben dem Recycling ist auch die Substitution von Graphit wichtig, um die Graphitressourcen nicht vorzeitig auszuschöpfen. Eventuell könnte natürlicher Graphit in einigen Anwendungen ersetzt werden. In der Gießerei wäre es möglich, kalzinierten Koks an Stelle von Graphit zu benutzen [23, 131]. Lithiumtita-

nat könnte statt Graphit in Li-Ionen-Batterien eingesetzt werden, da sich keine Dendriten bilden. Dies würde die Sicherheit erhöhen und sogar das Volumen würde während der Interkalation von Ionen unverändert bleiben [23, 137, 138]. Allerdings sind die elektronischen Transporteigenschaften der zur Zeit untersuchten Lithiumtitanate nicht ausreichend, um Graphit als Elektrodenmaterial adäquat ersetzen zu können [139].

2.2.2 Kohlenstoffnanomaterialien - Toxizität und Materialwissenschaft

Kohlenstoff findet nicht nur Anwendung als Kohlebürsten oder Batterieelektroden, sondern könnte auch in der Biomedizin eingesetzt werden. Beispielsweise wird an Implantaten bestehend aus Kohlenstoffnanomaterial zur Rekonstruktion von Neuronen oder zur gesteuerten Medikamentenausschüttung geforscht [140]. Um Unverträglichkeiten und Langzeitschäden auszuschließen, ist jedoch eine detaillierte Analyse der Mikrostruktur der verwendeten graphenbasierten Materialien (GBM) notwendig.

Ein Beispiel ist Industrieruß (engl. Carbon black), dessen hohe Dichte von freien Bindungen und Radikalen Auswirkungen auf die Toxizität haben könnte [33, 141]. Nanoröhren enthalten weniger freie Bindungen als Industrieruß, verhalten sich je nach Anzahl der Kohlenstoffschichten jedoch unterschiedlich: Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl. single-walled carbon nanotubes, SWNT) haben asbestartige Eigenschaften [142], während einige mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl. multi-walled carbon nanotubes, MWNT) scheinbar weniger toxisch sind als Kohlenstoffpartikel [143, 144]. In gemischten Materialien aus amorphem und graphitischem Kohlenstoff befinden sich oft Metallverunreinigungen, die schädlich sein könnten. Auch die Partikelgröße spielt eine große Rolle: Kleine Partikel mit großer Oberfläche zeigen eine erhöhte Adsorptionskapazität für z. B. DNA [33].

Für die Toxikologie sind also formgebende Kenngrößen wie die Stapelhöhe und laterale Ausdehnung der Graphenschichten wichtig. Auch der Gehalt an Verunreinigungen und das Verhältnis von Kohlenstoff zu Sauerstoff müssen untersucht werden. Auskunft über diese Parameter gibt die Materialwissenschaft mit ihren unterschiedlichen Analysemethoden [33, 140, 141]. Die Frage nach der Auswirkung verschiedener Kohlenstoffformen auf den Körper und der Anhäufungen von Materialien aus Kohlenstoff durch Industrie etc. in der Umwelt lässt sich nur durch die Zusammenarbeit zwischen Toxikologie und Materialwissenschaft beantworten.

Da bisher nur relativ wenige Daten existieren, welche zudem oft auch widersprüchlich sind, muss die Charakterisierung der graphenbasierten Materialien auf folgende Eigenschaften fokussiert werden: chemische Zusammensetzung des Volumenkristallmaterials sowie der Oberfläche, Morphologie, Kristallinität und Grad der Unordnung innerhalb der Graphenschichten und der Stapelunordnung. Durch Mikroskopie und Spektroskopie können diese Parameter analysiert

werden und eine korrekte Interpretation der toxikologischen Daten ermöglichen [33].

Zusammenfassung: Kritikalität und Toxizität von Kohlenstoffen

Natürlicher Graphit ist ein ideales Material für verschiedene technische Anwendungen z.B. als Elektrodenmaterial, gilt jedoch als kritischer Rohstoff. Doch das Graphitvorkommen ist begrenzt und die Nachfrage steigt weiter an. Daher ist die Herstellung von synthetischen Kohlenstoffmaterialien nötig. Je nach Anwendung sind verschiedene Eigenschaften des Materials gefragt. Da die Eigenschaften eng mit der Mikrostruktur verknüpft sind, muss diese detailliert untersucht werden. Nur so können die aus Kohlenstoff bestehenden Materialien hinsichtlich ihrer Funktion verbessert werden. Die Analyse der Mikrostruktur ist auch wichtig, um toxische Wechselwirkungen von beispielsweise in der Medizin eingesetzten graphenbasierten Materialien mit dem menschlichen Körper zu vermeiden. Auch Auswirkungen auf die Umwelt gilt es zu untersuchen.

Wichtige Kenngrößen sind z.B. die Anzahl der Graphenlagen in Nanoröhren, die laterale Ausdehnung der Kohlenstoffsegmente, Verunreinigungen und die Dichte von freien Bindungen und Radikalen. Mit Hilfe der Methoden der Materialwissenschaft können die Kohlenstoffe charakterisiert werden. Eine mögliche Methode ist die Raman-Spektroskopie, welche in dieser Arbeit zur Strukturaufklärung von verschiedenen Kohlenstoff-Proben verwendet wird. Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse weisen in der Literatur jedoch noch einige Unklarheiten auf. Die Korrelation der Daten der Weitwinkel-Röntgenstreuung, der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie und theoretischen Modellen mit den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie ermöglicht eine schnelle und nicht-invasive Charakterisierung unterschiedlicher Kohlenstoff-Probenserien. Die Ergebnisse sind im Auswertungsteil dargestellt.

2.3 Methoden zur Strukturaufklärung von Materialien aus Kohlenstoff

2.3.1 Raman-Spektroskopie

Mittels Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung von Licht an Molekülschwingungen oder Quasiteilchen wie beispielsweise Phononen und Plasmonen in einem Material untersucht. Bereits 1923 wurde dieser Effekt von A. Smeal theoretisch vorausgesagt und 1928 von Sir Chandrasekhara Venkata Raman experimentell nachgewiesen [145–147]. Für diese Entdeckung erhielt C. V. Raman 1930 den Nobel-Preis [148]. Die charakteristischen Schwingungsmoden der Atome in Molekülen und der Phononen in Kristallen sind materialspezifisch. Somit geben Raman-Spektren Aufschluss über strukturelle und chemische Eigenschaften der zu untersuchenden Probe.

In der makroskopischen Beschreibung des Raman-Effekts wird die Induzierung eines Dipolmoments in Molekülen bzw. einer Polarisierung in Kristallen durch das elektromagnetische Feld der einfallenden Strahlung $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ betrachtet:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_e(\mathbf{k}_e, \omega_e) \cos(\mathbf{k}_e \mathbf{r} - \omega_e t) \quad (2.1)$$

Dabei ist \mathbf{E}_e der Amplitudenvektor, \mathbf{k}_e der Impuls oder Wellenvektor und ω_e die Frequenz der Anregungsstrahlung [150].

Die Polarisierung $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ hängt in Molekülen von der Polarisierbarkeit und in Kristallen von der Suszeptibilität $\chi(\mathbf{k}_e, \omega_e)$ ab, welche eine tensorielle Größe ist. Im Folgenden wird der Raman-Effekt für Kristalle beschrieben [150]. Die Herleitung für Moleküle auf Basis der Polarisierbarkeit ist ähnlich und kann z. B. den Quellen [5, 149] entnommen werden. Für die Polarisierung in Kristallen gilt:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{k}_e, \omega_e) \mathbf{E}_e(\mathbf{k}_e, \omega_e) \cos(\mathbf{k}_e \mathbf{r} - \omega_e t) \quad (2.2)$$

Während der Gitterschwingung werden die Atome um die Normalkoordinaten der Schwingungsmode $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$ ausgelenkt. Da sich die Suszeptibilität während der Auslenkung der Atome ändert, kann $\chi(\mathbf{k}_e, \omega_e)$ als Funktion von

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0) \cos(\mathbf{q} \mathbf{r} - \omega_0 t) \quad (2.3)$$

ausgedrückt werden. $\mathbf{Q}(\mathbf{q}, \omega_0)$ ist die Schwingungsamplitude, \mathbf{q} der Wellenvektor der Phononen und ω_0 deren Frequenz. $\chi(\mathbf{k}_e, \omega_e)$ kann in einer Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\chi(\mathbf{k}_e, \omega_e, \mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_e, \omega_e) + (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) + \dots \quad (2.4)$$

Der erste Teil in Gleichung 2.4 gibt die Suszeptibilität ohne Einfluss von Störungen wieder. Der zweite Term beschreibt die Änderung von $\chi(\mathbf{k}_e, \omega_e)$ durch die Auslenkung der Atome. Nach Einsetzen von Gleichung 2.3 und 2.4 in den Ausdruck 2.2 ergibt sich für die Polarisierung:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t, \mathbf{Q}) &= \chi_0(\mathbf{k}_e, \omega_e) \mathbf{E}_e(\mathbf{k}_e, \omega_e) \cos(\mathbf{k}_e \mathbf{r} - \omega_e t) \\ &\quad + 1/2 (\partial\chi/\partial\mathbf{Q})_0 \mathbf{Q}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_e(\mathbf{k}_e, \omega_e) \quad (2.5) \\ &\times \{ \cos[(\mathbf{k}_e + \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_e + \omega_0)t] + \cos[(\mathbf{k}_e - \mathbf{q})\mathbf{r} - (\omega_e - \omega_0)t] \} \end{aligned}$$

Der erste Term beschreibt die Rayleigh-Streuung. Die emittierte Strahlung besitzt die Energie, mit welcher der Dipol angeregt wurde. Das heißt, das Photon wurde elastisch gestreut. Die zwei hinteren Terme in Gleichung 2.5 spiegeln die inelastische Streuung wieder. Der erste beschreibt die Streuung des einfallenden Photons mit der Energie E_e und Impuls \mathbf{k}_e durch Phononen, bei der das Photon Energie an ein Phonon abgibt. Es wird also ein Phonon mit Energie E_q und Impuls bzw. Wellenvektor \mathbf{q} erzeugt. Nach der Streuung besitzt das emittierte Photon die Energie E_s . Dabei handelt es sich um einen Stokes-Raman-Prozess. Umgekehrt kann das Photon im Anti-Stokes-Raman-Prozess

die Energie eines Phonons aufnehmen, ein Phonon wird also vernichtet. Während des Streuprozesses muss die Energie- und Impulserhaltung gewährleistet sein. Somit ergibt sich für die Energie und den Impuls des gestreuten Photons:

$$E_s = E_e \pm E_q = \hbar\omega_s = \hbar\omega_e \pm \hbar\omega_0 \quad (2.6)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_e \pm \mathbf{q} \quad (2.7)$$

Je nach Stokes- oder Anti-Stokes-Prozess wird E_q bzw. \mathbf{q} subtrahiert oder addiert [5, 150, 151].

In den Experimenten der Raman-Spektroskopie wird üblicherweise Licht im sichtbaren, ultravioletten und infraroten Bereich verwendet. Der Wellenvektor ($\mathbf{k}_e = 2\pi/\lambda$) ist also im Vergleich zur Größe der Brillouinzone klein. Daher wird in den meisten Fällen an Phononen nahe des Γ -Punktes, wo $\mathbf{q} = 0$ ist, gestreut. Die Differenz der Energie von einfallender und gestreuter Strahlung $E_s - E_e = \pm E_q$ ist die sogenannte Raman-Verschiebung und kann als Energie der Phononen betrachtet werden. Die Raman-Verschiebung der Schwingungsmoden wird als Größe zur Ableitung von Materialeigenschaften wie der Gitterstruktur genutzt [5, 150].

Aus Gleichung 2.5 geht weiterhin hervor, dass Schwingungsmoden nur Raman-aktiv sind, wenn sich die Suszeptibilität während der Auslenkung der Atome verändert, also $(\partial\chi/\partial\mathbf{Q}) \neq 0$ ist [149].

Die im Experiment beobachtete Intensität der inelastischen Streuung hängt von der Stärke der Polarisation im Kristall ab. Somit ist sie mit der Energie des einstrahlenden Lichts und der Änderung der Suszeptibilität $\partial\chi/\partial\mathbf{Q}$, auch Raman-Tensor genannt, verknüpft.

Aus der Darstellung des magnetischen und elektrischen Feldes durch den Poynting-Vektor $\mathcal{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ und dessen Zusammenhang mit der Strahlungsleistung $d\Phi$ sowie dem Raumwinkel $d\Omega$ lässt sich die Intensität des gestreuten Lichts I_s bestimmen [149, 151, 152]:

$$I_s = \frac{d\Phi}{d\Omega} \propto (\omega_e \pm \omega_0)^4 \chi^2 \mathbf{E}_e^2 = (\omega_e \pm \omega_0)^4 \mathbf{P}^2 \quad (2.8)$$

Mit Hilfe der quantenmechanischen Betrachtung kann die Intensität auch mit der Zustandsverteilung der Phononen verknüpft werden. Diese ist über die Bose-Einstein-Statistik gegeben, in der die Anzahl der Phononen in einem Zustand mit der Energie E_q eine Funktion der Temperatur ist.

$$n_{\text{Stokes}} = \frac{1}{e^{E_q/k_B T} - 1} \quad \text{bzw.} \quad n_{\text{Anti-Stokes}} = \frac{1}{1 - e^{E_q/k_B T}} \quad (2.9)$$

mit der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T [5, 149].

Im Stokes-Prozess geht das System von einem energetisch niedrigeren Zustand mit n Phononen in einen Zustand mit $n + 1$ Phononen über. Im Anti-Stokes-Fall

läuft der Prozess in umgekehrter Reihenfolge ab. Das heißt, das System geht von einem Zustand mit $n + 1$ Phononen in einen energetisch niedrigeren Zustand mit n Phononen über. Da die Besetzungszahl des energetisch höheren Zustands geringer ist, ereignen sich weniger Anti-Stokes-Streuprozesse als Stokes-Prozesse [5]. Um ein Stokes-Spektrum und ein Anti-Stokes-Spektrum adäquat miteinander vergleichen zu können, wird die Intensität des Anti-Stokes-Spektrums mit der Bose-Einstein-Statistik korrigiert. Das Intensitätsverhältnis des Stokes- und Anti-Stokes-Prozesses ergibt sich zu [5, 149, 151]:

$$\frac{I_{\text{Stokes}}}{I_{\text{Anti-Stokes}}} = \frac{(\omega_e - \omega_0)^4}{(\omega_e + \omega_0)^4} e^{E_q/k_B T} \quad (2.10)$$

Im folgenden Kapitel 2.3.1.1 wird gezeigt, dass Raman-Prozesse in Graphen wesentlich komplexer sind als die bisher beschriebene Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons. Die Raman-Banden von Graphen basieren auf elastischen sowie inelastischen Streuungen. Diese verschiedenen Übergänge während des Raman-Prozesses können quantenmechanisch beschrieben werden. Dabei wird die Anregung und Rekombination der Elektronen sowie die Streuung an Phononen oder anderen Streuzentren in einem Energieschema betrachtet und die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge bestimmt. Diese Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen werden kombiniert, um die Gesamtwahrscheinlichkeit und damit auch die Intensität eines Raman-Streuprozesses zu berechnen. An dieser Stelle soll zunächst zum Verständnis der 1-Phononen-Prozess in Abbildung 2.5a) erläutert werden [5, 150].

Ein Elektron wird von seinem Anfangszustand i durch ein Photon der einfallenden Strahlung in einen höheren Zwischenzustand m angeregt. Das Elektron gewinnt durch diesen Prozess die Energie $E_m - E_i$. Nach der Streuung an einem Phonon mit der Energie E_q befindet sich das System in einem weiteren Zwischenzustand m' und nach der Emission eines Photons mit der Energie $E_m - E_i - E_q$ kehrt das Elektron wieder in den Anfangszustand i zurück [5].

Die einzelnen Wechselwirkungen werden mit Hilfe von Fermis Goldener Regel und der Darstellung des Prozesses als Feynman-Diagramm bestimmt. Eine mögliche Darstellung eines 1-Phonon-Streuprozesses als Feynman-Diagramm ist exemplarisch in Abbildung 2.5b) gezeigt. Die zeitliche Ordnung des Prozesses ist nicht feststellbar, deshalb gibt es noch weitere Permutationen der einzelnen Schritte. Die Photonen mit der Frequenz ω_e und ω_s werden durch gestrichelte Linien dargestellt, Elektronen-Loch-Paare durch doppelte Linien mit Pfeilen und Phononen durch geschlängelte Pfeile. Elektron-Photon- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen werden durch einen Kreis bzw. ein Quadrat gekennzeichnet. Durch Multiplikation der einzelnen Wahrscheinlichkeiten wird die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit bzw. die Intensität berechnet. Weitere Details hierzu können der Literatur entnommen werden [150].

In resonanten Raman-Prozessen wie bei Graphen, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten um ein Vielfaches größer als in nicht-resonanten Prozessen. Der

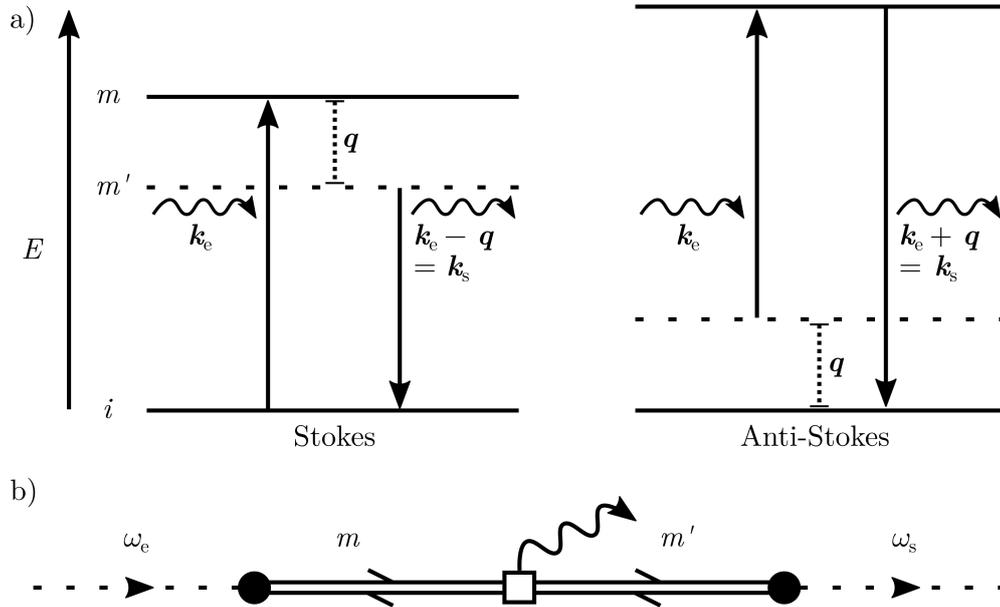


Abbildung 2.5: a) Schema der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung unter Berücksichtigung der Energielagen. Die gestrichelten Pfeile stehen für den Wellenvektor q des Phonons (nach [5]). b) Feynman-Diagramm eines 1-Phononen-Raman-Streuprozesses. Gestrichelte Linien: Photonen, Doppellinie: Elektronen-Loch-Paar, geschwängelte Linie: Phonon, Kreis: Elektron-Photon-Wechselwirkung, Quadrat: Elektron-Phonon-Wechselwirkung (nach [150]).

in Abbildung 2.5a) gezeigte Zwischenzustand m ist hier nicht virtuell, sondern reell. Die Übergangswahrscheinlichkeiten in reelle Zustände sind größer und die Lebensdauer des Zustandes ist länger als die eines virtuellen Zustandes. Die Intensität der Raman-Banden kann bis zu mehreren Größenordnungen verstärkt sein [5, 151].

2.3.1.1 Raman-Spektroskopie an Graphen

Graphen dient als Fixpunkt zur Beschreibung der Raman-Spektren aller in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoff-Proben. Aus der besonderen Elektronen- und Phononendispersion in Graphen folgt, dass nicht nur Phononen des Γ -Punktes zu den Raman-Streuprozessen beitragen. Zunächst wird die Phononendispersion von Graphen sowie die Kohn-Anomalie beschrieben und im Anschluss werden die Raman-Streuprozesse sowie die Charakteristika der beteiligten Phononen erläutert.

Phononendispersion und Kohn-Anomalie Im hexagonalen Gitter von Graphen befinden sich pro Einheitszelle zwei Atome. Daher existieren drei akustische und drei optische Zweige in der Phononendispersion. Vier Zweige entsprechen Oszillationen in der Ebene der Graphenschicht: transversal optisch (TO), longitudinal optisch (LO), transversal akustisch (TA) und longitudinal

akustisch (LA). Die übrigen Zweige, ein optischer und ein akustischer, beschreiben Schwingungsmoden aus der Ebene heraus entlang der z -Achse (ZO, ZA) [5, 45, 63]. In Abbildung 2.7a) sind der LO- und TO-Zweig gezeigt, welche durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) ermittelt wurden (Juan Manuel Guerra-Castro, Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen [65]). Ungewöhnlich ist, dass in Graphen nicht nur Raman-Streuprozesse mit Phononen des Γ -Punktes möglich sind. An den typischen Raman-Moden von Graphen und aus Graphen zusammengesetzten Materialien sind im Wesentlichen Phononen des TO- und LO-Zweiges sowohl des Γ - als auch K-Punktes verantwortlich. Grund dafür ist die in der Phononendispersion von Graphen auftretende Kohn-Anomalie, welche im nächsten Abschnitt erläutert wird.

Da es sich bei Graphen um ein Halbmetall ohne Überlapp der Bänder handelt, kann auch die in Metallen zuerst entdeckte Diskontinuität in der Phononendispersion auftreten, die bereits 1959 beschriebene Kohn-Anomalie [153]. Während einer Gitterschwingung sind die Ladungsverteilungen der Atomrümpfe durch die Leitungselektronen abgeschirmt. Sind zwei elektronische Zustände \mathbf{k}_1 und $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ auf der Fermioberfläche durch den Wellenvektor eines Phonons \mathbf{q} miteinander verbunden, so ändert sich die Abschirmung der angeregten Atomrümpfe und eine starke Elektron-Phonon-Kopplung wird ermöglicht. Die Rückstellkraft ist nun stark verändert und führt zu einem steilen Anstieg in der Phononendispersion. Im Fall von Graphen ist die Verbindung zweier elektronischer Zustände nur durch Phononen des Γ - und K-Punktes möglich, da wegen einfachen Vektorbeziehungen in der Brillouinzone gilt [5, 153–155]:

$$\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{K} = 0 \quad (\mathbf{q} = 0 \text{ am } \Gamma\text{-Punkt}) \quad (2.11)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{K}' - \mathbf{K} = 2\mathbf{K} - \mathbf{K} = \mathbf{K} \quad (\mathbf{q} = \mathbf{K} \text{ am K-Punkt}) \quad (2.12)$$

Weiterhin konnte durch theoretische Berechnungen gezeigt werden, dass nur Phononen des TO-Zweigs am K-Punkt und des LO-Zweigs am Γ -Punkt an der starken Elektron-Phonon-Kopplung beteiligt sind und zur Kohn-Anomalie führen. Experimentell wird die Kohn-Anomalie durch die Abhängigkeit der Position der defektinduzierten D-Bande von der Anregungsenergie widerspiegelt [154]. Dies wird in Kapitel 4.4.2 detailliert dargestellt.

Raman-Moden in Graphen Bei den Raman-Moden in Graphen handelt es sich um resonante Raman-Prozesse, an denen hauptsächlich die bereits beschriebenen LO- und TO-Phononen beteiligt sind. Durch die lineare Phononendispersion am K-Symmetriepunkt der Brillouinzone (siehe Abbildung 2.1) können Elektronen resonant in einen reellen Zustand im Leitungsband angeregt werden. Der je nach Anregungsenergie unterschiedliche Wellenvektor des angeregten Elektrons bestimmt im Streuprozess auch den Wellenvektor der Phononen und somit auch deren Frequenz. Einigen Moden liegt ein doppelresonanter Prozess, also zwei Übergänge in reelle Zustände, zugrunde. An solch einem

Prozess sind Phononen beteiligt, welche die Bedingungen der oben beschriebenen Kohn-Anomalie erfüllen [5, 154]. Die Raman-Prozesse der vier stärksten Raman-Moden in Graphen werden im Folgenden mit Hilfe von Abbildung 2.7b)-f) erläutert: Die G-Bande entsteht durch einen resonanten 1-Phononen-Raman-Prozess erster Ordnung, die Anzahl der Elektron-Phonon-Wechselwirkungen ist also eins. Während des Raman-Prozesses wird ein Phonon des Γ -Symmetriepunktes erzeugt oder vernichtet. An diesem Punkt sind der LO- und TO-Zweig entartet. Jedoch wird im Experiment aufgrund der oben beschriebenen Kohn-Anomalie überwiegend die Streuung an LO-Phononen detektiert [5, 51]. Die G-Bande folgt aus einer Schwingungsmode mit E_{2g} -Symmetrie [63]. Wie in Abbildung 2.6a) dargestellt, schwingen bei dieser Mode zwei benachbarte sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome relativ zueinander. Deshalb können ähnliche Moden nicht nur in Graphen sondern auch z. B. an Kohlenstoffketten detektiert werden [51, 156]. Im Raman-Spektrum ist die E_{2g} -Mode in Graphen bei 1582 cm^{-1} zu beobachten [5, 45, 48, 63, 157].

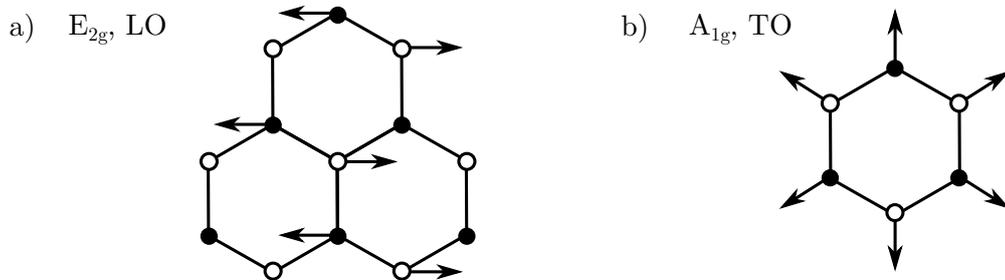


Abbildung 2.6: a) Schwingungsmuster der LO-Mode mit E_{2g} -Symmetrie (nach [158–161]). b) Schwingungsmuster der TO-Mode mit A_{1g} -Symmetrie (nach [48, 51, 158–160]).

Der Ablauf des Raman-Prozesses ist in Abbildung 2.7b) schematisch dargestellt. Durch ein externes elektromagnetisches Feld wird ein Elektron aus dem Valenzband in einen reellen Zustand im Leitungsband angeregt (Resonanz). Dabei entsteht ein Loch im Valenzband. Im Leitungsband wird das Elektron durch ein Γ -Phonon in einen virtuellen Zustand gestreut. Anschließend rekombiniert das Elektron mit dem Loch im Valenzband unter Emission eines Photons. Somit befindet sich das Elektron wieder im Anfangszustand [63].

Der D-Bande liegt ein 1-Phononen-Prozess zweiter Ordnung zugrunde. Es gibt also zwei Streuungen während des Prozesses. Als Streuzentren sind zum einen ein Phonon des TO-Zweiges nahe des K-Punktes und zum anderen ein Defekt, welcher zu einer elastischen Streuung führt, beteiligt. Die D-Bande resultiert aus einer Atmungsschwingung mit A_{1g} -Symmetrie und erfordert im Gegensatz zur G-Bande die Existenz von Sechsringen [45–48, 51]. Das Schwingungsmuster ist in Abbildung 2.6b) dargestellt. Unter Anregung mit einer Wellenlänge von 514 nm wird diese Mode bei etwa 1350 cm^{-1} detektiert [5, 45, 48, 63, 157]. Der Raman-Streuprozess der D-Bande erfolgt doppelresonant. Das bedeutet, während des Prozesses erfolgt zweimal ein Übergang in einen reellen Zustand. In Abbildung 2.7c) ist der Prozess schematisch gezeigt. Das Elektron mit Wellenvektor

\mathbf{k}_e nimmt zunächst die Energie eines einfallenden Photons auf und befindet sich in einem reellen Zustand nahe des K-Punktes. Danach wird es durch einen Defekt mit dem Wellenvektor \mathbf{q}_D elastisch in einen reellen Zustand mit Wellenvektor $\mathbf{k}_e + \mathbf{q}_D$ nahe des zu K ungleichen Punktes K' in der Brillouinzone gestreut. Durch ein Phonon mit $\mathbf{q}_{TO,K}$ wird das Elektron wieder in den K-Punkt zurückgestreut. Nach Rekombination mit dem zurückgelassenen Loch und Emission eines Photons befindet sich das Elektron wieder im Anfangszustand. Die Prozesse der elastischen und inelastischen Streuung können auch in umgekehrter Reihenfolge stattfinden. Da von einem K in einen K'-Punkt (bzw. von K' in K) gestreut wird, werden solche Prozesse als Intervalley-Prozesse bezeichnet. Alternativ kann in diesem Prozess auch der erste Übergang, also die Anregung des Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband, in einen virtuellen Zustand erfolgen. Die Streuung in den K'-Punkt und die Rückstreuung in den K-Punkt erfolgen resonant. Der Übergang des Elektrons in das Valenzband geht somit von einem reellen Zustand im Leitungsband aus [63].

Bei der D'- und 2D-Bande handelt es sich um Obertöne der D-Bande.

Die D'-Bande ist ein doppelresonanter 1-Phononen-Prozess zweiter Ordnung mit Beteiligung eines LO-Phonons des Γ -Punktes und eines Defekts. Die Mode wird bei ca. 1620 cm^{-1} detektiert [5, 45, 63]. In einem Intravalley-Streuprozess wird das Elektronen nach Anregung in das Leitungsband durch einen Defekt von dem reellen Zustand nahe des K-Punktes (bzw. K') in einen anderen reellen Zustand innerhalb desselben K-Punktes (bzw. K') gestreut. Nachdem ein Phonon das Elektron zurückgestreut hat, rekombinieren das Elektron und das zurückgelassene Loch. Abbildung 2.7d) zeigt den D'-Raman-Prozess [63].

Die 2D-Bande ist ein doppelresonanter 2-Phononen-Prozess zweiter Ordnung, welcher vom Ablauf her dem der D-Mode entspricht. Nur sind hier zwei Phononen anstelle eines Phonons und eines Defekts beteiligt. Die Streuung des Elektrons erfolgt an zwei Phononen des TO-Zweiges am K-Punkt. Diese Intervalley-Streuung führt im Spektrum zu einem Signal bei 2700 cm^{-1} unter Anregung mit 514 nm [5, 45, 63, 123]. Der Raman-Prozess ist schematisch in Abbildung 2.7e) gezeigt. Darüber hinaus existieren verschiedene Kombinationsmoden z. B. durch die Streuung an einem TO- und einem LA-Phonon, der sogenannten G*-Bande bei ca. 2450 cm^{-1} [63]. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse gering und damit ihre Intensität klein. Eine Darstellung der unterschiedlichen Kombinationsmoden ist unter Anderem in den Arbeiten von Kawashima und Katagiri, Herziger *et al.* und Li *et al.* zu finden [162–164].

2.3.1.2 Empirische Modelle zur Untersuchung von Kohlenstoffen durch Raman-Spektroskopie

Ein wichtiger Strukturparameter zur Bestimmung der Mikrostruktur von Graphen und graphenbasierten Materialien ist die laterale Ausdehnung der einzel-

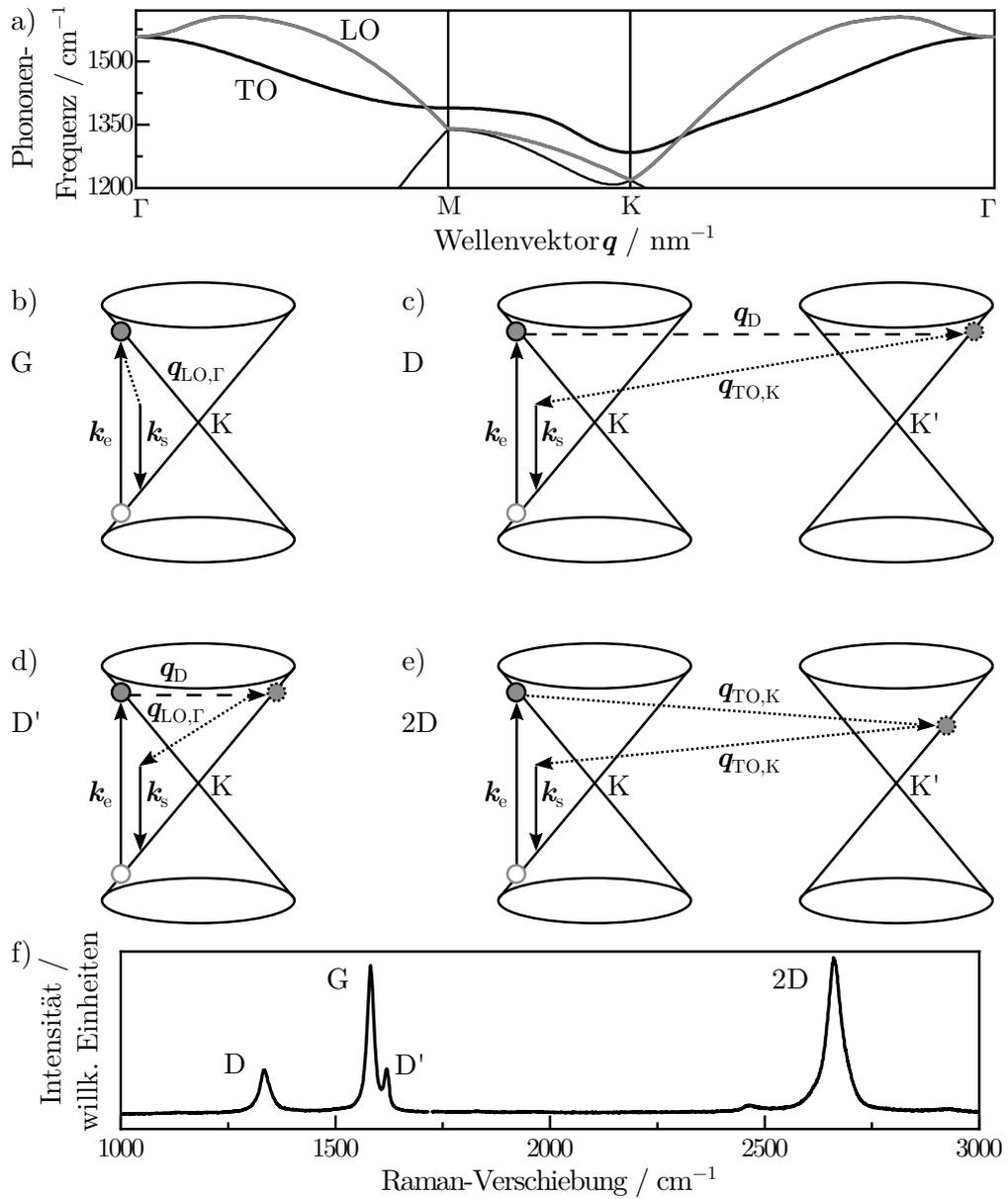


Abbildung 2.7: a) LO- und TO-Zweig der Phonondispersion von Graphen (nach [65]). Schema der Raman-Streuprozesse der G-, D-, D'- und 2D-Bande: b) G-Bande, einfachresonant, c) D-Bande, doppelresonanter Intervalley-Prozess, d) D'-Bande, doppelresonanter Intravalley-Prozess und e) 2D-Bande, doppelresonanter Intervalley-Prozess. Löcher des Elektronen-Loch-Paares sind mit weißen Kreisen und Elektronen in reellen Zuständen (Resonanz) mit grauen Kreisen markiert, Streuungen an Defekten sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet, Streuungen an Phononen mit gepunkteten Linien (angelehnt an [63].) f) Typisches Raman-Spektrum von Graphen bzw. Graphit (hier Pech LSPP-70 bei 2500 °C hergestellt, Anregungswellenlänge 633 nm).

nen Graphenschichten L_a . Dieser Parameter wird auch als Kristallitgröße bezeichnet. In der Literatur sind einige Modelle zur Bestimmung von L_a mittels Raman-Spektroskopie zu finden. Sie basieren vor allem auf dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G der defektinduzierten D- und der aus dem ausgedehnten Kristall stammenden G-Bande. Auch der Zusammenhang zwischen dem Abstand der Defekte in den Graphenlagen L_D und I_D/I_G wurde untersucht. Die Modelle sind jedoch nur eingeschränkt nutzbar. Sie gelten nur in bestimmten Größenbereichen von L_a und sind oft nur auf ein Materialsystem, nicht aber universell für alle Kohlenstoffe, ausgelegt. In Abbildung 2.8a) und b) sind die Kristallitgröße L_a und der Defektabstand L_D schematisch dargestellt. Im Folgenden werden zunächst die empirischen Formeln, welche I_D/I_G in Abhängigkeit von L_a betrachten, erläutert. Anschließend folgt die Beschreibung der Beziehung zwischen L_D und I_D/I_G . Im Ergebnisteil in Kapitel 4.3.4 wird die Gültigkeit dieser Relationen überprüft.

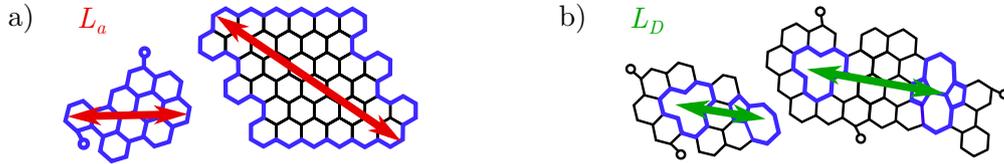


Abbildung 2.8: a) Die laterale Ausdehnung bzw. Kristallitgröße eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffsegments wird mit L_a bezeichnet. b) L_D bezeichnet den Abstand zwischen zwei Defekten innerhalb des Segments.

Defekte können sich an den Rändern der Graphenschichten oder innerhalb der Schichtfläche befinden. Sind keine oder nur wenige Störungen innerhalb der Schicht vorhanden, korreliert das Signal der D-Bande direkt mit dem Umfang der Graphenlage, da sich nur am Rand die Defekte, wie z. B. freie Bindungen als Streuzentren für diese Mode, befinden [165–168]. Die Größe des Umfangs der Schicht ist proportional zur lateralen Ausdehnung L_a und damit folgt $I_D \propto L_a$. Wie im vorherigen Abschnitt 2.3.1.1 gezeigt, erfordert die G-Bande nur ein Phonon als Streuzentrum und es schwingen nur zwei benachbarte Kohlenstoffatome statt ein Sechsring wie bei der D-Mode, an deren Streuprozess ein Phonon und ein Defekt beteiligt sind [48, 51, 63, 158–160]. Daher wird das Signal der G-Bande der gesamten Fläche der Graphenlage L_a^2 zugeordnet und es gilt $I_G \propto L_a^2$. Das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande spiegelt also das Verhältnis des Umfangs zur Fläche der Graphenlage wieder:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto L_a/L_a^2 = 1/L_a \quad (2.13)$$

Für L_a gilt also:

$$L_a \propto (I_D/I_G)^{-1} \quad (2.14)$$

Die Proportionalität des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G zur inversen Kristallitgröße L_a stellt die Basis des bereits 1970 von Tuinstra und Koenig veröffentlichten empirischen Modells zur Bestimmung der Kristallitgröße L_a von natürli-

chem Graphit, Industrieruß und Aktivkohle dar [48]. In dieser Arbeit wurde bereits postuliert, dass sich die Defekte, welche zur D-Bande führen, überwiegend am Rand der untersuchten Proben befinden. Die Gültigkeit dieser Abhängigkeit konnte für langreichweitig ausgedehntes Graphen mit einer hinreichend niedrigen Defektanzahl innerhalb der Schichten durch Raman-Imaging in den Arbeiten von Pimenta *et al.* (Abbildung 2.9a)) nachgewiesen werden [166].

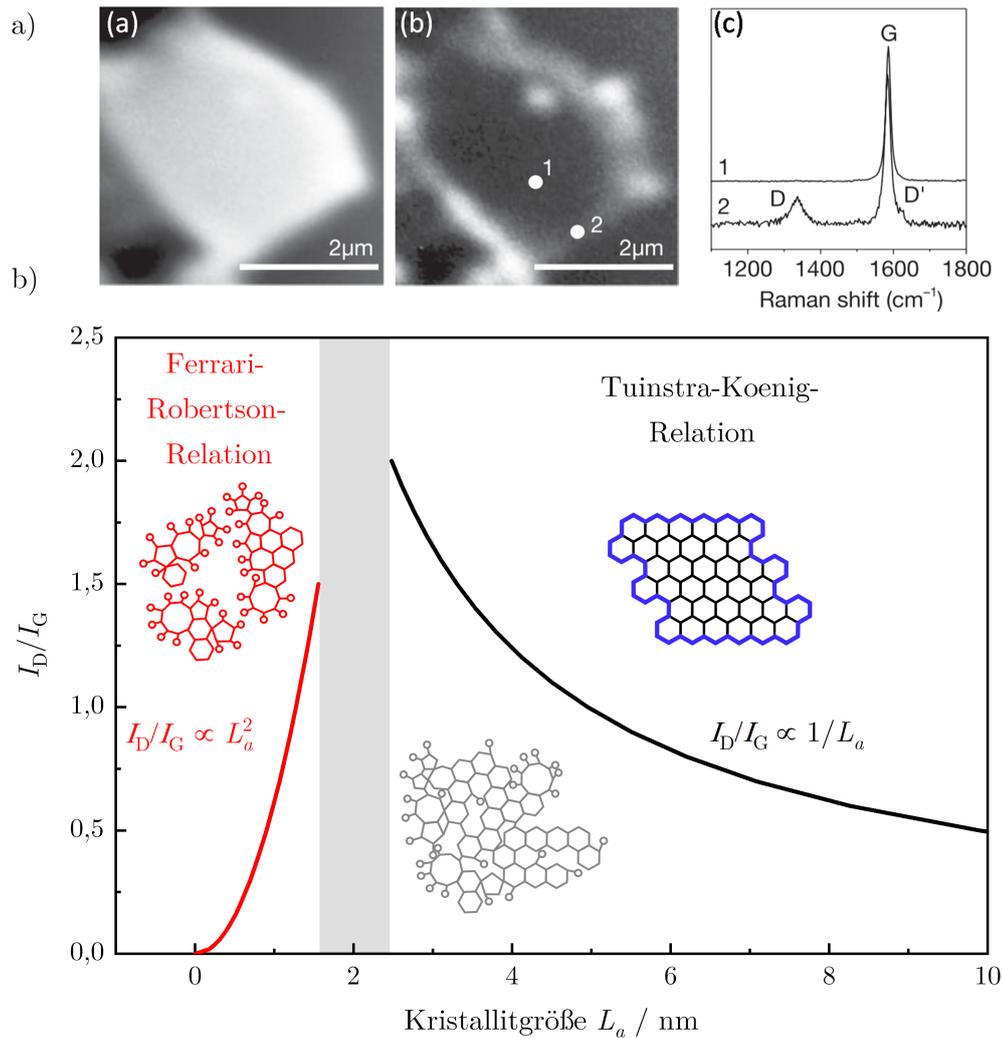


Abbildung 2.9: a) Raman-Imaging einer Graphenschicht: Die defektinduzierte D-Bande wird nur am Rand, die G-Bande auf der gesamten Fläche detektiert. Neu veröffentlicht mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, von *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito, **9**, 2007; Genehmigung übermittelt durch Copyright Clearance Center, Inc. [166] b) Unterhalb einer Kristallitgröße von 2 nm beschreibt die Ferrari-Robertson-Relation den Verlauf des Intensitätsverhältnisses der D- und G-Bande in Abhängigkeit von L_a : $I_D/I_G \propto L_a^2$. Bei größeren Kristalliten ist die Tuinstra-Koenig-Relation $I_D/I_G \propto 1/L_a$ gültig. In dem Übergangsbereich, welcher grau markiert ist, gilt keines der beiden Modelle.

Nach der Entdeckung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von der Anregungswellenlänge wurde das Modell von Tuinstra und Koenig in Gleichung 2.13 weiterentwickelt [169]. Zunächst wurden Experimente dazu von Mernagh *et al.* [170] sowie Knight und White [171] veröffentlicht. Aber erst die empirischen Modelle von Matthews *et al.* (Gleichung 2.15) und Cançado *et al.* (Gleichung 2.16, für $L_a > 20$ nm) schlugen empirische Formeln mit Gültigkeit für Anregungswellenlängen λ_L im gesamten sichtbaren Bereich vor [49, 50].

Die Arbeit von Matthews *et al.* wurde auf der Basis von Proben aus temperaturbehandeltem Polyparaphenylen, hochorientiertem pyrolytischem Graphit (engl. highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) und Glaskohlenstoff durchgeführt [49]. Sie fanden folgende Abhängigkeit:

$$\begin{aligned} L_a &= C(I_D/I_G)^{-1} = (C_0 + \lambda_L C_1)(I_D/I_G)^{-1} \\ &= (-12,6 \text{ nm} + \lambda_L \cdot 0,033)(I_D/I_G)^{-1} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Cançado *et al.* verwendeten nanokristalline Graphit-Proben hergestellt aus amorphen diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (engl. diamond-like carbon, DLC) [50] und leiteten diesen Zusammenhang her⁴:

$$L_a = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_L^4 (I_D/I_G)^{-1} \quad (2.16)$$

Für den Bereich, in dem das Material an Unordnung stark zunimmt und die Kristallite Größen unterhalb 2 nm aufweisen, sind die oben beschriebenen Modelle nicht mehr gültig.

Ferrari und Robertson begründen das Verhalten von I_D/I_G in zunehmend amorphen Kohlenstoffstrukturen durch die Anzahl der Kohlenstoff-Sechsringe M . Sie betrachten dabei das Material als aus aromatischen Einheiten bestehend [51]. Die Detektion der D-Bande ist notwendigerweise mit der Existenz von hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen verknüpft (siehe vorheriger Abschnitt 2.3.1.1). Je mehr Kohlenstoffatome sich also zu Sechsringen anordnen, desto stärker wird das Signal der D-Bande [45–47, 51]. Daher kann die Intensität der D-Bande I_D hier nicht als Anzahl der Defekte, sondern als Maß für strukturelle Ordnung aufgefasst werden. Auch die Fläche L_a^2 der hexagonalen Einheiten steigt mit der Anzahl der Sechsringe [51, 172]. Damit folgt:

$$I_D/I_G = C' L_a^2 \quad (2.17)$$

mit der Konstanten C' , um Kontinuität zwischen dem Gültigkeitsbereich der Tuinstra-Koenig- und Ferrari-Robertson-Relation zu erhalten. C' würde für eine Anregungswellenlänge von 514 nm empirisch zu 0,55 ermittelt [51].

Für die laterale Ausdehnung L_a ergibt sich:

$$L_a = \sqrt{\frac{I_D/I_G}{C'}} \quad (2.18)$$

⁴In der Veröffentlichung von Cançado *et al.* ist der Vorfaktor ohne Einheiten angegeben. Zur Erfüllung der Einheitengleichheit müsste der Vorfaktor die Einheit $1/\text{nm}^3$ besitzen.

Ferrari und Robertson erklären die Wellenlängenabhängigkeit in dem Bereich kleiner 2 nm mit der optischen Energielücke E_g der graphenartigen aromatischen Kohlenstoffsegmente, welche antiproportional zu M und somit L_a ist:

$$E_g \propto 1/M^{1/2} \propto a/L_a \quad (2.19)$$

Kombiniert mit Gleichung 2.17 ergibt sich daraus folgende Abhängigkeit [51, 172, 173]:

$$I_D/I_G = \frac{C''}{E_g^2} = C' (2\beta a)^2 \quad (2.20)$$

mit der Wechselwirkung zwischen den benachbarten π -Bindungen β und der Gitterkonstante a . Die L_a -Abhängigkeit ist nun implizit durch E_g gegeben.

Abbildung 2.9b) zeigt die beiden Gültigkeitsbereiche der Relation von Tuinstra und Koenig sowie von Ferrari und Robertson. Um ca. 2 nm ist ein Übergangsbereich markiert. Nach Ferrari und Robertson gilt hier keines der beiden Modelle [51].

Die bisherigen Modelle verknüpften das Intensitätsverhältnis I_D/I_G mit der Kristallitgröße L_a . I_D/I_G hängt nicht nur von der Kristallitgröße L_a , sondern auch von dem Abstand der Defekte L_D ab. Jorio *et al.* beschrieben 2009 anhand von mit Ar-Ionen beschossenem hochgeordnetem pyrolytischem Graphit erstmals, dass auch der Abstand L_D zwischen zwei Punktdefekten I_D/I_G beeinflusst. Die nulldimensionalen Punktdefekte korrelieren nicht in der selben Art und Weise mit I_D/I_G wie Randdefekte [174]. Im Jahr 2010 entwickelten Lucchese *et al.* ein Modell zur Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von L_D , welches für graphenartige Materialien gilt, die eine relativ geringe Defektdichte aufweisen. In der Arbeit von Lucchese *et al.* wurden ebenfalls die mit Ar-Ionen beschossenen HOPG-Proben verwendet. In dem Modell wird angenommen, dass nur der Bereich um die Einschlagsstelle der Ionen zur D-Bande beitragen kann, der sich zwar in der Nähe der Stelle befindet, aber nicht völlig zerstört ist. Lucchese *et al.* fanden eine invers quadratische Abhängigkeit für die durch Ar-Ionen beschossenen HOPG-Proben: $I_D/I_G = A/L_D^2$. STM-Bilder dienten dabei zur Ermittlung der Defektdichte [175]. Die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge wurde daraufhin für dieses Modell von Cañado *et al.* untersucht und folgender Zusammenhang hergestellt [176]⁵:

$$L_D = \sqrt{(1,8 \pm 0,5) \times 10^{-9} \lambda_L^4 (I_D/I_G)^{-1}} \quad (2.21)$$

Ergänzend zu diesen Modellen, wurde 2013 die Ferrari-Robertson-Relation im Bereich $L_D < 3$ nm mit der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G vom

⁵In der Veröffentlichung von Cañado *et al.* ist der Vorfaktor ohne Einheiten angegeben. Zur Erfüllung der Einheitengleichheit müsste er aber in $1/\text{nm}^2$ angegeben sein.

Defektabstand L_D und der Anregungswellenlänge λ_L kombiniert [45]⁶:

$$L_D = \sqrt{(5,4 \times 10^{-2})(hc/\lambda_L)^4 I_D/I_G} = \sqrt{(1,3 \times 10^{-25})(1/\lambda_L)^4 I_D/I_G} \quad (2.22)$$

Um Punktdefekte und Randdefekte, also die Abhängigkeit der Raman-Parameter von L_D und L_a , voneinander zu trennen, entwickelten Cançado *et al.* 2017 ein weiteres Modell, welches die zuvor veröffentlichten Ansätze kombiniert. Allerdings ist auch dieses limitiert und kann nicht angewendet werden für $L_a > 45$ nm und/oder $L_D > 4,5$ nm. Hier gilt die Tuinstra-Koenig-Relation, Gleichungen 2.16 und 2.15. Außerdem gilt sie nicht für Kristallite mit $L_a < 10$ nm, die gleichzeitig Punktdefekte mit einem Abstand $L_D > 4,5$ nm beinhalten [177]. Hier gilt die Beziehung aus Gleichung 2.21.

Weitere Untersuchungen von Jorio *et al.*, Martins-Ferreira *et al.* basierend auf dem Modell von Lucchese *et al.* folgten für Graphenmaterialien, die aus mehreren Lagen bestehen [178], und für den Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite der Raman-Banden und L_D , welches der Kohärenzlänge der Phononen in ungeordnetem Material entspricht [179]. Basierend auf der Kohärenzlänge der Phononen und Elektronen sowie der Größe des strukturell zerstörten Bereichs veröffentlichten Ribeiro-Soares *et al.* eine Arbeit zur Bestimmung der Kristallitgröße L_a durch I_D/I_G und die Halbwertsbreite FWHM der G-Bande für polykristalline Graphenschichten [180].

Diese Modelle zur Relation des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G und den Kenngrößen Kristallitgröße L_a und Defektabstand L_D sind eine Möglichkeit zur Charakterisierung von Graphen- und Graphit-Proben. Allerdings unterliegen die verschiedenen Modelle vielen Restriktionen, welche den jeweiligen Gültigkeitsbereich stark einschränken ($L_D > 4,5$ nm etc.). Außerdem basieren die empirischen Modelle nur auf den Ergebnissen für ausgesuchte Kohlenstoff-Proben. Ob sie universell für alle Kohlenstoff-Proben mit unterschiedlicher Struktur einsetzbar sind, ist nicht klar. Unbekannte Kohlenstoff-Proben können also nicht ohne weitere Analysemethoden zuverlässig durch Raman-Spektroskopie untersucht werden. Deshalb müssen andere Methoden zur Charakterisierung herangezogen werden, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden.

2.3.2 Weitwinkel-Röntgenstreuung und Ruland-Smarsly-Modell

Eine weitere Methode zur Strukturanalyse stellt die Beugung von energiereicher Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der Atome in einem Kristallgitter dar. Im folgenden wird zunächst das Prinzip der Röntgenstreuung und danach die Analysemethoden der Diffraktogramme erläutert. Die Diffraktogramme von

⁶In der Arbeit von Ferrari *et al.* wurde eine Abhängigkeit von der Anregungsenergie angegeben. Diese wurde in Wellenlängen umgerechnet. Der Vorfaktor besitzt in der Arbeit von Ferrari *et al.* keine Einheiten. Zur Erfüllung der Einheitengleichheit müsste der Vorfaktor die Einheit nm⁸ haben.

Kohlenstoff-Proben sind schwierig zu interpretieren. Zur Interpretation der Daten wird das speziell für diesen Fall entwickelte Modell von Ruland und Smarsly vorgestellt.

Bei der Röntgenbeugung fungiert das Kristallgitter als Beugungsgitter, da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung von 10^{-3} nm bis 10^1 nm den Bereich der Größenordnung typischer Atomabstände überstreicht. Ist die Bragg-Bedingung erfüllt, ergeben sich konstruktive Interferenzen der an den Netzebenen des Gitters gebeugten Strahlen mit dem Streuvektor \mathbf{s} . Es werden Reflexe detektiert, welche den Millerindizes (hkl) der jeweiligen Netzebene, an dessen Gitterpunkten gebeugt wurde, zugeordnet werden. Nach Bragg tritt konstruktive Interferenz auf, wenn der Gangunterschied zwischen den an zwei Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} gestreuten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ ist. Die konstruktive Interferenz ist außerdem vom Einfallswinkel θ der Strahlung abhängig. Somit ergibt sich:

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = \frac{2 \sin(\theta)}{\mathbf{s}} = \lambda \quad (2.23)$$

Mit welcher Intensität ein Reflex auftritt, hängt neben beispielsweise der Extinktion, Absorption und dem Flächenhäufigkeitsfaktor sowie einigen Messfaktoren wie der Beugungsgeometrie im Wesentlichen vom Strukturfaktor ab. Dieser Faktor beinhaltet Informationen über die Art der Atome und deren Lage in der Elementarzelle und lässt sich durch Fourier-Transformation der Elektronendichteverteilung als Summe des Atomformfaktors f_j der Atome einer Einheitszelle beschreiben. Der Atomformfaktor beschreibt den Streubeitrag der Elektronenhülle eines Atoms, berücksichtigt also die verschiedenen Formen der Atomorbitale (s-, p-, d-Orbitale etc.). Details zur Röntgenbeugung und dem Struktur- sowie Atomformfaktor können z. B. der Quelle [39] entnommen werden.

Um Informationen wie beispielsweise die Kristallitgröße aus Diffraktogrammen zu erhalten, werden die Reflexe üblicherweise entweder einzeln z. B. mittels Scherrer-Gleichung (integrale Breite) analysiert [37, 38] oder durch Anpassung des gesamten Diffraktogramms untersucht.

Die Einzelreflexanalyse ist für die Untersuchung von Kohlenstoffen ungeeignet: Die Beugung von Röntgenstrahlung an der Struktur von ungeordneten Kohlenstoffstrukturen führt nicht zu (hkl) -Reflexen, sondern zu $(hk0)$ - und $(00l)$ -Reflexen, da sich die einzelnen Graphenschichten aufgrund der Stapelunordnung gegenseitig kaum beeinflussen. $(hk0)$ -Reflexe entstehen durch die Netzebenen innerhalb der zweidimensionalen Schichten und $(00l)$ -Reflexe durch die einzelnen Schichten, welche in z -Richtung als Gitterpunkte eines eindimensionalen Gitters betrachtet werden können (siehe Schemata in Abbildung 2.10a)). Somit ergibt sich ein typisches Diffraktogramm wie in Abbildung 2.10a) gezeigt ist. Da die Reflexe, wie z. B. der (10) - und (004) -Reflex, wegen der ungeordneten Struktur überlappen, können sie nicht mittels Scherrer-Gleichung

ausgewertet werden. Weitere Modelle, welche die $(hk0)$ - und $(00l)$ -Reflexe beschreiben, ermöglichen zwar Aussagen über die Kristallitgröße, lassen aber keine Informationen über die Unordnung zwischen den Graphenlagen zu [181–184].

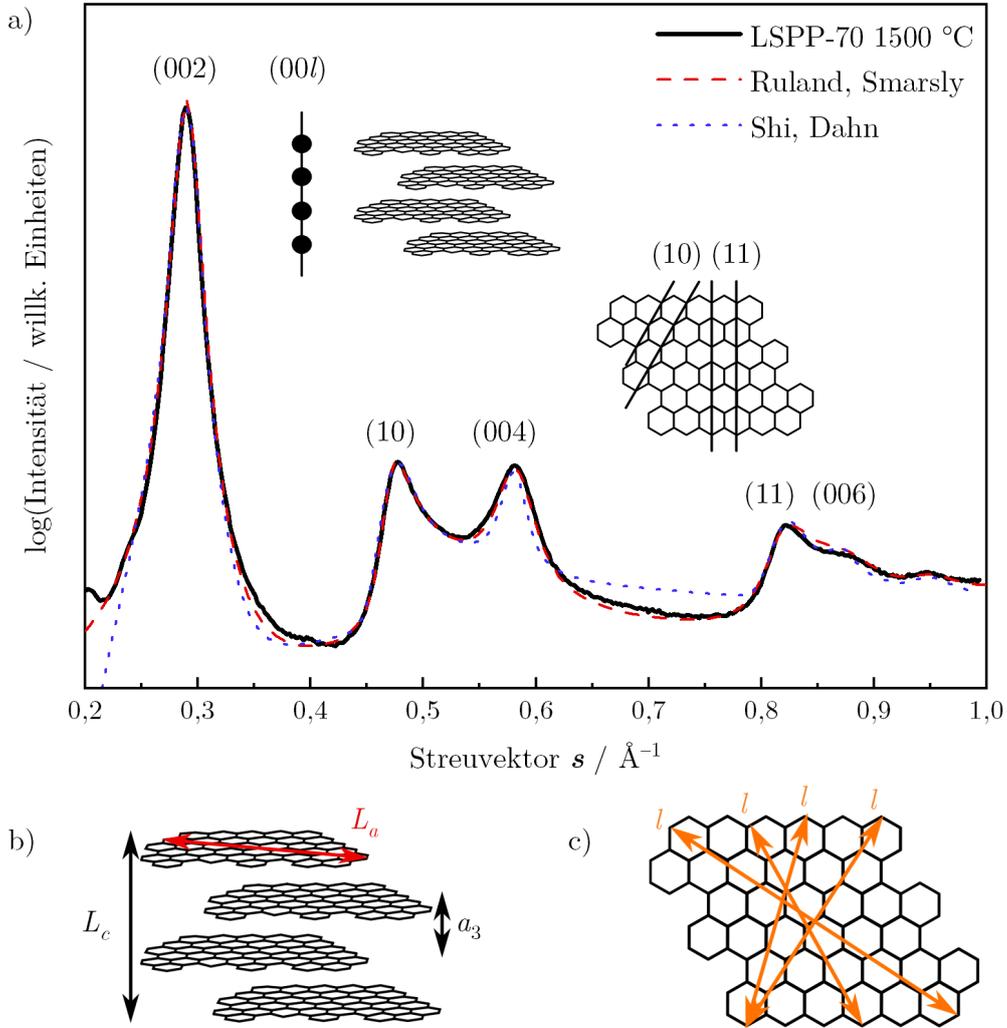


Abbildung 2.10: a) Diffraktogramm der Weitwinkel-Röntgenstreuung eines Weichpechs (LSPP-70, bei 1500 °C thermisch behandelt). Die für nicht-graphitischen Kohlenstoff typischen Reflexe wurden mit dem Modell von Shi und Dahn (blaue gepunktete Linie) sowie von Ruland und Smarsly (rote gestrichelte Linie) angepasst. Die Schemata verdeutlichen die Herkunft der Reflexe: $(00l)$ -Reflexe entstehen durch die einzelnen Schichten, welche entlang der c -Achse als Gitterpunkte fungieren. $(hk0)$ -Reflexe resultieren aus den Interferenzen innerhalb der Graphenschichten. b) Schema der Stapelhöhe L_c , des Abstandes zweier Graphenschichten a_3 und der Kristallitgröße L_a . c) Schema der Sehnenlänge l . a), b) und c) nach [41].

Für die Anpassung des gesamten Diffraktogramms wird häufig das Rietveld-Verfahren angewendet [36]. Ausgangspunkt ist ein bekanntes Strukturmodell, dessen theoretisches Diffraktogramm durch Ändern des Strukturformfaktors und

weiterer Parameter wie der Extinktion, dem Lorentzfaktor und auch dem Untergrund an das gemessene Diffraktogramm angepasst wird. So lassen sich viele Strukturparameter wie der Anteil von inkohärenter Streuung, Zellparameter und die Kristallitgröße bestimmen [39]. Die Rietveldmethode ist im Wesentlichen auf die Verfeinerung der Atompositionen ausgelegt und bezieht die Unordnung entlang der c -Achse, also auch die Stapelung der Graphenschichten in den Kohlenstoffmaterialien, nicht mit ein. Somit ist auch diese Methode ungeeignet zur Untersuchung der ungeordneten Kohlenstoffe.

Das Modell von Shi und Dahn, welches ebenfalls das gesamte Diffraktogramm anpasst, führt zu wesentlich besseren Ergebnissen, ist jedoch in der Anwendung sehr komplex. Dieses Modell beinhaltet die Unordnung der Stapelung, aber abhängig von der Kohlenstoffstruktur muss zwischen zwei Ansätzen gewählt werden. Entweder kann ein Einzel-Lagen-Modell für ungeordnete Kohlenstoffe oder ein Zwei-Lagen-Modell für graphitartige Kohlenstoffmaterialien verwendet werden. Ersteres schließt graphitischen Kohlenstoff aus und letzteres ist nicht für turbostratische Strukturen, also nicht-graphitischen Kohlenstoff, geeignet [185]. Die blaue gepunktete Linie in Abbildung 2.10a) zeigt die Anpassung des Diffraktogramms des nicht-graphitischen Kohlenstoffs Weichpech LSPP-70, bei 1500 °C thermisch behandelt, durch das Modell von Shi und Dahn. Das Diffraktogramm kann nicht ideal angepasst werden.

Um diese Problematiken zu lösen, entwickelten Ruland und Smarsly ein Modell, welches das gesamte Diffraktogramm mit Hilfe von 18 Parametern, wie die Stapelhöhe L_c , dem Abstand zwischen den Graphenlagen a_3 , der Kristallitgröße L_a und die Abweichung der Verteilung der nächsten Nachbarn eines Kohlenstoffatoms σ_1 , anpasst. Die Parameter L_c , a_3 sowie L_a sind in Abbildung 2.10b) schematisch dargestellt. Außer Konstanten trägt zu einem gemessenen Diffraktogramm eine theoretische Intensitätsverteilung, welche sich aus kohärenter und inkohärenter Streuung (Compton-Streuung) zusammensetzt, bei. Die kohärente Streuung I_{koh} ist für die $(hk0)$ - und $(00l)$ -Reflexe verantwortlich. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Anteil der Beugung an Netzebenen innerhalb der Graphenschichten I_{intra} sowie der Beugung an dem eindimensionalen Gitter in c -Achse I_{inter} . Die kohärente Streuung ist vom Atomformfaktor von Kohlenstoff f_C abhängig. Weiterhin werden in der kohärenten Streuung unorganisierte sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffstrukturen sowie Stickstoff- und Sauerstoff-Rückstände, die zu einem Untergrund-Signal führen, berücksichtigt [40, 41].

$$I_{\text{koh}} = (1 - c_{\text{un}})f_C^2(I_{\text{intra}} + I_{\text{inter}}) + c_{\text{un}}f_C^2 + c_N f_N^2 + c_O f_O^2 \quad (2.24)$$

Die Indizes „un“, „N“ und „O“ stehen für den Anteil der Streuung von unorganisierten sp^3 -Strukturen, Stickstoff und Sauerstoff.

Das Intensitätsprofil J_{hk} der $(hk0)$ -Reflexe hängt unter anderem von der Kristallitgröße und der Umgebung der Kohlenstoffatome von den nächsten Nachbarn σ_1 ab. Es enthält eine größenabhängige Funktion und eine Funktion, die von der Unordnung abhängt.

An dieser Stelle soll nur auf die größenabhängige Funktion P_L eingegangen werden. Um die Kristallitgröße L_a zu erhalten, muss zunächst die Verteilung der Sehnenlänge l (Abbildung 2.10c), also die Strecke zwischen zwei Punkten am Rand einer Graphenschicht, aus der Funktion P_L ermittelt werden. Unter Annahme einer Gammaverteilung der Sehnenlänge kann mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion ein Ausdruck hergeleitet werden, der von den Parametern der Gammaverteilung ν und α sowie der Gammafunktion abhängt [40, 41]. Aus den Parametern der Gammaverteilung kann nun der Erwartungswert der Sehnenlänge $\langle l \rangle = \frac{\nu}{\alpha}$ und die durchschnittliche laterale Ausdehnung einer Graphenschicht, die Kristallitgröße L_a berechnet werden:

$$L_a = \frac{\langle l^2 \rangle}{\langle l \rangle} = \frac{\nu + 1}{\alpha} \quad (2.25)$$

Die detaillierte Herleitung der 18 Parameter aus dem von Ruland und Smarsly entwickelten Modell können den Arbeiten [40] und [41] entnommen werden.

2.3.3 Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie

Bereits 1945 wurde von Zavoisky experimentell mittels Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) die Wechselwirkung ungepaarter Elektronen mit deren Umgebung in einer Materialprobe untersucht [186, 187]. Durch die Interpretation der Differenzen der Energiezustände der Moleküle oder Atome sind z.B. Aussagen über die Art von Defekten und deren Auswirkungen auf die elektronische Struktur im untersuchten Material möglich. Außerdem können beispielsweise Informationen über die Symmetrie und Spinkonzentration gewonnen werden [187, 188]. Die physikalischen Grundlagen beruhen auf dem Zeeman-Effekt. Dieser beschreibt die Aufspaltung der Energiezustände eines Elektrons, charakterisiert durch seinen Drehimpuls, durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes.

Betrachtet wird zunächst das freie Elektron. Wegen des Eigendrehimpulses des Elektrons \mathcal{S} (engl. spin) spaltet der Energiezustand in zwei Zustände mit unterschiedlich gerichteten magnetischen Momenten in Feldrichtung auf. Der Spin kann im Magnetfeld nur die zwei Orientierungen $m_S = \pm \frac{1}{2}$ annehmen. Das magnetische Moment wird durch den g -Faktor (oder auch Landé-Faktor genannt) und das Bohrsche Magneton μ_B beschrieben. Daraus ergibt sich die Energie der Zustände:

$$E = m_S g \mu_B B = \pm \frac{1}{2} g \mu_B B \quad (2.26)$$

Durch Mikrowellenstrahlung mit der Frequenz f bzw. der Energie hf können Elektronen in die energetisch höheren Zustände angeregt werden und die Absorptionsrate als Intensität gemessen werden. Während der Messung der Intensität wird das Magnetfeld moduliert, um den Bereich abzurastern, in dem sich

die Energiedifferenz der Aufspaltung mit der eingehenden Mikrowellenstrahlung in Resonanz befindet. Für den Übergang muss also die Resonanzbedingung

$$\Delta E = hf = g\mu_B B \quad (2.27)$$

erfüllt sein [187–189].

In einem Teilchensystem befinden sich jedoch mehrere Elektronen. Sind die Elektronen weit genug von einander entfernt und beeinflussen sich kaum, wird eine breite Linie gemessen, da die Spinumklappungen (Orientierung des Spins wechselt beim Übergang vom niedrigen in das höhere Energieniveau) hier regellos stattfinden. Die Spins im Teilchensystem können aber auch zu einem Gesamtspin $S = n\frac{1}{2}$ koppeln (n ganzzahlig) und bei einer ungeraden Anzahl an Spins zu paramagnetischem Verhalten führen. Somit ist ein ungepaartes Elektron übrig. Zwar besteht nach dem Pauli-Prinzip und der Energieminimierung eine Tendenz zur Spinabsättigung, also die Besetzung eines Orbitals mit zwei entgegengesetzten Spins, aber Ausnahmen bilden z. B. Übergangsmetalle. Hier sind bestimmte Bahnen (beispielsweise das 3d- und 4s-Niveau) energetisch entartet und aus energetischen Gründen mit parallelen Spins besetzt (Hundsche Regel). Für solche Systeme mit resultierendem Spin S gelten in einem äußeren Magnetfeld die Regeln des freien Elektrons und werden durch die magnetische Spinquantenzahl M_S (positive und negative ganz- und halbzahlige Werte bis Maximum S) beschrieben. Dies führt zu $2S + 1$ Energietermen und $S(2S + 1)$ Zeeman-Übergängen. Bei Annahme eines starken äußeren Magnetfeldes können die inneren Magnetfelder vernachlässigt werden. Daher sind nur die Übergänge zwischen benachbarten Energiezuständen möglich ($\Delta M_S = \pm 1$, bei gleicher Frequenz f). Aus diesem Grund sind nur $2S$ Linien zu sehen, also im Falle von $S = \frac{1}{2}$ nur eine Linie. Ein Schema zur Aufspaltung der Energieniveaus ist in Abbildung 2.11 für $S = \frac{1}{2}$ (schwarze Linien) und $S = \frac{3}{2}$ (graue Linien) gezeigt (nach [189]). Ist kein Magnetfeld ($B = 0$) angelegt, sind die Energiezustände entartet.

Hat die Bewegung der Elektronen um den Atomkern mit dem Bahndrehimpuls $|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ und der Nebenquantenzahl l aufgrund von inneren Kristallfeldern nur wenig Einfluss auf das magnetische Moment, ist der Drehimpuls allein durch den Spin gegeben und der Wert von g liegt dann in der Nähe des Wertes für ein freies Elektron $g_e = 2,002319$ [189].

In vielen Festkörpern sind die Einflüsse der inneren Magnetfelder (z. B. durch das magnetische Bahnmoment) jedoch so stark, dass weitere der $S(2S+1)$ Übergänge als Feinstrukturlinien detektierbar sind [189].

Der Bahndrehimpuls erzeugt selbst ein magnetisches Moment und trägt zum magnetischen Moment bei. Die $2l + 1$ Orientierungen des Bahndrehimpulsvektors werden durch Aufspaltung in die Komponenten $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ in Richtung des äußeren Magnetfeldes beschrieben. Der Bahndrehimpuls hängt im Wesentlichen von der Größe des Atomkerns ab. Der Gesamtdrehimpuls eines Elektrons setzt sich also aus dem Spin und dem Bahndrehimpuls zu $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ mit den Komponenten m_j im Magnetfeld zusammen (Spin-Bahn-Kopplung). Je

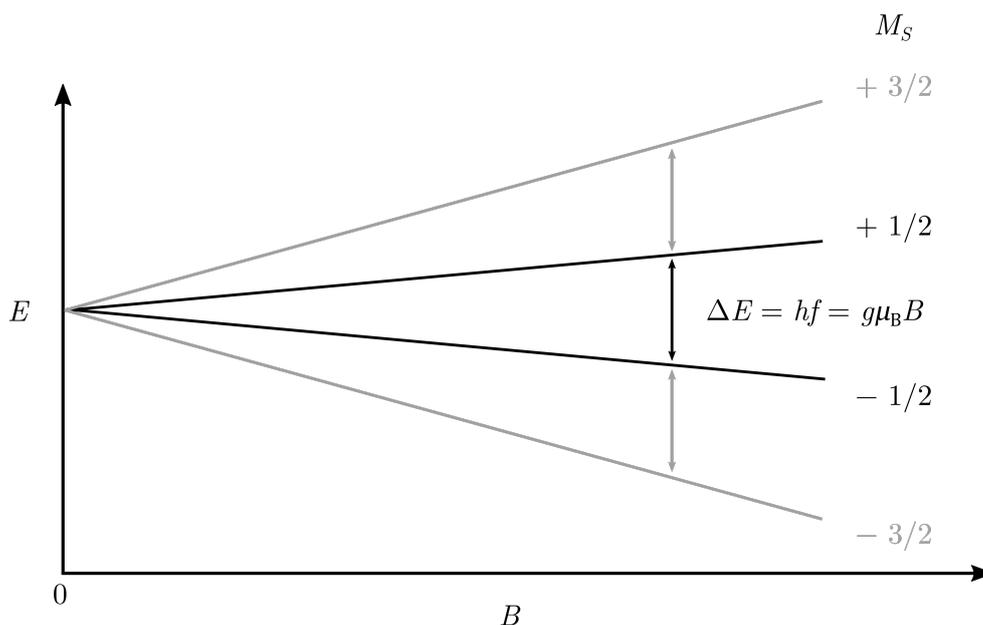


Abbildung 2.11: Für ein Teilchensystem mit $S = \frac{3}{2}$ spaltet der entartete Energiezustand bei $B = 0$ in $2S + 1 = 4$ Energierterme auf. Die Energiedifferenz bzw. Resonanzbedingung ist durch $hf = g\mu_B B$ gegeben. Ohne die grauen Linien entspricht die Darstellung einer Aufspaltung mit $S = \frac{1}{2}$.

nach Stärke führt die Spin-Bahn-Kopplung zu einer Verschiebung des g -Faktors und ist, wie auch das magnetische Moment, aufgrund der Orientierung der Atomorbitale anisotrop. Diese Richtungsabhängigkeit spiegelt sich in der Linienform der ESR-Spektren wider [188, 190]. Dadurch können Informationen über die elektronische Struktur und die Symmetrie der Moleküle bzw. der Kristallstruktur der untersuchten Probe erhalten werden. Details können den Quellen [187, 188] entnommen werden.

Wechselwirkungen wie die zwischen zwei ungepaarten Elektronen verschiedener Atome (Spin-Spin-Wechselwirkung), zwischen einem ungepaarten Elektron und dem Atomkern (Hyperfeinstruktur), zwischen dem Atomkern und ungepaarten Elektronen der benachbarten Atomkerne (Superhyperfeinstruktur) oder der Nullfeld-Aufspaltung geben weitere Aufschlüsse über die Struktur [187–189], werden aber nicht vertieft, da sie für diese Arbeit nicht relevant sind.

Weitere Informationen über die Probe können aus der Fläche unter dem ESR-Signal und der Linienform gewonnen werden.

Aus der Fläche des ESR-Signals kann die Anzahl der Spins bestimmt werden. Dazu muss die aus messtechnischen Gründen aufgenommene erste Ableitung der ESR-Resonanz zweifach integriert werden. Mit der Spinkonzentration kann die Anzahl der in der Probe vorhandenen Defekte bestimmt werden. Das Signal einer Referenzprobe mit bekannter Spinkonzentration wird dabei mit der unbekannteren Probe verglichen. Weitere Details dazu finden sich in der Referenz [189].

Parameter, welche die Linienform beeinflussen und weitere Informationen liefern, sind die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und bei metallisch leitenden Proben die Durchdringung des Mikrowellenfeldes mit der Skin-Tiefe δ . T_1 gibt die Zeit an, nach der die Elektronen nach vorheriger Anregung in den energetisch höheren Zustand durch Wechselwirkungen mit dem Gitter wieder in den Grundzustand gelangen und das thermische Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Linie wird je nach Größe von T_1 verbreitert [187, 189].

Des Weiteren wird in Metallen die Linienform durch das Verhältnis der Durchdringung der Metalloberfläche von der Mikrowellenstrahlung zur Spin-Gitter-Relaxation beeinflusst. Die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung bzw. die Skin-Tiefe δ hängt von der Leitfähigkeit σ des Metalls ab und wird durch Absorption abgeschwächt (Skin-Effekt). Die Elektronen, deren Spins durch die Magnetfeld-Komponente der Mikrowellenstrahlung umgekehrt werden und eine Magnetisierung im Metall hervorrufen, diffundieren in der Zeit T_{Diff} durch die Skin-Tiefe δ . Die Magnetisierung wiederum beeinflusst die Eindringtiefe der Mikrowellenstrahlung. Bei Annahme einer Probe, deren Dicke größer als die Skin-Tiefe ist, hängt die Form der Resonanzabsorption von T_{Diff} und T_1 ab und spiegelt sich in einem asymmetrischen Signal wider [191, 192]: $A \propto \frac{T_{\text{Diff}}}{2T_1}$

Die Breite des Signals wird durch T_1 , die Intensität und die Form durch T_{Diff} bestimmt. Die Form des Signals ist asymmetrisch, wobei das Minimum mit kleiner werdendem $\frac{T_{\text{Diff}}}{T_1}$ schwächer wird. In der Literatur wird solch eine Linienform auch als Dyson-Signal bezeichnet. Das Verhältnis von Maximum zu Minimum gibt die Diffusion der Elektronen und deren Änderung durch z. B. Verunreinigungen wieder [191, 192]. Auch in graphitisierten Materialien wird solch eine Linienform beobachtet [193–195]. In Abbildung 2.12 ist in a) ein ESR-Spektrum einer amorphen Kohlenstoff-Probe mit symmetrischer Linienform gezeigt und b) stellt eine asymmetrische Dyson-Linienform dar (auf dem LSPP-70 basierende Probe bei 600 °C und 1800 °C hergestellt).

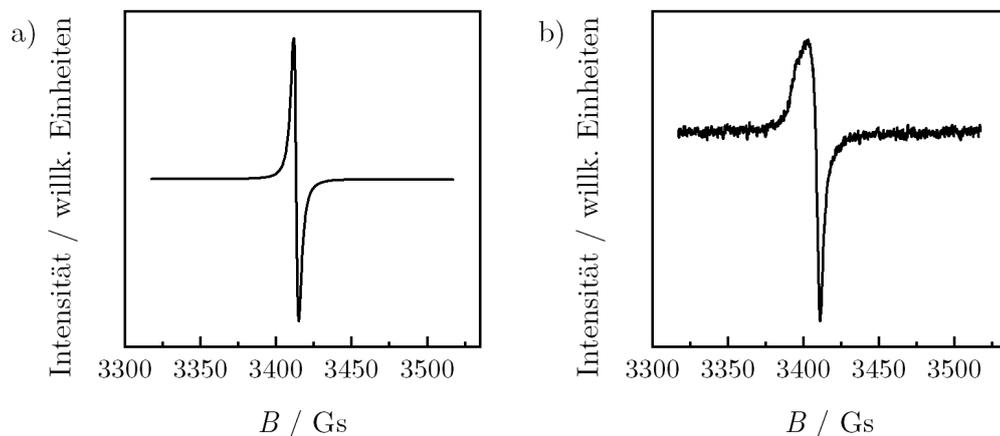


Abbildung 2.12: a) Symmetrische Linienform des ESR-Spektrums (Probenserie des Pechs LSPP-70, Herstellungstemperatur 600 °C). b) Asymmetrisches Dyson-Signal des ESR-Spektrums (Probenserie des Pechs LSPP-70, Herstellungstemperatur 1800 °C).

3 Probenherstellung und experimentelle Grundlagen

3.1 Herstellung der untersuchten Kohlenstoff-Proben

Zur Untersuchung der strukturellen Zusammensetzung von unterschiedlichen Materialien bestehend aus Kohlenstoff wurden Probenserien aus verschiedenen Vorläufern hergestellt.

Proben hergestellt aus drei verschiedenen Pechen und zwei Harzen stellen den größten Anteil der verfügbaren Proben dar. Sowohl Pecher als auch Harze wurden bei Temperaturen bis zu 3000 °C getempert. Die Benennung mit 20 °C bezeichnet jeweils die thermisch unbehandelte Probe. Die Vorbereitung und thermische Behandlung wurde von Marc Loeh, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen und Schunk Carbon Technology GmbH, Rodheimer Straße 59, 35452 Heuchelheim, durchgeführt. Die genauen Herstellungsparameter können den Arbeiten [106] und [196] entnommen werden.

Pecher werden aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) hergestellt und werden daher als kanzerogen eingestuft [197]. Sie besitzen keinen Schmelzpunkt, sondern erweichen bei bestimmten Temperaturen, dem Erweichungspunkt (EP) [11]. Durch verschiedene Anzahlen von Destillationsschritten lassen sich Pecher mit unterschiedlichen Erweichungspunkten präparieren. Die in dieser Arbeit untersuchten Pecher sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Die Pecher sind aufgrund ihres Erweichungspunktes wie folgt benannt: das Weichpech LSPP-70 mit EP bei 73 °C, das hocherweichende Pech HSPP-180 mit EP bei 185 °C und das Pech Carbores P HSPP-250 mit EP bei 257 °C [106, 198].

Die harzbasierten Proben sind nach ihrem Vorläufer benannt: Harz PF-N wurde aus Novolak und Harz PF-R aus Resol hergestellt. Sowohl Novolak als auch Resol gehören zu den Phenol-Formaldehyden. Daher wird der Vorsatz PF verwendet [196]. Tabelle 3.2 zeigt, wie sich die Strukturformeln unterscheiden.

Des Weiteren wurden als Beispiel für aus Biomasse hergestellte Kohlenstoffe Proben aus Stärke bis zu 1200 °C thermisch behandelt. Die Proben wurden von der Forschungsgruppe Elektrochemie der Batterien des Helmholtz-Instituts Ulm unter Leitung von Prof. Dr. Stefano Passerini hergestellt. Details sind in Referenz [27] zu finden. Weitere Proben bei höheren Herstellungstemperaturen standen nicht zur Verfügung.

Pyrolytische Kohlenstoffe, hier regenerativ laminar (ReL), die durch Gasphaseninfiltration aus Propan hergestellt [199] und anschließend einer thermischen Behandlung unterzogen wurden, dienten ebenfalls als Vergleichsproben. Diese Proben wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Gerard L. Vignoles des LCTS, Universität Bordeaux hergestellt. Die Raman-Spektren wurden von Patrick Weisbecker (+), LCTS, Universität Bordeaux mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm aufgenommen und bereit gestellt [199].

Aus Nanodiamant-Pulver (Nabond Technologies) wurden ebenfalls durch thermische Behandlung zwiebelartig strukturierte sp^2 -hybridisierte Schichten, welche einen Kern aus sp^3 -gebundenem Kohlenstoff enthalten, hergestellt. Diese Kohlenstoffnanozwiebeln sind besser bekannt unter dem englischen Begriff „Carbon onions“. Die Proben, welche bei 500 °C und 700 °C thermisch behandelt wurden, stellte Dr. Benjamin Krüner, INM – Leibniz-Institut für Neue Materialien und Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, Universität des Saarlandes, her. Die weitere Temperaturbehandlung erfolgte durch Marc Loeh in gleichem Verfahren wie bei den Proben auf Basis der Peche und Harze.

Um den Übergang von den kleinsten, molekülartigen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen zu den karbonisierten Materialien analysieren zu können, wurde Adamantan (Sigma-Aldrich) thermisch behandelt. Es wurden Proben bei 400 °C, 450 °C, 475 °C, 500 °C und 525 °C präpariert. Weitere Proben konnten wegen des hohen resultierenden Drucks durch die Gasentwicklung während der Herstellung und der geringfügigen Ausbeute nicht hergestellt werden. Diese Probenserie wurde von Dr. Jan Peilstöcker, Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen, hergestellt.

Zum Vergleich der Ergebnisse wurden auch Mechanokohlenstoffe untersucht. Mechanokohlenstoffe entstehen durch die Reaktion von Kalziumcarbid und Hexachlorbenzol zu Kohlenstoff und Kalziumchlorid während eines Mahlvorgangs in der Kugelmühle:



Je nachdem, welches Eduktverhältnis und welche Mahldauer gewählt wurde, wird das kristalline Netzwerk des aus der exothermen Reaktion zu Beginn des Prozesses entstandenen langreichweitig ausgedehnten Kohlenstoffs mehr oder weniger zerstört. Die Angaben zur Herstellung können der Arbeit von Dr. Mirian Casco, Anorganische Chemie, Technische Universität Dresden, entnommen werden [200].

Die Elektronen- und Phononendispersion von Graphen und Diamant wurden durch Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (Software QUANTUM ESPRESSO) [201, 202] durchgeführt von Dr. Juan Manuel Guerra-Castro, Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, bestimmt. Die Gitterparameter von Graphen stimmen nach einer Relaxation der atomaren Struktur mit experimentellen Werten mit einer Genauigkeit von 0,01 % überein. Eine

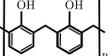
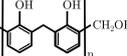
Perdew-Burke-Enzerhof Parametrisierung der verallgemeinerten Gradientennäherung (engl. generalized gradient approximation, GGA) für das Austausch-Korrelations-Funktional (nicht-relativistisches Ultrasoft Pseudopotenzial) wurde bei der Bestimmung der elektronischen Struktur verwendet [203]. Die elektronische Struktur wurde angepasst, da die Bandlücke um 16 % von den experimentellen Werten abwich [204]. Die Phononendispersion wurde mit den gleichen Parametern berechnet. Eine Übereinstimmung mit experimentellen Werten fand sich [205, 206], nachdem die Frequenz etwas zu höheren Werten verschoben wurde. Die berechnete Elektronen- und Phononendispersion wurde weiter verwendet, um die Linienform und Position der Raman-Banden der Pech-Probenserie LSPP-70, der harzbasierten Probenserie PF-R und einiger „Carbon onion“-Proben durch das Modell von Campbell und Fauchet zu bestimmen [56, 57]. Für Details siehe Referenz 65.

Die Tabellen 3.1 und 3.2 fassen die pech- und harzbasierten Probenserien mit ihren jeweiligen Vorläufern zusammen.

Tabelle 3.1: Vorläufer und Herstellung der Pech-Probenserien.

| Probe | LSPP-70 | HSPP-180 | HSPP-250 |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vorläufer | PAK  / Steinkohlenteer | PAK  / Steinkohlenteer | PAK  / Steinkohlenteer |
| Herstellung | 1 Destillation | 2 Destillationen | 1 Destillation + 1 Dünnschicht- Vakuumdestillation |

Tabelle 3.2: Vorläufer und Strukturformeln der Harz-Probenserien.

| Probe | PF-N | PF-R |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Vorläufer | Novolak | Resol |
| Strukturformel |  |  |

3.2 Untersuchungsmethoden

Zur Aufnahme der Daten der Weitwinkel-Röntgenstreuung diente ein Pulverdiffraktometer des Typs PANalytical X'Pert Pro in Bragg-Brentano-Geometrie. Als Quelle der Röntgenstrahlen wurde Cu K_α Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ verwendet. Zur Probenvorbereitung wurde die jeweilige Probe zerkleinert und auf einem Probenhalter aus einem Silizium-Einkristall ungefähr 1 mm dick aufgebracht. Die Diffraktogramme wurden von $2\theta = 10^\circ$ bis $2\theta = 100^\circ$ mit einer Messdauer pro Punkt von 8 s/Punkt und einer Schrittweite von $0,1^\circ$ aufgenommen, um das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Von den experimentell erhaltenen Daten wurde kein Untergrund abgezogen.

Um die Strukturparameter der Kohlenstoffe aus den Diffraktogrammen zu erhalten, wurde der Algorithmus von Ruland und Smarsly [40] angewandt. Dieser wurde speziell für nicht-graphitische Kohlenstoffe entwickelt, weil die Reflexe überlappen (s. 2.3.2). Die Daten wurden zunächst mit der Software Wolfram Mathematica angepasst und in einem weiteren Schritt mit der in Mathematica implementierten Funktion „NonlinearModelFit“ optimiert. Bei graphitisierbaren Kohlenstoffen wie den Pechen und „Carbon onions“ ist das Modell bei Temperaturen ab 2800 °C nicht anwendbar, da diese Kohlenstoffe scharfe und für graphittypische (hkl)-Reflexe zeigen. Deshalb wurde die Kristallitgröße L_a hier mittels Scherrer-Gleichung ermittelt. Dazu wurde die Halbwertsbreite des (110)-Reflexes durch Anpassen mit einem Gauss-Profil bestimmt, da dieser Reflex am wenigsten mit anderen Reflexen überlappt. Wegen des nicht-linearen Untergrundes und weil der Reflex nicht völlig getrennt von den anderen Reflexen ist, beinhalten die mittels Scherrer-Gleichung berechneten L_a -Werte einen größeren Fehler als die Kristallitgrößen aus dem Ruland-Smarsly-Modell. Auch bei den nanodiamantbasierten Proben (bei höheren Temperaturen „Carbon onions“), die bis einschließlich 1300 °C hergestellt wurden, wurde die Scherrer-Gleichung ((111)-Reflex) zur Bestimmung von L_a verwendet, da hier nur diamanttypische Reflexe auftreten bzw. mit denen des nicht-graphitischen Anteils überlagert sind.

Die Raman-Spektren wurden mit einem Renishaw inVia Raman-Spektrometer aufgenommen. Das Spektrometer wurde kombiniert mit einem Lichtmikroskop des Herstellers Leica in Rückstreuengeometrie bei Raumtemperatur betrieben. Um wellenlängenabhängige Effekte analysieren zu können, wurden Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm gemessen. Für alle Laserlinien im sichtbaren Bereich und 785 nm wurde der Lichtstrahl mit einem 50-fachen Objektiv auf die Probe fokussiert und im Fall der 325 nm-Laserlinie wurde entweder ein 40- oder 20-faches Objektiv benutzt. Nachdem das gestreute Licht von der Probe zurück in das Spektrometer geführt wurde, erfolgt dessen Dispersion im Spektrometer mit einer fokalen Länge von 250 mm. Es wurde ein Gitter mit 1800 Linien/mm im Fall von sichtbarem Laserlicht, 1200 Linien/mm für 785 nm und 3600 Linien/mm für 325 nm verwendet. Die Detektion erfolgte auf einer CCD-Kamera (engl. charge-coupled device, CCD). In Abbildung 3.1 ist der schematische Aufbau des Spektrometers gezeigt. Die spektrale Auflösung des Systems beläuft sich auf ca. $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Um ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurden bei der Aufnahme der Raman-Spektren 5 bis 10 Durchläufe jeweils 30 s lang und ein Messbereich von 100 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} oder 1000 cm^{-1} bis 3200 cm^{-1} gewählt. Der Fokus des Laserstrahls betrug in jedem Fall ca. $4 \mu\text{m}$ im Durchmesser. Die Laserleistung wurde so niedrig wie möglich gehalten. Bei allen Linien im sichtbaren Bereich (488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm) lag sie zwischen 0,3 mW und 1,3 mW und im Fall der 785 nm-Linie zwischen 0,5 mW und in wenigen Fällen 1,7 mW. Um mit der 325 nm-Linie auswertbare Spektren mit ausreichender Intensität zu erhalten, mussten teilweise ca. 7 mW verwendet werden. Die Proben zeigten nach Aufnahme der Spektren jedoch keine Veränderungen. Vergleichsmessungen mit weniger Leistung zeigten keinen großen Unterschied. Das

Signal-Rausch-Verhältnis ist hier zwar oft ungenügend, die Positionen der Banden konnten zum Vergleich aber ermittelt werden (z. B. LSPP-70 bei 20 °C und 700 °C hergestellt, s. Anhang Abbildung 1).

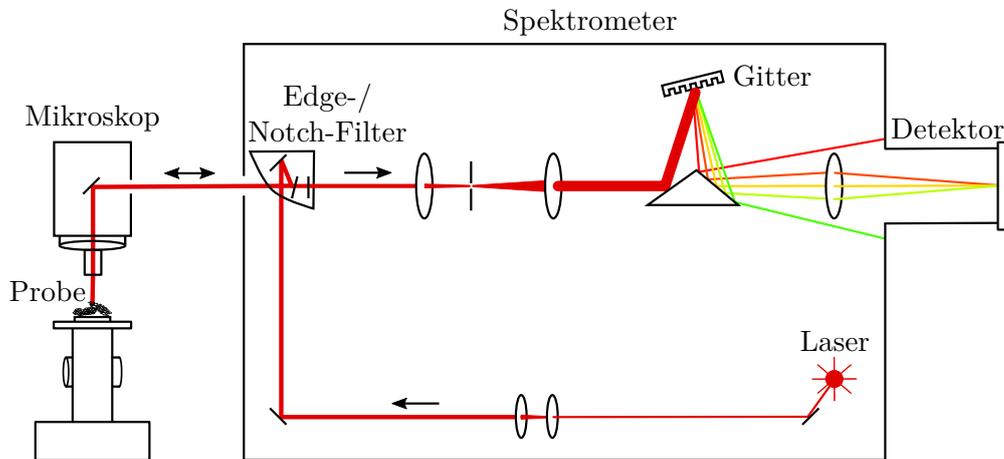


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Renishaw inVia Raman-Spektrometers.

Die Elektronenspin-Resonanz-Spektren wurden mit einem Bruker ESP 300 E-Spektrometer bei Raumtemperatur in Atmosphäre aufgenommen. Dazu wurde Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 9,4 GHz (X-Band) und ein Standard-Resonator verwendet. Die Integration der Spektren führt zum Absorptionsspektrum, welches wiederum integriert wurde, um die Intensität des Signals zu ermitteln. Durch den Vergleich der Fläche der Absorptionskurven einer Standard-Kohlenstoff-Probe mit bekannter Spin-Konzentration mit den Absorptionskurven der hier untersuchten Kohlenstoff-Proben konnten die Spin-Konzentrationen der aus Pech und Harz hergestellten Proben berechnet werden. Um Veränderungen der Spektren aufgrund von Reaktionen der Oberfläche mit Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft ausschließen zu können, wurde jeweils eine Probe aus den zwei Kategorien der Spektren (symmetrisch und asymmetrisch) unter Vakuum gemessen. Die Spektren zeigten keine Unterschiede. Diese Messungen wurden im Physikalischen Institut, Abteilung für Quantenelektronik und Radiospektroskopie, Kasaner Föderale Universität von Dr. Georgij V. Mamin durchgeführt.

4 Bestimmung der Mikrostruktur verschiedenartiger Kohlenstoffe

Um Aussagen über die mikrostrukturellen Eigenschaften eines Materials aus Kohlenstoff treffen zu können, ist eine detaillierte und verlässliche Analyse notwendig. Diese kann zur gezielten Verbesserung des Materials für verschiedene Anwendungen beitragen. In der Literatur sind auf dem Gebiet der Raman-Spektroskopie verschiedene empirische Modelle zur Bestimmung der Kristallitgröße durch eine Analyse der Raman-Banden in Gebrauch, doch keines scheint umfassend für die unterschiedlichen Strukturen von amorphem bis graphitischem Kohlenstoff anwendbar zu sein. Oft gelten sie nur für konkrete graphenbasierte Proben und sind nicht für alle Probenarten uneingeschränkt gültig (siehe Kapitel 2.3.1.2) [175–177, 179]. Um die strukturellen Eigenschaften während der Transformation der Kohlenstoffe durch die Temperaturbehandlung so detailliert wie möglich zu analysieren, wurden in dieser Arbeit karbonisierte und graphitisierte sp^2 - und sp^3 -hybridisierte Ausgangsmaterialien untersucht.

Ein Schema der Transformation der verschiedenen Strukturen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten molekulartigen Vorläuferverbindungen entsteht amorpher Kohlenstoff, welcher sich während der Temperaturbehandlung entweder in nicht-graphitischen oder graphitischen Kohlenstoff umwandelt. Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben wurde, durchläuft das Material währenddessen verschiedene Transformationsstadien. Doch es ist unklar, was genau während des Übergangs in die kristalline Phase, nicht-graphitischer und graphitischer Kohlenstoff, in der Mikrostruktur geschieht und ob sich die verschiedenen Vorläuferverbindungen während der Transformation gleich verhalten.

In dieser Arbeit werden die strukturellen Übergänge zwischen den Phasen verschiedener Kohlenstoff-Proben untersucht. Zu den thermisch behandelten Proben zählen Peche, Harze, pyrolytischer Kohlenstoff, Stärke als ein Beispiel für Biomasse-Proben, Nanodiamant und Adamantan. Dazu werden die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie mit den Experimenten der Weitwinkel-Röntgenstreuung (WAXS), der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR) und einem theoretischen Modell korreliert. Die Kristallitgröße L_a ist einer der wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Struktur und bezeichnet die laterale Ausdehnung der hexagonal angeordneten sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffeinheiten. Für molekulartige Strukturen ist die Bezeichnung „Kristallitgröße“ eigentlich nicht zutreffend, da Moleküle keine langreichweitige Ordnung besitzen. Im Folgenden

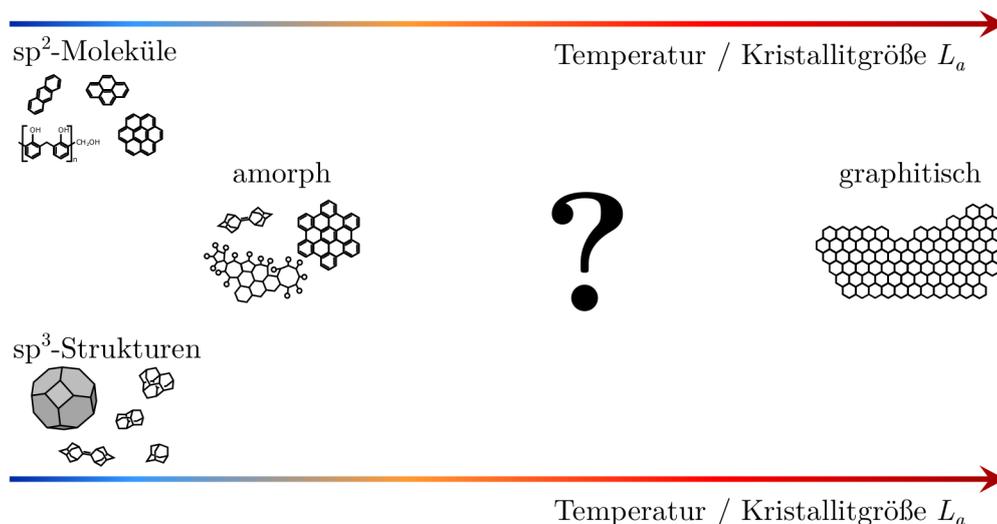


Abbildung 4.1: Durch thermische Behandlung wandeln sich amorphe Kohlenstoffe in kristalline Kohlenstoffe um. Der strukturelle Aufbau des Materials während des Übergangs ist jedoch nicht klar. Abhängig von der Vorläuferverbindung, sp^2 - und sp^3 -hybridisierte Strukturen, sind unterschiedliche Umwandlungsprozesse zu vermuten.

wird einfachheitshalber jedoch trotzdem der Begriff „Kristallitgröße“ bei Proben jeder Art verwendet. Die Kristallitgröße L_a wird aus der Anpassung der WAXS-Diffraktogramme mit dem Modell von Ruland und Smarsly für nicht-graphitische Kohlenstoffe ermittelt und wird im Folgenden zur Interpretation der Ergebnisse verwendet. Verglichen mit anderen Methoden der Röntgenbeugung ist die Bestimmung der Kristallitgröße durch das Anpassungsmodell mit einem geringen Fehler behaftet [40, 41].

Einen ersten Vergleich der Probenreihen liefert die Betrachtung der Kristallitgröße L_a als Funktion der Temperatur in Kapitel 4.1. Schon hier werden abhängig von der Vorläuferverbindung der verschiedenen Proben unterschiedliche Wachstumsprozesse deutlich. In Kapitel 4.2 werden die Raman-Spektren mit den ESR-Experimenten und einem weiteren Strukturparameter aus den WAXS-Daten korreliert. Darauf folgt in Kapitel 4.2.1 eine Übersicht der Raman-Spektren aller Probenreihen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Bereits hier zeigen sich deutliche Unterschiede abhängig vom Vorläufermaterial. Die Betrachtung der Raman-Spektren der gesamten Temperaturreihe von 20 °C bis 3000 °C in Kapitel 4.2.2 lässt bereits eine Phaseneinteilung zu. Diese wird durch die Ergebnisse der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie bestätigt. Ein weiterer Parameter aus der Anpassung der Röntgendiffraktogramme ist charakteristisch für die Umgebung der nächsten Nachbarn eines Kohlenstoffatoms. Ein Vergleich mit der Halbwertsbreite der G-Bande aus den Raman-Spektren in Abhängigkeit der Kristallitgröße lässt Aussagen über die Unordnung bzw. die Vielfalt der Defekte im Material zu (siehe Kapitel 4.2.3). In Kapitel 4.3 wird das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande als Funktion von der Herstellungstemperatur und der Kristallitgröße erläutert. Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von der Anregungswellenlänge und von der Struktur der

unterschiedlichen Vorläuferverbindungen werden diskutiert. Hier zeichnen sich deutlich Unstimmigkeiten mit den Arbeiten in der Literatur ab. Beim Vergleich der Kristallitgröße aus den WAXS-Experimenten mit denen der Modelle für das Intensitätsverhältnis I_D/I_G spiegelt sich dies wider. Die Positionen der D- und G-Bande des Raman-Spektrums und deren theoretische Beschreibung liefern eine Methode zur Klassifizierung von Kohlenstoffen hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften und zur Abschätzung der Kristallitgröße L_a durch Raman-Spektroskopie (Kapitel 4.4). Zur Vorgehensweise bei der Klassifizierung und Bestimmung der Kristallitgröße wird ein Beispiel in Kapitel 4.5 vorgestellt.

4.1 Temperaturabhängigkeit der Kristallitgröße - Nicht-graphitisierbare und graphitisierbare Kohlenstoffe

Die Kristallitgröße L_a nimmt mit steigender Temperatur zu. Während der thermischen Behandlung ordnen sich die Kohlenstoffeinheiten neu und fügen sich zusammen. Die Geschwindigkeit und Art des Wachstums können sich je nach Vorläufermaterial stark voneinander unterscheiden. Abbildung 4.2 zeigt die Abhängigkeit des L_a -Wertes von der Temperatur, bei der die Kohlenstoff-Proben hergestellt wurden. Es sind die Werte der drei pechbasierten Probenserien LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250 (Kreise), der zwei novolak- und resolbasierten Harz-Probenserien PF-N und PF-R (Sterne), der aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL hergestellten Proben (Pluszeichen), der auf Stärke basierenden Proben (Kreuze) und der aus Nanodiamant hergestellten „Carbon onions“ (Diamant-Symbole) gezeigt. Die „Carbon onions“ werden erst in Kapitel 5 vorgestellt, sollen aber an dieser Stelle schon in den Vergleich des Kristallitwachstums mit steigender Temperatur miteinbezogen werden.

Die Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Temperatur ist für alle drei pechbasierten Probenserien sehr ähnlich. Dies deutet darauf hin, dass sie sich in der Struktur kaum unterscheiden. Auch die zwei harzbasierten Probenserien zeigen untereinander das gleiche Verhalten und besitzen demnach vermutlich gleichartige Strukturen. Die Probenserie auf Basis von pyrolytischem Kohlenstoff scheint dem Trend der pechbasierten Proben zu folgen, wohingegen sich die Proben aus temperaturbehandelter Stärke eher wie die aus den Harzen hergestellten Proben verhalten. Die Serie auf Basis der „Carbon onions“ zeigt im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit ein Zwischenverhalten aus den harz- und pechbasierten Kohlenstoff-Proben.

Bis ca. 800 °C unterscheiden sich die Probenserien nicht voneinander. Die Größe der Kohlenstoffsegmente ändert sich kaum. Eine Ausnahme bilden die Proben auf Basis der „Carbon onions“, deren Temperatur- L_a -Verhalten von allen anderen Kohlenstoffen stark abweicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass es sich bei deren Kristallitgröße nicht um die Ausdehnung von hexagonal strukturierten

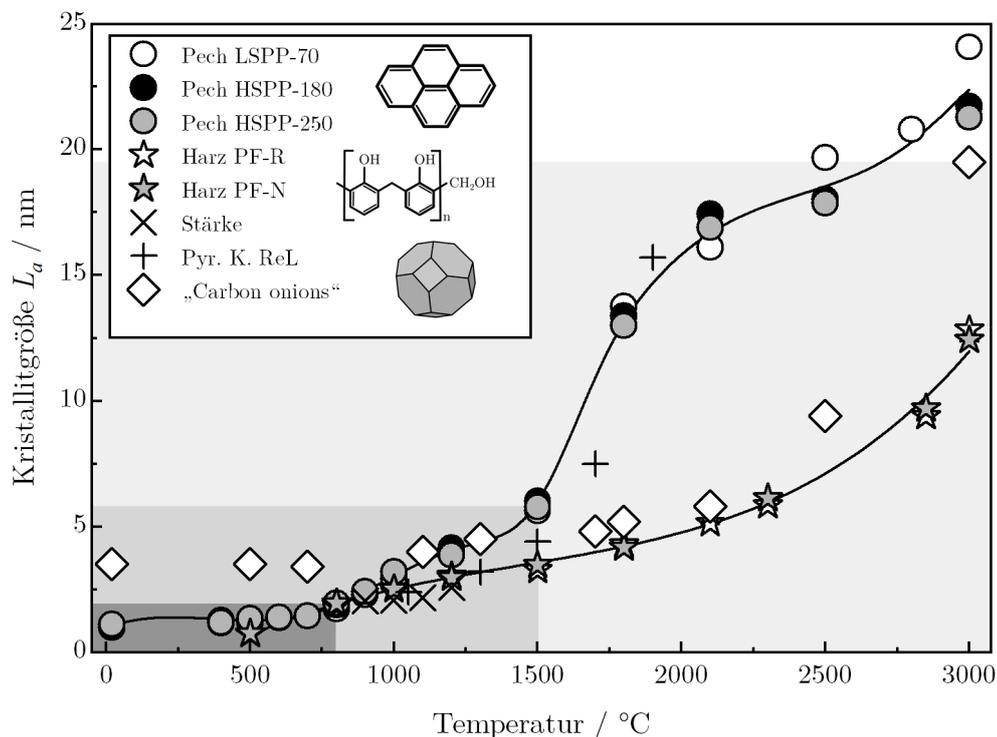


Abbildung 4.2: Die Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a von der Herstellungstemperatur ist je nach Ausgangsmaterial unterschiedlich. Dargestellt sind die Werte für die drei aus den Pechen LSPP-70, HSPP-180, HSPP-250, aus den zwei Harzen PF-R und PF-N, aus dem regenerativ laminaren pyrolytischen Kohlenstoff ReL, aus Stärke und aus „Carbon onions“ hergestellte Proben. Neben der Legende ist jeweils die Struktur der Vorläuferverbindungen gezeigt. Die grau und weiß unterlegten Bereiche kennzeichnen Änderungen im Verhalten der Kristallitgröße als Funktion der Temperatur.

Einheiten handelt. Die Proben behalten bis zu 800 °C die Struktur des Nanodiamanten, dem Ausgangsmaterial, bei. Es handelt sich also um Kristallitgrößen der sp^3 -hybridisierten Segmente. Formal dürften sie nicht als Datenpunkte in Abbildung 4.2 aufgeführt werden, sind aber dennoch zum Vergleich eingezeichnet.

Über 800 °C sind die Kristallite der Proben hergestellt aus den Pechen und dem pyrolytischen Kohlenstoff bei jeweils gleichen Temperaturen größer als die Kristallite der thermisch behandelten Harze, „Carbon onions“ und der Stärke. Bei einer Temperatur von 3000 °C resultiert das Wachstum in einem L_a -Wert von 24 nm bei den pechbasierten Proben und nur 13 nm bei den harzbasierten. Dabei ist zu beobachten, dass der Unterschied des Wachstums der Kohlenstoffsegmente bis 1500 °C schwach ist und darüber sprunghaft größer wird.

Der Grund für das unterschiedliche Wachstumsverhalten liegt in der Struktur der Vorläufer. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), Vorläufer der Peche, bestehen bereits aus miteinander verbundenen Sechsringen

und vernetzen sich einfacher zu großen Einheiten. Die Novolak- und Resolverbindungen, Vorläufer der Harze, sind hingegen kettenförmig strukturiert (Polymer) und besitzen Hydroxygruppen (-OH), welche die langreichweitige Vernetzung zu hexagonal angeordneten Kohlenstoffschichten verzögert [34, 207]. Eine Skizze der Vorläuferverbindungen ist in Abbildung 4.2 eingefügt.

Ab 1100 °C weisen die Kohlenstoff-Proben auf Basis der „Carbon onions“ einen ähnlichen Trend wie die harzbasierten Proben auf. Bei 2500 °C tendiert das temperaturabhängige Verhalten der Kristallitgröße L_a der „Carbon onions“ bereits etwas zu den aus Pechen hergestellten Proben und bei 3000 °C liegen die Werte für die Kristallitgröße eindeutig bei denen der pechbasierten Proben.

Das unterschiedliche Wachstumsverhalten erlaubt es, die Proben in graphitisierbaren und nicht-graphitisierbaren Kohlenstoff einzuteilen (siehe Kapitel 2.1.4). Einem Vergleich mit Rosalind E. Franklins Arbeiten auf der Basis von XRD-Diffraktogrammen [34, 35] zufolge sind die Peche und der pyrolytische Kohlenstoff anhand des temperaturabhängigen Verhaltens der Kristallitgröße L_a den graphitisierbaren Kohlenstoffen zuzuordnen. Auch die auf den „Carbon onions“ basierenden Proben sind letztendlich als graphitische Kohlenstoffe einzuordnen [11]. Die aus Harzen hergestellten Proben hingegen zeigen das typische temperaturabhängige Verhalten der Kristallitgröße von nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen [11]. Bei den stärkebasierten Proben handelt es sich vermutlich ebenfalls um nicht-graphitisierbaren Kohlenstoff. Dies kann aber nicht bestätigt werden, da bei höheren Temperaturen hergestellte Proben nicht zur Verfügung standen. Details zur Charakterisierung der Proben aus den nicht-graphitisierbaren Harzen und graphitisierbaren Pechen anhand der XRD-Diffraktogramme können u. a. den Arbeiten von F. Badaczewski und M. Loeh entnommen werden [106, 196].

Auch F. G. Emmerich postulierte unterschiedliche Wachstumsprozesse in den nicht-graphitisierbaren und graphitisierbaren Kohlenstoffen [116]. Demnach wachsen die Kohlenstoffsegmente zunächst langsam wegen des ungeordneten Kohlenstoffs (vegetatives Wachstum). Bei höheren Temperaturen wachsen ganze Segmente zusammen und das Wachstum findet somit schneller statt (koaleszentes Wachstum). Das koaleszente Wachstum setzt bei graphitisierbaren Kohlenstoffen ab 1400 °C ein, bei nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen erst ab 2400 °C. Letzteres ist in der starken Vernetzung der einzelnen Kohlenstoffeinheiten miteinander durch kettenartige Bindungen an den Rändern begründet. Diese Bindungen müssen erst aufgebrochen werden, damit sich die Segmente innerhalb der xy -Ebene vernetzen können [34]. Dieser Wachstumsprozess wird durch das Verhalten der Temperatur während der thermischen Behandlung als Funktion der Kristallitgröße L_a in Abbildung 4.2 bestätigt.

Schon die Betrachtung der Kristallitgröße L_a in Abhängigkeit der Temperatur lässt also eine grobe Einteilung in verschiedene Phasen der Transformation der Ausgangsmaterialien vermuten, liefert aber keine Details. Eine genauere Beschreibung folgt in den nächsten Kapiteln durch die Interpretation der Ergebnisse der Raman-Spektroskopie, deren Korrelation mit den Ergebnissen der

Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie und der Weitwinkel-Röntgenstreuung. Außerdem liefert die Beschreibung der Raman-Spektren durch ein theoretisches Modell weitere Informationen.

4.2 Raman- und ESR-Spektren graphitisierbarer und nicht-graphitisierbarer Kohlenstoffe

Der strukturelle Unterschied zwischen graphitisierbaren und nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen wird anhand weiterer Parameter, welche durch Raman-Spektroskopie, WAXS und ESR ermittelt wurden, in den nächsten Kapiteln verdeutlicht. Zunächst werden die Raman-Spektren der verschiedenen Probenserien qualitativ miteinander verglichen und in den nachfolgenden Kapiteln im Hinblick auf strukturelle Unordnung im Material und das Kristallitgrößenwachstum detailliert analysiert.

4.2.1 Übersicht der Raman-Spektren thermisch behandelte Materialien aus Kohlenstoff

Der Vergleich der Raman-Spektren in Abbildung 4.3 zeigt erste strukturelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenserien. Da gleiche Herstellungstemperaturen zu Kohlenstoffstrukturen mit unterschiedlichen Kristallitgrößen L_a führen, ist der Vergleich von Materialien mit gleichem L_a statt gleicher Herstellungstemperaturen sinnvoll. Beispielhaft werden die Kristallitgrößen 2 nm, 4 nm und 9 nm - 15 nm ausgewählt, da sie die drei grau markierten Bereiche in Abbildung 4.2 repräsentieren, in denen das Wachstum unterschiedlich schnell stattfindet. Zwischen 9 nm - 15 nm konnte L_a nicht genauer ausgewählt werden, da die Herstellung der Proben nicht zu gleichen L_a führte. Die auf dem Pech LSPP-70 basierenden Proben repräsentieren auch die Proben hergestellt aus den zwei anderen Pechen HSPP-180 und HSPP-250, deren Temperatur- L_a -Verhalten sich nur um höchstens 1 nm unterscheidet. Zum Vergleich werden probentypisch für die beiden harzbasierten Kohlenstoffe Spektren der Proben hergestellt aus dem Harz PF-R herangezogen. Die pech- und harzbasierten Proben repräsentieren den Vergleich zwischen nicht-graphitisierbaren und graphitisierbaren Kohlenstoffen. Abbildung 4.3 zeigt Raman-Spektren von Proben mit unterschiedlichem L_a des thermisch behandelten Pechs LSPP-70 (schwarz), dem Harz PF-R (rot), Stärke (orange), pyrolytischem Kohlenstoff ReL (grau) und „Carbon onions“ (blau). Die Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm aufgenommen.

In Abbildung 4.3a) ist zu sehen, dass die meisten Proben, die eine Kristallitgröße von ungefähr 2 nm haben, ähnliche Raman-Spektren zeigen. Die Halbwertsbreite der Raman-Banden im Bereich der D- und G-Bande ist im Vergleich zu denen aus Abbildung 4.3c) groß und die Banden überlappen. Auch die Positionen der Raman-Banden ähneln sich stark. Die aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellte Probe zeigt die größte Halbwertsbreite und die Position des Signals

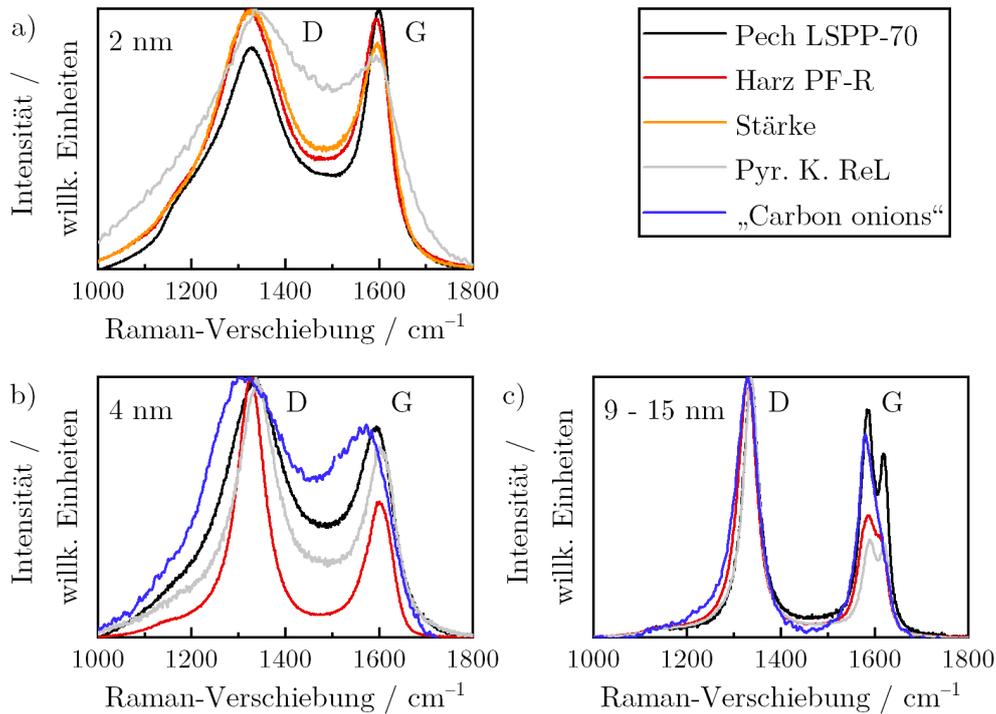


Abbildung 4.3: Die Raman-Spektren der verschiedenen Proben mit den Kristallitgrößen 2 nm, 4 nm und 9 nm - 15 nm geben Aufschluss über die unterschiedliche Struktur bei gleicher Kristallitgröße. Gezeigt sind Spektren von Proben aus folgenden Vorläuferverbindungen: Pech LSPP-70 in Schwarz, Harz PF-R in Rot, pyr. Kohlenstoff ReL in Grau, Stärke in Orange und „Carbon onions“ in Blau, gemessen mit der Laserlinie 633 nm.

im Bereich der D-Bande liegt bei höheren Wellenzahlen als in den Spektren der anderen Proben mit $L_a = 2$ nm. Der Unterschied des Intensitätsverhältnisses der D- und der G-Bande I_D/I_G ist trotz gleicher Kristallitgröße L_a zwischen der pechbasierten und der aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Probe am größten. Im Fall der von dem Pech stammenden Probe liegt der Wert von I_D/I_G unter 1, bei der Probe mit pyrolytischem Kohlenstoff als Vorläufer sowie der stärkebasierten Probe jedoch deutlich über 1. Der von Ferrari und Robertson beschriebene Zusammenhang zwischen der Intensität der D-Bande und der Anzahl der sich formenden Sechsringe, welche proportional zu L_a^2 ist, trifft also nicht exakt zu (siehe Kapitel 2.3.1.2) [46, 47, 51, 172]. Vermutlich bilden sich in den aus Stärke und pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Proben zwar mehr Kohlenstoff-Sechsringe, diese hängen aber nicht zusammen, so dass die Kristallitgröße 2 nm nicht überschreitet.

Abbildung 4.3b) zeigt die Raman-Spektren der verschiedenen Proben mit einer Kristallitgröße von $L_a = 4$ nm. Weiterhin sind breite, überlappende Raman-Signale zu beobachten. Das Material besitzt also noch amorphe Strukturen. Die Positionen der D- und G-Bande zeigen mit Ausnahme der Probe basierend auf den „Carbon onions“ kaum einen Unterschied. Allerdings unterscheiden sich die Linienform und das Intensitätsverhältnis I_D/I_G für die Proben aus un-

terschiedlichen Vorläuferverbindungen stark. Die Halbwertsbreite der D- und auch der G-Bande der harzbasierten Kohlenstoff-Proben ist wesentlich kleiner als die der anderen Proben mit $L_a = 4$ nm. Außerdem ist die Halbwertsbreite der Signale im Spektrum dieser Probe mit $L_a = 4$ nm kleiner als die der Raman-Banden der ebenfalls harzbasierten Probe mit $L_a = 2$ nm. Proben mit Harzen als Vorläuferverbindung zeigen in diesem Kristallitgrößenbereich eine stärkere Tendenz zur geordneten Strukturbildung als Proben mit Pechen, pyrolytischem Kohlenstoff oder „Carbon onions“ als Ausgangsmaterial. Die harzbasierten Proben beinhalten eine größere Anzahl von zu Sechsringen geformten Kohlenstoffsegmenten, wie anhand des etwa 1,5-fachen I_D/I_G -Verhältnisses festgestellt werden kann. Im Vergleich zu den anderen Proben ist die Position der D- und G-Mode der Probe basierend auf „Carbon onions“ rotverschoben und die Halbwertsbreite ist größer. Eine detaillierte Untersuchung dieser Probenserie folgt in Kapitel 5.

Die Raman-Spektren der Proben mit einer Kristallitgröße im Bereich von 9 nm bis 15 nm sind in Abbildung 4.3c) dargestellt. Die Raman-Banden sind bei allen gezeigten Proben klar voneinander getrennt, da die Linienbreiten schmal sind. Auch die D'-Bande, ein Oberton der D-Bande (siehe Kapitel 2.3.1.1), ist bei allen außer der Probe auf Basis der „Carbon onions“ deutlich zu sehen. Im Gegensatz zu den Raman-Moden der Proben mit einer Kristallitgröße unter 4 nm haben die Banden ihren Ursprung in der defektinduzierten D-Bande und der G-Bande von ausgedehnten Graphenschichten. Laut den Arbeiten von Ferrari und Robertson sowie anderen ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G hier ein Maß für die Anzahl der Defekte bzw. für strukturelle Unordnung [51, 165–168, 175]. Dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G von ungefähr 2:1 nach enthält die Struktur der von dem Harz PF-R und dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL stammenden Probe wesentlich mehr Defekte als die Struktur des aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Kohlenstoffs und der Probe basierend auf „Carbon onions“. Der Grad an struktureller Ordnung kann also trotz gleicher Kristallitgröße L_a unterschiedlich sein.

4.2.2 Phaseneinteilung thermisch behandelter Kohlenstoffe durch Raman- und ESR-Spektroskopie

Weitere Aussagen über die Veränderungen in der Struktur während des Übergangs des Vorläufers zum nicht-graphitischen oder graphitischen Kohlenstoff können aus den Raman-Spektren der gesamten thermischen Behandlungstemperaturreihe der untersuchten Probenserien und der zugehörigen ESR-Messungen gewonnen werden. Da sich alle Pech-Probenserien sehr ähnlich verhalten, werden exemplarisch für die laut Abbildung 4.2 graphitisierbaren Kohlenstoff-Proben die Ergebnisse der Probenserie auf Basis des Pechs LSPP-70 gezeigt. Auch die beiden Probenserien der auf dem Harz PF-R und PF-N basierenden Kohlenstoffe sind sich sehr ähnlich. Als Beispiel für die nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffe werden die Ergebnisse aus der Serie mit dem Harz PF-R als

Vorläufermaterial gewählt. Die Raman-Daten wurden mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm aufgenommen, welche auch für die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse, wenn nicht explizit anders genannt, verwendet wurde. Sie sind repräsentativ für alle Wellenlängen im sichtbaren Bereich. Im Anhang in den Abbildungen 2, 3 und 4 befindet sich zum Vergleich der Raman-Spektren mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen eine Übersicht der Spektren der aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Proben gemessen mit den Laserlinien 325 nm, 532 nm und 785 nm. Außerdem sind die Raman-Spektren der auf den Pechen HSPP-180 und HSPP-250, der auf dem Harz PF-N basierenden Proben für die 325 nm- und 633 nm-Laserlinie und aus dem Harz PF-R hergestellten Kohlenstoff für die 325 nm-Laserlinie im Anhang in den Abbildungen 5, 6, 7 und 8 dargestellt. Die Ergebnisse der Experimente unter Verwendung der 325 nm-Linie werden später detailliert diskutiert. Im Folgenden wird eine Einteilung der Proben der Tempertemperaturserien in vier Phasen erläutert. Abbildung 4.4 zeigt im linken Teil die Raman-Spektren der Probenserie auf Basis von LSPP-70. Die Spektren sind von unten nach oben nach steigender Herstellungstemperatur von 20 °C bis 3000 °C geordnet.

An den zwischen 20 °C und 800 °C getemperten Proben werden breite überlappende Raman-Banden mit Intensitätsmaxima bei ca. 1355 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} detektiert. Die Kristallitgröße L_a , welche durch WAXS bestimmt wurde, liegt zwischen 0 nm und 2 nm. Die D-Bande verschiebt zu kleineren Wellenzahlen, wohingegen die G-Bande eine Blauverschiebung mit steigender Tempertemperatur zeigt. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden I_D/I_G bleibt unterhalb eines Wertes von 1. Kohlenstoff-Proben, deren Raman-Spektren die genannten charakteristischen Merkmale aufweisen, werden im Weiteren der Phase I zugeordnet. Die Form der Signale deutet auf amorphen Kohlenstoff hin, der keine langreichweitige strukturelle Ordnung aufweist [11]. Die Banden liegen zwar im Bereich der defektinduzierten D-Bande und der G-Bande des kristallinen Graphens oder Graphits (siehe Abschnitt 2.3.1.1), aber es ist anzunehmen, dass das breite Signal aus Beiträgen von Moden verschiedener Moleküle besteht [51, 79]. Weitere Details folgen im Rahmen der Diskussion des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G in Kapitel 4.3.2. Zur Vereinfachung werden im Folgenden jedoch trotzdem die Begriffe D- und G-Bande für diesen Bereich benutzt.

Bei Herstellungstemperaturen von 800 °C bis 1500 °C bzw. Kristallitgrößen $L_a = 2\text{ nm}$ bis 4 nm , steigt I_D/I_G in den Spektren der zugehörigen Proben an. Wie auch schon in Phase I überlappen die Raman-Banden, was auf immer noch amorphe Strukturen hindeutet. Jedoch ändert sich das Verhalten der D-Bande: Statt einer Rotverschiebung zeigt sie nun, wie auch weiterhin die G-Bande, eine Blauverschiebung. Diese Transformation im Kristallitgrößenbereich von $L_a = 2\text{ nm}$ bis 4 nm wird nun als Phase II bezeichnet. Phase II kennzeichnet den Übergang von amorphen zu kristallinen Strukturen.

Oberhalb der Herstellungstemperaturen von 1800 °C bzw. Kristallitgrößen von 4 nm bis 20 nm sind die D- und G-Bande klar voneinander getrennt zu beobachten. Auch die zwei Obertöne der D-Bande, D' und 2D bei ca. 1610 cm^{-1} und 2670 cm^{-1} , sind zu sehen. Die Form des Signals ist darauf zurückzuführen,

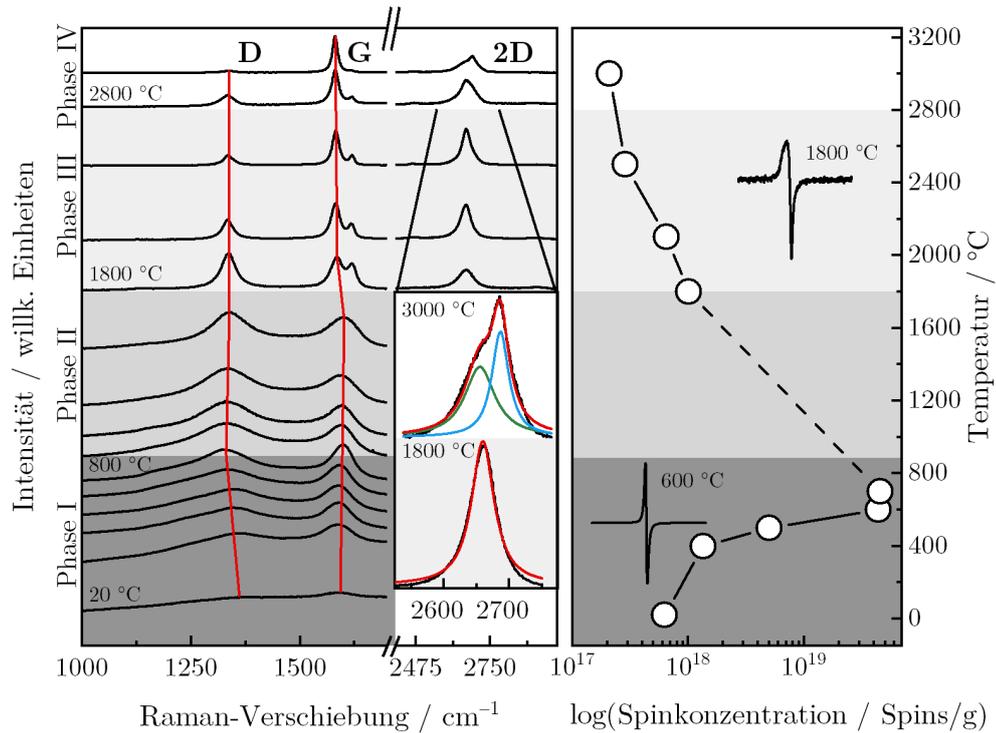


Abbildung 4.4: Links: Übersicht der Raman-Spektren der Proben basierend auf LSP-70 hergestellt bei Temperaturen von 20 °C bis 3000 °C. Die Anregungswellenlänge war 633 nm. Die Daten wurden zur Vergleichbarkeit normiert. Die Anpassungen der Spektren der bei 1800 °C und 3000 °C hergestellten Proben mit einem bzw. zwei Lorentzprofilen befinden sich in der Vergrößerung. Rechts: Spinkonzentration der bei unterschiedlichen Temperaturen behandelten Proben auf Basis des Weichpechs LSP-70. Exemplarisch ist die ESR-Linienform der Proben, welche bei 600 °C und 1800 °C hergestellt wurden, gezeigt. Die grau und weiß unterlegten Bereiche kennzeichnen Phase I, II, III und IV der strukturellen Transformation.

dass die Struktur nun wesentlich geordneter ist und die Banden nicht mehr aus einer Überlagerung von Molekül-Banden entstehen. Hier werden die Raman-Moden des ausgedehnten Graphengitters, also die defektinduzierte D-Bande und die G-Bande, detektiert. Graphen ist der Grundbaustein für die Kohlenstoffstrukturen, welche in diesem Temperaturbereich entstehen. Mit steigender Temperatur wird die Intensität der D- und D'-Bande kleiner. Daher nimmt auch I_D/I_G ab und wird bei 3000 °C null. Dieses Verhalten deutet auf eine abnehmende Defektanzahl hin [51]. Die Intensität der G-Bande I_G verändert sich nicht mit der Anzahl der Defekte, da alle sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome, auch wenn es sich nicht um einen Sechsring handelt, sondern um beispielsweise kettenförmige Verbindungen wie Polyene, eine Schwingung mit E_{2g}-Symmetrie aufweisen [51, 156]. Die Positionen der D- und G-Bande verschieben in diesem Kristallitgrößenbereich, welcher nun als Phase III bezeichnet wird, nur noch wenig.

Die 2D-Bande, ein Oberton der D-Bande, lässt auf weitere Informationen über

die Struktur schließen. Bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 1800 °C kann die 2D-Bande nicht detektiert werden, da aufgrund der fehlenden bzw. nur geringen Stapelung der einzelnen graphenartigen Lagen nur eine breite Überlagerung von Obertönen und Kombinationsmoden in diesem Wellenzahlenbereich zu sehen ist [208]. Ab 1800 °C lässt die 2D-Bande durch ihre Linienform Rückschlüsse auf die Stapelordnung der Graphenschichten zu. Die unterschiedliche Stapelordnung ist ein Merkmal von Phase III und einer weiteren Phase IV (20 nm bis 25 nm). Die 2D-Bande der bei 1800 °C, 2100 °C und 2500 °C aus dem Vorläufer LSPP-70 hergestellten Proben weist eine symmetrische Form auf und lässt sich durch ein einzelnes Lorentzprofil anpassen. Die Anpassung ist in Abbildung 4.4 beispielhaft für 1800 °C als Vergrößerung eingefügt. Auch die 2D-Bande von Graphen lässt sich durch nur ein Lorentzprofil beschreiben, dessen Halbwertsbreite FWHM üblicherweise ca. 25 cm^{-1} beträgt [63]. Bei den Pech-Proben von 1800 °C bis 2500 °C ergeben sich Halbwertsbreiten von 59 cm^{-1} , 42 cm^{-1} und 39 cm^{-1} . Dies deutet bei in diesem Temperaturbereich behandelten Proben auf eine turbostratische Stapelung hin, also die Struktur von nicht-graphitischem Kohlenstoff [11, 117–119]. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Graphenschichten ist so gering, dass die Elektronen- und Phononenstruktur etwa der einer einzelnen Lage Graphen entspricht. Daher ähnelt die Form der 2D-Bande der Linienform der 2D-Bande von Graphen. Die 2D-Bande wird jedoch durch die willkürliche Orientierung der Graphenschichten zueinander in dem nicht-graphitischen Kohlenstoff verbreitert [5, 63, 209–212]. Bei höheren Temperaturen von 2800 °C und 3000 °C nimmt die 2D-Bande eine asymmetrische Form an und definiert damit Phase IV. In Abbildung 4.4 ist zu erkennen, dass bei solchen Linienformen für eine gute Anpassung des Signals zwei Lorentzprofile notwendig sind. Diese Form der 2D-Bande deutet darauf hin, dass es sich bei der bei 2800 °C und 3000 °C thermisch behandelten Proben auf Pech-Basis um graphitischen Kohlenstoff handelt. Die typische Form der 2D-Bande kommt durch die elektronische Bandstruktur in graphitischem Kohlenstoff, welcher der Struktur von Graphit bzw. Graphen sehr nahe ist, zustande [63, 209–212]. Die Intensität der höherfrequenten Bande bei ca. 2680 cm^{-1} ist bei 3000 °C höher als bei 2800 °C. Die Linienform der 2D-Bande der bei 3000 °C hergestellten Probe ist auch im Spektrum von hochorientiertem pyrolytischem Graphit zu finden [63]. Die Graphitisierung scheint hier also stärker ausgeprägt zu sein als in der pechbasierten Probe, welche bei 2800 °C hergestellt wurde.

Weitere Aufschlüsse über die strukturelle Entwicklung des Kohlenstoffmaterials während der Temperaturbehandlung ergibt die Untersuchung durch Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie (ESR). Der rechte Teil von Abbildung 4.4 zeigt die aus den ESR-Spektren der Kohlenstoff-Proben ermittelten Spinkonzentrationen für die pechbasierte Probenserie LSPP-70 als Funktion der Tempertemperatur, bei der die Proben hergestellt wurden. Außerdem sind für die Phase I und III zwei exemplarische ESR-Spektren gezeigt.

Eine klare Abgrenzung der in Abbildung 4.4 beobachtbaren Phase I zu anderen Strukturbereichen ist anhand der ESR-Ergebnisse möglich. Innerhalb des gesamten Temperaturbereichs der Phase I, also bis 800 °C bzw. $L_a = 2 \text{ nm}$,

können symmetrische Spektren mit einem g -Faktor nahe dem eines freien Elektrons von 2,0023 beobachtet werden. Die isotrope Linienform und die gleichzeitig hohe Anzahl der Spins lassen auf willkürlich angeordnete organische Strukturen des Vorläufermaterials schließen. Die hohe Konzentration der detektierbaren ungepaarten Elektronen kann durch die Aufspaltung und Neuverknüpfung der molekularen Spezies in der Probe erklärt werden: Während der Karbonisierung bilden sich vor allem organische Radikale und Sauerstoffradikale, welche das ESR-Signal bestimmen [193, 195, 213]. Ein weiterer Grund für die hohe Spinkonzentration können gebrochene C-H-Bindungen und abgespaltener Wasserstoff sein, wie für kohlenstoffhaltige Filme beobachtet wurde [214].

Bei 600 °C und 700 °C ist die Spinkonzentration am höchsten. Für die pechbasierte Probe, welche bei 700 °C hergestellt wurde, ist eine Spinkonzentration von $4,54 \cdot 10^{19}$ Spins/g feststellbar. Die Elementaranalyse der Proben auf Basis der Pech, zu finden in der Arbeit von Loeh *et al.* [106], bestätigt eine hohe Konzentration von Sauerstoff und Wasserstoff in diesem Temperaturbereich. In der thermogravimetrischen Analyse (TG; gekoppelt mit massenspektrometrischer Analyse) konnten Verbindungen wie CH₂, C₂H₅ und CO₂ bis einschließlich 700 °C nachgewiesen werden, die höchsten Konzentrationen wurden jedoch bei 500 °C bis 600 °C gemessen. Eine Erklärung für den Unterschied zwischen den Ergebnissen der TG-Analyse und der ESR könnte sein, dass in der TG-Analyse keine Radikale detektiert werden. Im ESR-Experiment sind jedoch die freien Elektronen der Radikale ausschlaggebend für das Signal.

Auch Phase II wird durch die ESR-Messungen widergespiegelt. Für Proben aus dem Tempertemperaturbereich zwischen 800 °C und 1800 °C konnte kein Signal detektiert werden. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass sich die zuvor gespaltenen molekularen Einheiten neu formieren und sich dabei Bindungen aus den ungepaarten Elektronen der Kohlenstoffatome bilden. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen ist somit so stark reduziert, dass kein Signal gemessen werden kann. Diese Übergangsphase wird von K. Kawamura und Zhecheva *et al.* dadurch erklärt, dass in diesem Bereich die Karbonisierung zwar abgeschlossen ist, aber die anschließende Graphitisierung des Kohlenstoffmaterials noch nicht begonnen hat [193, 195]. Diese Annahme unterstützt die Interpretation der Raman-Spektren der pechbasierten Proben in diesem Temperaturbereich. Sie zeigen die für amorphe Strukturen typischen breiten Banden, doch die Veränderungen in den Positionen der Banden und des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G deuten Umwandlungsprozesse in der Struktur an.

Ab Temperaturbehandlungen von 1800 °C wird wieder ein ESR-Signal detektiert. Jedoch hat es eine asymmetrische Form, wie sie 1955 theoretisch von Dyson [191] und experimentell durch Feher [192] beschrieben wurde. Die Absorption der Mikrowellenstrahlung wird innerhalb der Skin-Tiefe durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit gedämpft. Die Zeit T_{Diff} , in der die Elektronen durch die Skin-Tiefe diffundieren, beeinflusst die Intensität und die Form des Signals. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 verbreitert die Linienform (siehe Kapitel 2.3.3) [191, 192]. Die Dyson-Form der ESR-Spektren der aus Pech

hergestellten Proben, die bei 1800 °C bis 3000 °C hergestellt wurden, deutet also auf eine hohe Leitfähigkeit in diesen Kohlenstoffen hin. Die elektrische Leitfähigkeit in den untersuchten Kohlenstoff-Proben wird durch Anordnung der Graphenschichten zu Stapeln und lateralem Wachstum sowie erhöhte Ordnung innerhalb der Schichten hervorgerufen. Anders als die 2D-Bande der Raman-Spektren kann durch die ESR-Experimente nicht zwischen nicht-graphitischen Kohlenstoffen in Phase III und den graphitischen Kohlenstoffen in Phase IV unterschieden werden. Die ESR-Messung ist sensitiv gegenüber freien Elektronen und diese sind in beiden Phasen enthalten. Weder die Linienform noch die Spinkonzentration lässt eine Unterscheidung zu. Die Spinkonzentration ist gering und weist auf eine kleine Anzahl von Defekten hin. Trotz großer Ordnung innerhalb der Graphenlagen können sich zwischen den einzelnen Schichten und zwischen den Stapeln noch Defekte befinden, die detektiert werden [193, 195]. Einige Defekte wie bestimmte adsorbierte Gase sind vermutlich vorhanden, werden aber nicht mittels ESR detektiert, da sie einen Spin $S = 0$ besitzen [215–217]. Dennoch validieren die ESR-Messungen die Einteilung der Proben in die Phasen I, II und der kristallinen Strukturen bestehend aus Phase III und IV.

In Abbildung 4.5 sind die Raman-Spektren von Proben, welche aus dem resolbasierten Harz PF-R hergestellt wurden, gezeigt. Während des Karbonisierungsvorgangs unterscheiden sich diese Proben von den pechbasierten Proben. Ab 800 °C sind breite Raman-Banden im Bereich der D- und G-Bande zu sehen. Bis zu Temperaturen von 500 °C konnten keine Raman-Banden der aus Harz hergestellten Kohlenstoffe mit der Anregungswellenlänge 633 nm detektiert werden. Diese Proben sind dennoch Phase I zuzuordnen, da ab 800 °C, wie auch bei den aus Pechen hergestellten Proben, bereits deutlich Phase II beginnt. Erkennbar ist dies an der Blauverschiebung der D- und G-Bande. Phase III beginnt wie bei den pechbasierten Proben ebenfalls ab 1800 °C. Hier sind die Positionen der Banden konstant und die 2D-Bande wird detektiert. Auch die D'-Bande ist nun bei ca. 1610 cm^{-1} zu beobachten. Jedoch ist sie weniger deutlich zu erkennen als bei den auf Pech basierenden Kohlenstoff-Proben, da die G-Bande der harzbasierten Proben eine größere Halbwertsbreite bis in den Bereich der D'-Bande aufweist. Somit erscheint die D'-Bande als Schulter in der rechten Flanke der G-Bande. Die große Halbwertsbreite und das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande I_D/I_G , welches bei den aus Harzen präparierten Proben im Gegensatz zu den pechbasierten Kohlenstoffen bei jeder Probe der Serie oberhalb eines Wertes von 1 liegt, sprechen auch bei hohen Temperaturen für eine hohe Anzahl und Vielfältigkeit an Defekten. An der Form der 2D-Bande ist der nicht-graphitische Charakter der harzbasierten Proben deutlich zu erkennen. Als Beispiel wurde wie bereits bei den aus Pechen hergestellten Proben die bei 1800 °C und 3000 °C hergestellte Probe gewählt. Anders als bei den pechbasierten Proben lässt sich die Linienform selbst bei 3000 °C nur mit einem einzelnen Lorentzprofil anpassen. Die Halbwertsbreite der bei 1800 °C thermisch behandelten Probe deutet zwar auf eine Stapelung der Graphenschichten hin, die Breite von 163 cm^{-1} lässt jedoch auf eine relativ hohe Unordnung schließen [5, 63, 209–212]. Die 2D-Bande der bei 3000 °C thermisch

behandelten Probe zeigt mit einer Halbwertsbreite von 41 cm^{-1} die für eine turbostratische Struktur typischen beobachtbaren Werte [11, 117–119]. Phase IV, also eine graphitische Struktur, wird bis einschließlich 3000 °C nicht erreicht [5, 166].

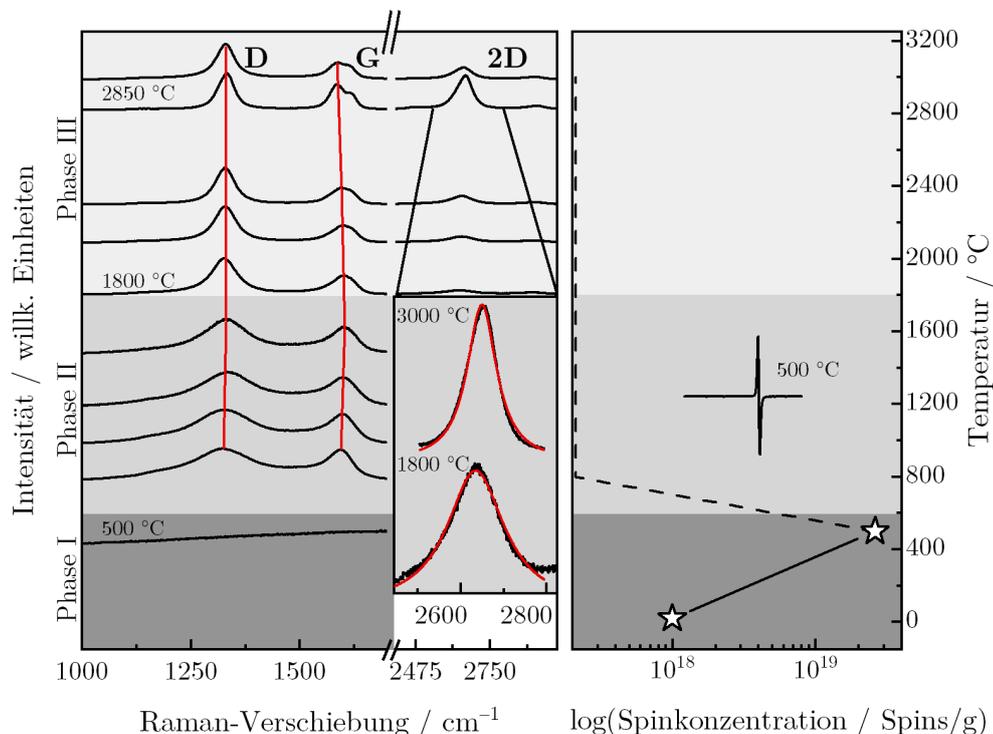


Abbildung 4.5: Links: Übersicht der Raman-Spektren der resolbasierten Probenreihe PF-R im Temperaturbereich von 20 °C bis 3000 °C . Für die Raman-Messungen wurde eine Anregungswellenlänge von 633 nm verwendet und die Daten zur Vergleichbarkeit normiert. Die Anpassungen der Spektren der bei 1800 °C und 3000 °C hergestellten Proben mit einem Lorentzprofil befinden sich in der Vergrößerung. Rechts: Spinkonzentration der Serie PF-R und ESR-Linienform der bei 500 °C hergestellten harzbasierten Probe. Die grau unterlegten Bereiche kennzeichnen die Phasen I, II und III.

Wie im rechten Teil von Abbildung 4.5 zu sehen ist, zeigt die Probenreihe auf Basis des resolbasierten Harzes PF-R nur in Phase I ESR-Signale. Diese sind wie auch die ESR-Spektren der pechbasierten Proben in Phase I symmetrisch, wie es für amorphe Materialien und bei einer Aufspaltung der Vorläuferverbindung typisch ist. Die Spinkonzentration steigt mit der Herstellungstemperatur stark an, was auch dem Verhalten der auf Pechen basierenden Kohlenstoff-Proben in Phase I, in der eine große Anzahl von Radikalen existiert, entspricht. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass es sich hier tatsächlich um amorphen Kohlenstoff handelt, obwohl keine typischen Raman-Spektren detektiert werden konnten. Die maximale Spinkonzentration findet sich in der Probe, die bei 500 °C hergestellt wurde. Mit einem Wert von $2,59 \cdot 10^{19} \text{ Spins/g}$ liegt die Spinkonzentration in der selben Größenordnung wie die der pechbasierten Proben, die bei 600 °C und 700 °C hergestellt wurden. Wie auch in den ESR-Messungen an jenen Proben sind keine Signale für die harzbasierten Kohlenstoffe oberhalb

einer Tempertemperatur von 800 °C, also in Phase II, detektierbar. Anders als bei den pechbasierten Proben ist jedoch auch für Phase III weiterhin kein ESR-Signal detektierbar. Ein Grund dafür könnte eine zu hohe elektrische Leitfähigkeit sein, so dass kein Signal mehr detektiert werden kann. Die Anzahl der Defekte in den Graphenschichten, welche die Leitfähigkeit hervorrufen, scheint höher zu sein, als in den pechbasierten Proben der Phase III. Dieses Argument wird durch die hohe Intensität der D-Bande, ein Maß für die Defektanzahl, unterstützt.

4.2.3 Breite der Raman-Banden - Strukturelle Umgebung eines Kohlenstoffatoms

Die bisher vorgestellten Ergebnisse legten schon einige mikrostrukturelle Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenserien dar. Im Folgenden werden die Linienformen der Raman-Spektren mit den Informationen zu Strukturstörungen aus der Röntgenstreuung korreliert. Die Standardabweichung der Verteilung der nächsten Nachbarn eines Kohlenstoffatoms von denen in einer idealen Graphenlage ist durch den Parameter σ_1 charakterisiert. σ_1 wurde aus dem Anpassungsmodell der WAXS-Daten bestimmt (Kapitel 2.3.2) und ist im oberen Teil von Abb. 4.6 dargestellt. σ_1 gibt den Abstand der umgebenden Kohlenstoffatome zu einem zentralen Kohlenstoffatom an und ist somit ein Maß für strukturelle Störungen in der unmittelbaren Umgebung eines Kohlenstoffatoms (Schemata in Abbildung 4.6). Typischerweise nimmt σ_1 Werte zwischen ungefähr 0,2 und 0 an. Eine Veränderung des Abstandes zwischen dem zentralen und weiteren Kohlenstoffatomen bedeutet auch eine Änderung der Bindungslänge. Hier sind Abweichungen von 0,2 bereits sehr hoch, denn größere Abweichungen würden einen Bruch der chemischen Bindung zweier Kohlenstoffatome bedeuten. Hat σ_1 den Wert null, dann ist die Nächste-Nachbar-Umgebung ideal [40, 41]. Die Nächste-Nachbar-Umgebung hat Auswirkungen auf die Form der Raman-Spektren. Der Parameter σ_1 wird in Abbildung 4.6 mit der experimentell bestimmten Halbwertsbreite der G-Bande $\text{FWHM}(G)$ verglichen. Die G-Bande enthält auch Beiträge von sp^2 -hybridisierten Strukturen, die nicht hexagonal angeordnet sind. Um alle diese Effekte in den Vergleich miteinfließen zu lassen, wird die Halbwertsbreite der G-Bande und nicht die der D-Bande betrachtet. Die Halbwertsbreite der D-Bande verhält sich dennoch ähnlich (siehe Abbildung 9 im Anhang).

Zu Beginn ist der Wert von σ_1 wegen der hohen strukturellen Unordnung in der amorphen Phase groß. Mit steigendem L_a nimmt σ_1 immer weiter ab. In Phase I, bis zu Kristallitgrößen $L_a = 2$ nm, sinkt der Wert für die aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Proben schnell von 0,18 auf 0,15. Für die Proben auf Basis des Harzes PF-R konnte das WAXS-Diffraktogramm aufgrund der Reflexe des Vorläufermaterials nicht angepasst werden und somit ist kein σ_1 -Wert verfügbar. Dem Trend in Phase II zufolge würden die Werte in Phase I für die harzbasierten Proben vermutlich im Bereich der σ_1 -Werte der pechbasierten Proben liegen. Die hohen Werte von σ_1 deuten auf eine große strukturelle Unordnung

in der Umgebung der Kohlenstoffatome hin. Der Verlauf von σ_1 in Phase I korreliert mit den für amorphen Kohlenstoff typischen breiten und überlappenden Banden (siehe Abbildung 4.3). Die Halbwertsbreite der G-Bande FWHM(G) im unteren Teil von Abbildung 4.6 (Anregungswellenlänge 633 nm) zeigt denselben Trend wie σ_1 als Funktion von L_a in Phase I und wird ebenfalls mit steigendem L_a kleiner. Der Grund für die breiten Raman-Banden sind die vielen Raman-Moden ähnlicher Frequenz verschiedener molekulartiger Strukturen in dem amorphen Kohlenstoff, welche als Überlagerung detektiert werden. Die Halbwertsbreite wurde durch Anpassen der G-Bande mit einem Lorentzprofil ermittelt.

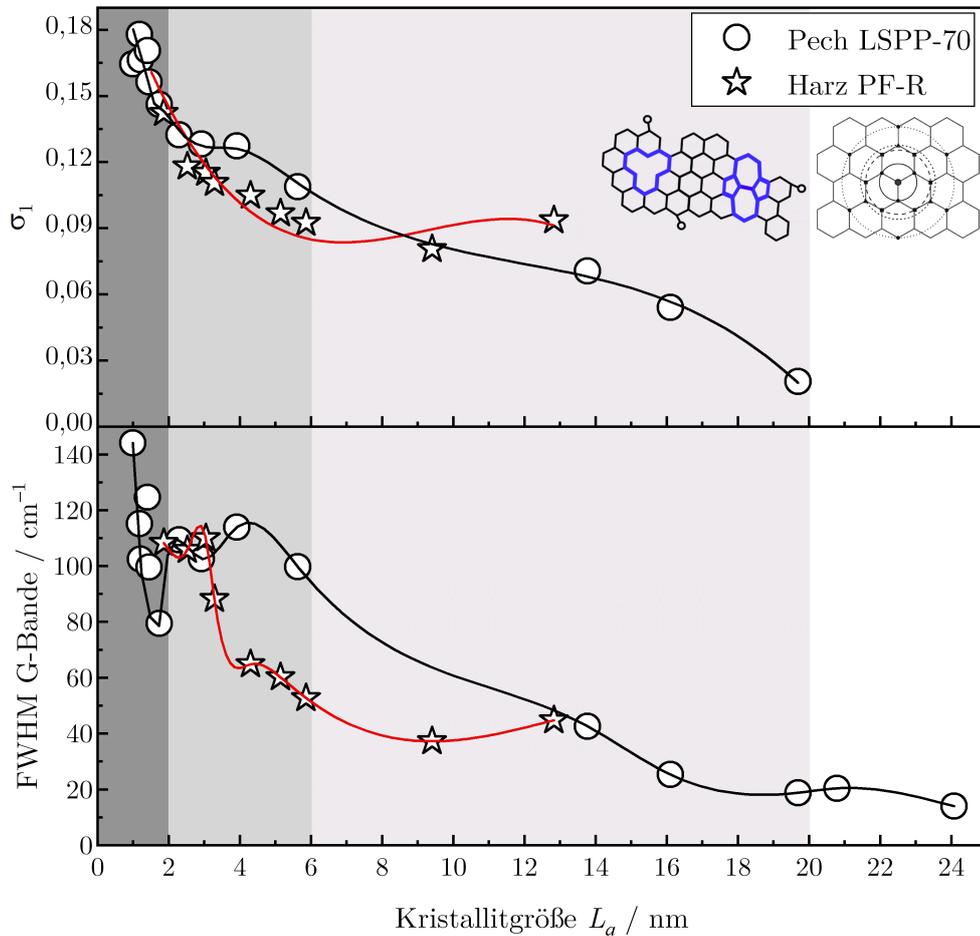


Abbildung 4.6: Im oberen Teil ist die Abhängigkeit des Parameters σ_1 , ein Maß für Störungen in der Umgebung der Kohlenstoffatome, von L_a gezeigt für die aus dem Pech LSPP-70 und dem Harz PF-R hergestellten Proben. Die experimentell ermittelte Halbwertsbreite FWHM(G) der G-Bande als Funktion von L_a ist im unteren Teil gezeigt. Die Linien dienen als Orientierung und graue und weiße Flächen markieren Phase I, Phase II und den kristallinen Bereich aus Phase III und IV.

In Phase II nimmt die strukturelle Unordnung in der Umgebung eines Kohlenstoffatoms σ_1 verglichen mit Phase I mit geringerer Steigung ab. In den aus Pechen hergestellten Proben lässt σ_1 größere Störungen in der Umgebung der

nächsten Nachbarn (größeres σ_1) vermuten als in den harzbasierten Proben. Ab einer Kristallitgröße von ca. 3 nm lässt sich dies auch in der Halbwertsbreite der G-Bande beobachten. Auch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G , welches in amorphem Kohlenstoff ein Maß für Ordnung ist, bestätigt dies. Bei den harzbasierten Proben ist I_D/I_G größer als bei den Pech-Proben (siehe Abbildung 4.3).

Bei Kristallitgrößen $L_a > 4$ nm (Phase III) sinkt σ_1 im Fall der pechbasierten Kohlenstoff-Proben weiterhin. Die Struktur ordnet sich in dieser Phase zu nicht-graphitischem Kohlenstoff wie anhand der 2D-Bande zuvor festgestellt werden konnte. Die Abnahme der σ_1 -Werte der aus Harz hergestellten Proben, also die Verbesserung der strukturellen Ordnung, liegt zunächst wie auch die Halbwertsbreite der G-Bande noch unterhalb der Werte der pechbasierten Proben. Die auf Harz basierenden Proben weisen also zwar weniger Störungen in der Umgebung der Kohlenstoffatome auf, das Intensitätsverhältnis I_D/I_G , ein Maß für die Anzahl der Defekte [51, 165–168, 175], ist jedoch größer als bei den pechbasierten Proben (siehe Abbildung 4.3). Auch Osipov *et al.* beobachteten für nanokristallinen Graphit, dass die Halbwertsbreite ein Merkmal des Grades der Graphitisierung, also der Ordnung, ist [218]. Bei den pechbasierten Proben ist die Vielfalt der Störungen in der unmittelbaren Umgebung der Kohlenstoffatome groß, erkennbar an dem großen σ_1 -Wert. Trotzdem ist die Anzahl der Defekte nach I_D/I_G vermeintlich klein. In anderen Worten: Nicht jede Art von Defekten führt zwangsläufig zu einem Raman-Prozess der D-Bande bzw. die Größe des Raman-Streuquerschnitts für die D-Bande hängt von der Art des Defekts ab. Die Art und Anzahl der Defekte sind in den pech- und harzbasierten Kohlenstoff-Proben offensichtlich unterschiedlich. Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G wird im nächsten Kapitel 4.3 ausführlich diskutiert.

Bei einer Kristallitgröße von 13 nm ist die Struktur der nächsten Nachbarn in den pechbasierten Proben schließlich geordneter als in den aus Harz hergestellten Proben (σ_1 kleiner). Im weiteren Kurvenverlauf von σ_1 zeigen die aus Pech hergestellten Proben einen klaren Trend zu wesentlich geordneteren Strukturen bis hin zu graphitischem Kohlenstoff (siehe 2D-Bande in Abbildung 4.4). Der Verlauf von $\text{FWHM}(G)$ als Funktion von L_a ist eng korreliert mit dem von σ_1 . Die nochmals angestiegenen Werte von σ_1 und der Halbwertsbreite der G-Bande der auf Harz basierenden Proben spiegeln im Rahmen der thermischen Behandlung bis 3000 °C, also einer Kristallitgröße von $L_a = 13$ nm, die schlechten Vernetzungseigenschaften der Kohlenstoffsegmente aufgrund der Vorläuferstruktur wider. Durch die schlechte Vernetzung der Einheiten ist die strukturelle Unordnung größer als in den pechbasierten Proben mit ähnlicher Kristallitgröße. Die verschiedenen Defekte und Strukturen verbreitern die Raman-Banden und stellen den dominanten Verbreiterungsmechanismus bei großen L_a dar. Außerdem wird die Breite zusätzlich noch durch kleinere Kristallite, welche zum Effekt des „Phonon confinement“ führen, bestimmt. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 diskutiert [176].

Die dargestellten Trends scheinen eine allgemeine Korrelation von σ_1 mit der aus den Raman-Spektren ermittelten Halbwertsbreite $\text{FWHM}(G)$ zu bestätigen,

welche am stärksten für $L_a > 4$ nm ausgeprägt ist. Hier verdeutlicht FWHM(G) als Funktion von L_a den Unterschied in der strukturellen Ordnung zwischen den nicht-graphitisierbaren harzbasierten und graphitisierbaren pechbasierten Kohlenstoffen. Je kleiner die Kristallitgröße, desto stärker wird die Halbwertsbreite zusätzlich von kristallitgrößenabhängigen Effekten beeinflusst. Details hierzu folgen in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2. Auch bei kleinen Kristallitgrößen unterhalb $L_a = 4$ nm wird der Trend der Nächste-Nachbar-Umgebung eines Kohlenstoffatoms durch die Halbwertsbreite FWHM(G) repräsentiert. Die Unordnung in diesem Kristallitgrößenbereich ist groß und kaum von L_a abhängig, da das langreichweitige Netzwerk zerstört ist. Vielmehr ist die Unordnung von der Vorläuferverbindung abhängig.

Zusammenfassend liefern die bisherigen Auswertungen folgende Ergebnisse:

- bereits ein erster Blick auf die Raman-Spektren und ESR-Ergebnisse deutet eine mögliche Klassifizierung der Proben in bis zu vier Phasen an
- Unterschiede in den Umformungsprozessen in den Phasen I bis IV lassen sich durch Kombination der ESR-Signalform sowie der Spinkonzentration, des WAXS-Parameters σ_1 , der Halbwertsbreite der G-Bande FWHM(G) und der Linienform der 2D-Bande finden
- qualitative Aussagen über den Grad der Ordnung zu hexagonalen Strukturen der verschiedenen Probenserien lassen sich durch den Parameter σ_1 für die strukturellen Störungen in der unmittelbaren Umgebung eines Kohlenstoffatoms, die Halbwertsbreite der G-Bande FWHM(G) und das Intensitätsverhältnis I_D/I_G treffen

4.3 Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande und Bestimmung der Kristallitgröße

Die strukturelle Ordnung in den verschiedenen Materialien aus Kohlenstoff ändert sich während des Herstellungsprozesses. Das Wachstum der hexagonalen Kohlenstoffsegmente ist je nach Vorläuferverbindung unterschiedlich. Das Intensitätsverhältnis der defektinduzierten D-Bande und der aus dem ausgedehnten Kristall stammenden G-Bande I_D/I_G wird in der Literatur oft verwendet, um die Kristallitgröße L_a mit Hilfe von empirischen Modellen zu ermitteln. Allerdings ist I_D/I_G kein eindeutiges Maß für die Berechnung von L_a wie die folgende Auswertung der Daten der pech- und harzbasierten Probenserien sowie der aus pyrolytischem Kohlenstoff und Stärke hergestellten Proben zeigt. Zunächst wird das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur betrachtet. Im Anschluss daran folgt die Betrachtung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von der Anregungswellenlänge und ein Vergleich von I_D/I_G der verschiedenen Probenserien hergestellt aus den Pechen LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250, den Harzen PF-R und PF-N, aus

Stärke sowie aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL. Außerdem wird die Übereinstimmung der empirischen Modelle aus der Literatur zur Bestimmung der Kristallitgröße L_a mit den Raman-Daten untersucht.

Die Intensitäten der D- und G-Bande wurden jeweils aus dem Maximum des Signals abgelesen. Das Maximum resultiert in amorphem Kohlenstoff aus den resonanten Raman-Prozessen von hexagonal strukturierten Molekülen. Andere Formen wie beispielsweise Siebenringe und verschiedene Molekülbanden tragen hingegen zur Verbreiterung der Raman-Banden bei [47, 51, 79, 158, 167, 176, 219, 220]. Die Information über die laterale Ausdehnung hexagonal angeordneter Einheiten L_a ist also hauptsächlich in der Höhe der Raman-Banden enthalten. Oft wird allerdings die Fläche der D- und G-Bande zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G verwendet. Dazu werden die Raman-Banden durch verschiedene Profile angepasst [51, 101, 111]. Die Ermittlung von I_D/I_G durch die Fläche beinhaltet aber auch die Beiträge von zusammenhängenden Bereichen, die nicht hexagonal strukturiert sind, und entspricht somit nicht nur der Größe L_a der sp^2 -gebundenen Einheiten des Kohlenstoffmaterials, die Gegenstand der empirischen Modelle sind. Diese Herangehensweise ist also fehlerbehaftet. In hoch geordneten und ausgedehnten Strukturen tragen nicht mehrere Spezies zu der Raman-Bande bei. Es liegt also keine Überlagerung von Moden vor, denn das integrale Signal über die Bande gibt die Wahrscheinlichkeit des jeweiligen Raman-Streuprozesses wieder [5, 176]. Hier könnte also durchaus die Fläche zur Bestimmung der Intensität der D- und G-Bande verwendet werden. Ein Vergleich des durch die maximale Höhe und der Fläche ermittelten Intensitätsverhältnisses I_D/I_G ergab im Bereich kristalliner Proben allerdings faktisch keine Unterschiede (siehe Abbildung 10 im Anhang).

4.3.1 Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande als Funktion der Herstellungstemperatur

Einen ersten Vergleich des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der verschiedenen Probenserien liefert die Betrachtung als Funktion der Tempertemperatur. In Abbildung 4.7 ist I_D/I_G als Funktion der Tempertemperatur für die Serien hergestellt aus den Pechen LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250, aus den Harzen PF-R und PF-N, aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL und aus Stärke dargestellt. Es wurde die Anregungswellenlänge 633 nm verwendet. Die Spektren des thermisch behandelten pyrolytischen Kohlenstoffs und der Stärke sind im Anhang in den Abbildungen 11 und 12 zu finden.

In Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass sich alle Probenserien bis zu einer Tempertemperatur von ca. 1500 °C ähnlich verhalten. Bei Temperaturen bis zu 800 °C sind nur Raman-Spektren der pechbasierten Proben messbar. Die aus Stärke und pyrolytischem Kohlenstoff ReL hergestellten Proben waren in diesem Temperaturbereich nicht verfügbar gewesen. Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G verändert sich in diesem Temperaturbereich kaum. Zwischen 800 °C und 1500 °C steigt der Wert von I_D/I_G für alle Probenserien von ungefähr 0,8 auf ca. 1,2 an. Es scheint allen Vorläufermaterialien gemein zu sein, dass sich in diesem

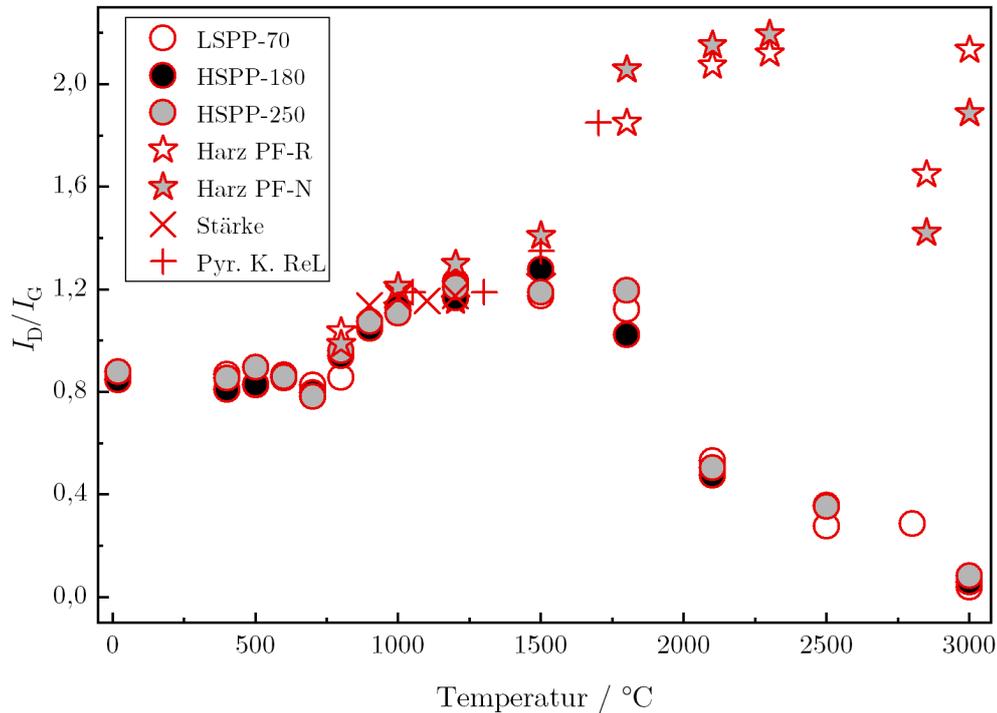


Abbildung 4.7: Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion der Temperatur ist für die Probenserien hergestellt aus den Pechen LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250, aus den Harzen PF-R und PF-N, aus Stärke und aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL dargestellt. Es wurde eine Anregungswellenlänge von 633 nm verwendet.

Temperaturbereich aus den ungeordneten Strukturen zunehmend Segmente aus Sechsringen formen. Das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande I_D/I_G ist hier proportional zur Anzahl der Sechsringe und damit ein Maß für Ordnung [51]. Bei Temperaturen über 1500 °C unterscheiden sich die pechbasierten Proben stark von den auf Harz basierenden Proben und denen aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Proben. Die Werte von I_D/I_G nehmen im Fall der pechbasierten Proben bis auf null bei 3000 °C ab, was auf eine stetige Abnahme der Defektanzahl hindeutet. Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G ist in diesem Bereich ein Maß für Unordnung bzw. für die Defektkonzentration [51, 63]. In den aus Harz und den aus pyrolytischem Kohlenstoff ReL hergestellten Proben ist die Defektanzahl stark erhöht. Dies ist zu erkennen an dem Wert von I_D/I_G , welcher bei der Probe mit einer Herstellungstemperatur von 2300 °C ca. 2,2 beträgt. Hin zu einer Temperatur von 2850 °C sinkt I_D/I_G . Bei 3000 °C steigt das Intensitätsverhältnis jedoch wieder an. Hier scheinen Umformungsprozesse stattzufinden, die in den Pech-Proben ausbleiben. Die Entwicklung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G teilt die Probenserien also in Kohlenstoffe ein, deren Defektanzahl mit zunehmender Herstellungstemperatur sinkt, und in Kohlenstoffe, die auch bei hohen Herstellungstemperaturen bis 3000 °C eine hohe Defektkonzentration aufweisen. Dieses Verhalten bildet aber nicht dieselbe Einteilung in nicht-graphitisierbare und graphitisierbare Kohlenstoffe wie die Kristallitgröße L_a als Funktion der Herstellungstemperatur in Abbildung 4.2 ab. Die Probe her-

gestellt aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL, welche bei 1700 °C thermisch behandelt wurde, zeigt in der L_a -Tempertemperatur-Abhängigkeit ein ähnliches Verhalten wie die graphitisierbaren pechbasierten Proben. In Abbildung 4.7 ist aber zu beobachten, dass sich diese Probe aus pyrolytischem Kohlenstoff bei den nicht-graphitisierbaren harzbasierten Proben einordnet. Den Werten von I_D/I_G nach zu urteilen, würden die pyrolytischen Kohlenstoffe zu den nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen gehören. Ob ein Kohlenstoffmaterial graphitisierbar ist, hängt also vermutlich nicht notwendigerweise mit der Defektkonzentration zusammen. Um diese Frage abschließend zu klären, müssten noch weitere Proben hergestellt aus pyrolytischem Kohlenstoff, die bei höheren Temperaturen als 1700 °C hergestellt werden, analysiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit standen solche Proben jedoch nicht zur Verfügung.

4.3.2 Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande als Funktion der Kristallitgröße und der Anregungswellenlänge

Wie bereits anhand der Raman-Spektren in Abbildung 4.3 für ausgewählte Kristallitgrößen L_a beschrieben wurde, variiert die Intensität der defektinduzierten D-Bande und damit das Intensitätsverhältnis I_D/I_G je nach Vorläuferverbindung des Kohlenstoffmaterials bei gleichen L_a -Werten. Im Folgenden wird das Verhalten von I_D/I_G der nicht-graphitisierbaren und graphitisierbaren Kohlenstoffe in Abhängigkeit von L_a weiter analysiert.

In Abbildung 4.8 ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion von L_a , bestimmt für die mit den Anregungswellenlängen 325 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm aufgenommenen Raman-Spektren der aus dem Pech LSP-70 hergestellten Proben, dargestellt. Die Spektren dieser Probenserie dienen als Beispiel für alle pechbasierten Proben. Zum Vergleich werden Spektren der auf dem Harz PF-R basierenden Proben am Ende des Kapitels 4.3.2 gezeigt. Diese Serie von Spektren wird dort repräsentativ für die beiden aus Harz, aus Stärke sowie die aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Probenserien diskutiert.

Unabhängig von der Anregungswellenlänge ist in Abbildung 4.8 zunächst ein Ansteigen der Werte des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G mit zunehmender Kristallitgröße für alle Laserwellenlängen zu beobachten. Zwischen 2 nm und 4 nm erreicht I_D/I_G ein Maximum und fällt dann mit steigender Kristallitgröße L_a bis auf null für alle Wellenlängen ab.

Der Anstieg im Bereich kleiner Kristallite unter 4 nm ist durch die vermehrte Bildung von Sechsringen aus Kohlenstoffatomen zu erklären. Nur vernetzte Sechsringe können zum Raman-Streuprozess der D-Bande beitragen. Je mehr Sechsringe also entstanden sind, desto mehr D-Band-artige Streuprozesse können stattfinden. Folglich steigt die Intensität der D-Bande I_D an [45–47, 51]. Die Kohlenstoffsegmente in den pechbasierten Proben in diesem L_a -Bereich setzen sich aus verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) der Vorläuferverbindungen zusammen und besitzen eine amorphe Struktur. Diese Zuordnung

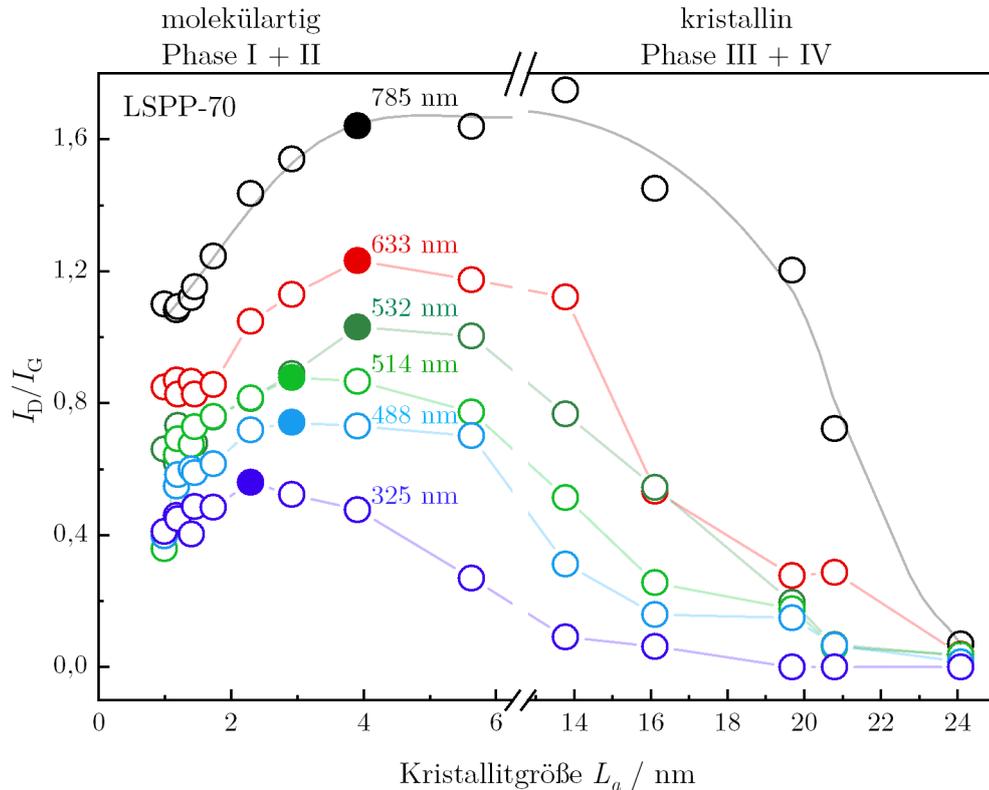


Abbildung 4.8: Das Verhalten des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der auf dem Pech LSPP-70 basierenden Probenreihe in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a teilt die Kohlenstoff-Proben in zwei Bereiche, eine molekulartige und eine kristalline Phase, ein. Diese Beobachtung kann unter Verwendung von Anregungswellenlängen im ultravioletten bis hin zum nahinfraroten Bereich (325 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm) festgestellt werden.

stimmt auch mit den Arbeiten von Ferrari und Robertson überein [51]. Auch die Ergebnisse aus Kapitel 4.2 rechtfertigen eine Zuordnung der Proben dieses Kristallitgrößenbereichs zu amorphem Kohlenstoff und dem Übergangsbereich (Phase I und II).

Die Substrukturen in Phase I und II sind überwiegend molekulartig. Moleküle beinhalten keine Defekte wie sie sich in ausgedehnten periodischen Strukturen als Störungen der Gitterstruktur definieren lassen, denn ein Molekül besitzt kein Gitter mit Translationssymmetrie. Vielmehr unterscheiden sich die Spektren verschiedener Moleküle intrinsisch. Zu dem breiten Signal der Proben tragen überwiegend Schwingungen verschiedener sp^2 -hybridisierter Moleküle, aber auch von sp^3 - und wahrscheinlich auch sp^1 -hybridisierten molekulartigen Strukturen, bei. Auch Ferrari und Robertson sowie z. B. Castiglioni *et al.* ordnen diese Banden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu [51, 79]. Das Signal resultiert aus einer Überlagerung von Atmungsmoden mit verschiedenen Frequenzen, die etwa im gleichen Frequenzbereich liegen wie die D-Mode von ausgedehntem, kristallinem Graphen. Beispiele sind die Atmungsmoden

in Coronen, Hexabenzocoronen und ähnlichen großen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Solche Moleküle zeigen auch Schwingungen mit E_{2g} -Symmetrie im Bereich der G-Bande [47, 79, 158, 219, 220]. Die Raman-Banden in den Proben mit $L_a < 4$ nm besitzen folglich nicht denselben Ursprung wie beispielsweise die „richtige“ D- und G-Bande der Proben mit großen Kristallitgrößen wie in graphitischem Kohlenstoff mit $L_a \geq 20$ nm. Durch die thermische Behandlung werden Bindungen gebrochen und die Kohlenstoffeinheiten fügen sich neu zusammen. Diese neuen Einheiten besitzen wiederum andere Schwingungsmuster und -frequenzen. Die Überlagerung solcher Raman-Banden führt zu den beobachteten breiten Raman-Banden in Phase I und II. Die Raman-Moden der molekularen Strukturen liegen zwar im Bereich der defektinduzierten D- und G-Bande, jedoch gilt diese Bezeichnung streng genommen nur für ausgedehnte hexagonal angeordnete Strukturen wie Graphen oder Graphit (siehe Abschnitt 2.3.1.1). Daher ist die Bezeichnung der Banden als D- und G-Bande in diesem Bereich eigentlich nicht korrekt. Der Einfachheit halber wird diese Bezeichnung dennoch (wie auch in der Literatur) beibehalten.

Zu großen Kristallitgrößen hin, im Bereich von nicht-graphitischem und graphitischem Kohlenstoff (Phase III und IV), nimmt I_D/I_G für alle Laserwellenlängen ab und geht gegen null. Dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G in Abbildung 4.8 nach beginnt der kristalline Bereich aus Phase III und IV etwa bei Kristallitgrößen $L_a > 6$ nm. Die Strukturen bestehen in diesem Kristallitgrößenbereich weitgehend aus größeren Verbänden zusammenhängender Sechsringe, also gestörten graphenartigen Einheiten. Hier lassen sich dann die defektinduzierte D- und die volumenartige G-Bande als solche benennen. Das Intensitätsverhältnis bzw. die Intensität der D-Bande wird kleiner, da mit steigender Herstellungstemperatur im Material Defekte ausgeheilt werden. Hier ist I_D/I_G also ein Maß für die Defektanzahl [5, 45, 51, 166]. Defekte können sich in der Fläche und am Rand der Graphenschichten befinden. Der Rand selbst stellt dann die Störung der periodischen Struktur des Gitters dar und ist der Defekt. Mit steigender Kristallitgröße befinden sich die Defekte zunehmend nur am Rand und korrelieren direkt mit L_a wie in Kapitel 2.3.1.2 beschrieben wurde [166]. Die Korrelation von WAXS, Weitwinkel-Neutronenstreuung (WANS) und der Ermittlung der Paarverteilungsfunktion (engl. pair distribution function, PDF) in der Arbeit von Pfaff *et al.* unterstützt dies. Laut diesen Ergebnissen bestehen die Graphenschichten in nicht-graphitischem Kohlenstoff aus einem geschlossenen Verband aromatischer Sechsringe, welcher von einem ungeordneten Rand umschlossen ist [221].

Die Anregungswellenlänge λ_L wirkt sich in zweierlei Weise auf I_D/I_G aus. Zum einen verschiebt sich der maximale Wert des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G in der amorphen Phase mit steigender Anregungswellenlänge zu größeren Kristallitgrößen L_a (ausgefüllte Symbole in Abbildung 4.8). Zum anderen ist I_D/I_G in allen Proben der Temperserie umso niedriger, je kürzer die Anregungswellenlänge ist. Eine Abhängigkeit von I_D/I_G von der Anregungsenergie wurde auch von Pócsik *et al.*, Cançado *et al.*, Matthews *et al.* und Ferrari und Robertson beobachtet [49, 169, 176, 222].

Grund für die Verschiebung des Maximums von I_D/I_G der amorphen Kohlenstoff-Proben sind Resonanzeffekte zwischen der HOMO-LUMO-Energielücke (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO und lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) der aromatischen Kohlenstoffsegmente und der Energie der Laserphotonen. Da große aromatische Moleküle kleine optische Lücken aufweisen, führen hier große Anregungswellenlängen zu Resonanzeffekten [222]. Werden die molekularen Einheiten kleiner, ist die HOMO-LUMO-Lücke größer und die Resonanzbedingung erst bei kleineren Wellenlängen erfüllt.

Die HOMO-LUMO-Lücke verschiedener aromatischer Moleküle wurde der Arbeit von S. Müller und K. Müllen entnommen und ist in Abbildung 4.9 als Funktion der lateralen Ausdehnung (untere x -Achse) sowie der Anzahl der Sechsringe (obere x -Achse) der Kohlenstoffsegmente dargestellt [223].

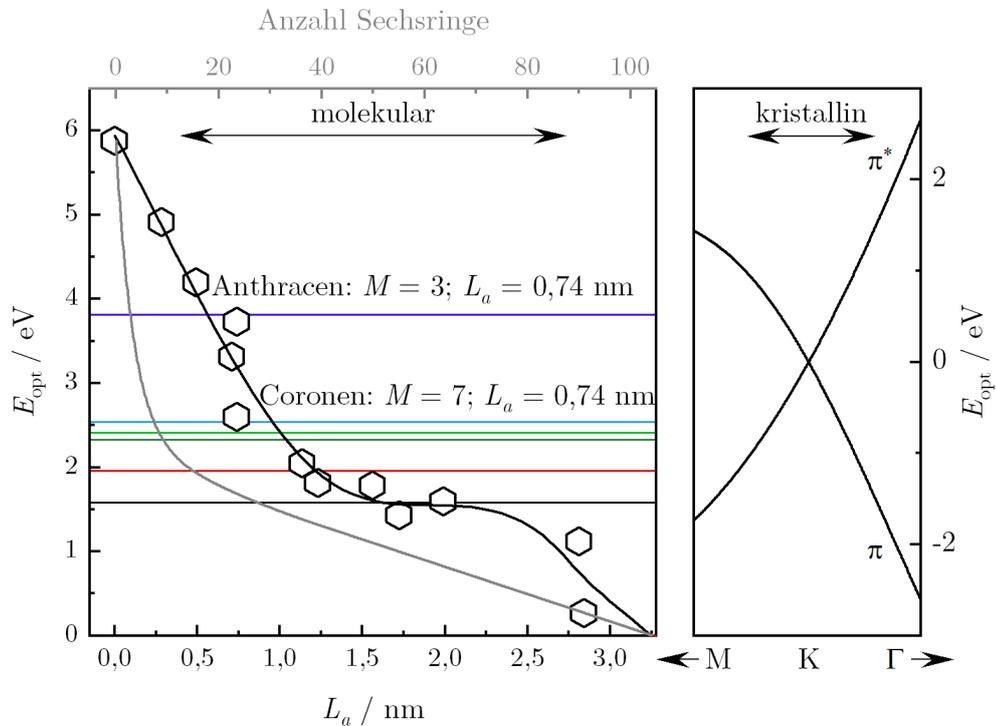


Abbildung 4.9: Die Lücke zwischen dem HOMO- und LUMO-Zustand verschiedener aromatischer Moleküle variiert mit der Anzahl der Sechsringe (graue Linie und obere x -Achse) und der lateralen Ausdehnung L_a (schwarze Linie sowie Symbole und untere x -Achse) [223]. Sind die Strukturen kristallin mit $L_a = 3,75$ nm, ist die elektronische Struktur durch das π - und π^* -Band im Impulsraum beschreibbar.

Bei $L_a \approx 3,75$ nm ist die optische Lücke geschlossen, so dass die Strukturen im Bereich $L_a > 4$ nm von diesem Standpunkt aus als graphenartig betrachtet werden können, weil sich wie auch bei Graphen die energetische Lücke zwischen HOMO und LUMO schließt. In der Bandstruktur von Graphen kreuzen sich, wie im rechten Teil in Abbildung 4.9 gezeigt ist, π - und π^* -Band am K-Symmetriepunkt im Impulsraum. Das Verhalten des wellenlängenabhängigen Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von kristallinen Kohlenstoff-Proben ist bereits un-

tersucht. Aufgrund der elektronischen und phononischen Struktur ist bei Kristallitgrößen $L_a > 4$ nm bis 6 nm ein von der Anregungswellenlänge abhängiges Verhalten zu beobachten. Erste Erklärungsansätze für das laserwellenlängenabhängige Verhalten der D-Bande veröffentlichten 1998 Pócsik *et al.* [169]. Deren Ansatz basierte allerdings noch auf nur wenigen physikalischen Erkenntnissen. Thomsen und Reich hingegen beschrieben das Verhalten im Jahr 2000 und in den folgenden Jahren theoretisch. Dazu berechneten sie unter Berücksichtigung der Matrixelemente die Intensität des doppelresonanten Prozesses mit einer elastischen Streuung durch einen Defekt und einer inelastischen Streuung durch ein Phonon des K-Punktes [161, 224]. Der Streuquerschnitt der D-Bande ist umso höher, je länger die Anregungswellenlänge ist [225]. Messungen des Streuquerschnittes ausgewählter Proben befinden sich in Abbildung 13 im Anhang. Die Defektanzahl nimmt mit steigender Kristallitgröße L_a ab und das Intensitätsverhältnis I_D/I_G wird, wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, für alle Anregungswellenlängen λ_L kleiner. Bei $L_a = 24$ nm ist die Anzahl der Defekte so klein, dass I_D/I_G für alle Anregungswellenlängen λ_L faktisch null ist. Die pechbasierte Probe ist also hochgeordnet und graphitisch. Auch Ferrari und Robertson beschreiben solch ein Verhalten [222].

In amorphem Kohlenstoff sind die auftretenden Resonanzeffekte jedoch komplex und schwierig zu interpretieren. Die enthaltenen Moleküle zeigen Atmungsschwingungen, die durch einen resonanten Raman-Streuprozess zu einem Signal im Bereich der D-Bande führen [47, 79, 158, 219, 220]. Je nach verwendeter Anregungswellenlänge und Molekülgröße werden also die Raman-Signale unterschiedlicher polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe verstärkt. Beispielsweise zeigt Coronen für den in Abbildung 4.10 dargestellten experimentell ermittelten effektiven Streuquerschnitt der A_{1g} -Mode bei ca. 1350 cm^{-1} und der E_{2g} -Mode bei ca. 1620 cm^{-1} ein Maximum bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Die Vorgehensweise der Berechnung des Streuquerschnittes ist im Anhang beschrieben. In den Raman-Spektren, welche mit $\lambda_L = 488$ nm, 514 nm und 633 nm aufgenommen wurden, konnte keine Intensität der A_{1g} - und E_{2g} -Mode bestimmt werden, da der Untergrund hervorgerufen durch Photolumineszenz zu groß war. Aufgrund der lateralen Ausdehnung des Coronen-Moleküls von ca. 0,74 nm müsste das Maximum nach Abbildung 4.9 jedoch bei ca. 488 nm liegen, wie die schwarze Linie in Abbildung 4.10 andeutet. Der Streuquerschnitt der A_{1g} -Mode und der E_{2g} -Mode verhalten sich ähnlich, da die optische Lücke (HOMO-LUMO-Lücke) in einem Molekül im Gegensatz zum Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband im Impulsraum in Kristallen keine Richtungsabhängigkeit zeigt. Die Änderung der Polarisierbarkeit von Atmungsschwingungen ist jedoch größer als die der E_{2g} -Mode und somit ist auch ihr Raman-Streuquerschnitt höher [51, 222]. Auch die Berechnungen des effektiven Streuquerschnittes von Coronen in Abbildung 4.10 zeigen dies.

Wie in Abbildung 4.8 zu sehen ist, liegt das Maximum von I_D/I_G für 488 nm und 514 nm bei einer Kristallitgröße $L_a \approx 2,9$ nm. Molekulare Einheiten dieser Größe zeigen jedoch keine Resonanzeffekte zwischen der optischen Lücke und dem einstrahlenden Laserlicht (siehe Abbildung 4.9). Wahrscheinlich trägt jedoch der Anteil von Molekülen wie Coronen, deren optische Lücke zu Reso-

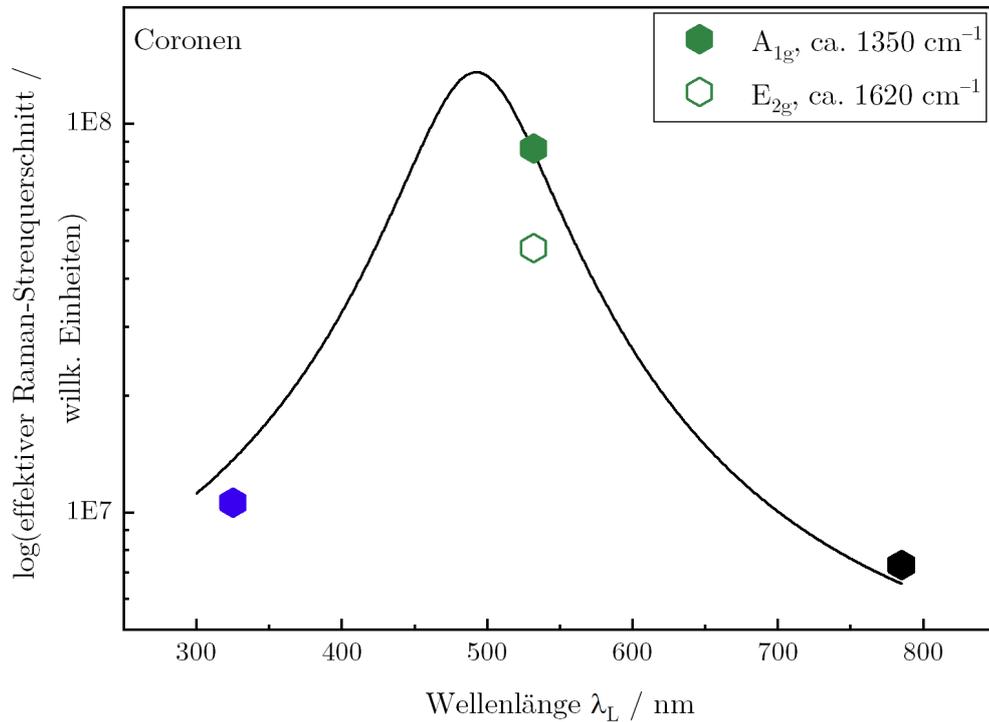


Abbildung 4.10: Der effektive Streuquerschnitt der A_{1g} -Mode bei ca. 1350 cm^{-1} und der E_{2g} -Mode bei ca. 1620 cm^{-1} von Coronen als Funktion der Anregungswellenlänge ist bei ca. 488 nm maximal. Aufgrund eines starken Lumineszenzhintergrundes konnten dem Raman-Spektrum bei dieser Anregungswellenlänge jedoch keine Daten entnommen werden. Experimentell ermittelte Werte sind durch die hexagonalen Symbole dargestellt, die schwarze Linie kennzeichnet den wahrscheinlichen Verlauf im kompletten Wellenlängenbereich.

nanzien mit den Laserwellenlängen in diesem Bereich führt, maßgeblich zur Intensität der Raman-Banden bei. In Abbildung 4.11 ist die Gammaverteilung der Sehnenlänge l der Kohlenstoffsegmente aus dem Anpassungsmodell der WAXS-Diffraktogramme für die pechbasierte Probe LSPP-70, welche bei 1000 °C thermisch behandelt wurde und eine Kristallitgröße von $L_a = 2,9$ nm hat, als Funktion von l aufgetragen. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde, wird die Kristallitgröße L_a aus den Parametern der Gammaverteilung von l ermittelt.

Die schwarze senkrechte Linie markiert eine Sehnenlänge von 0,74 nm wie in Coronen. Demnach würde der Anteil von Coronen in der Probe mit $L_a = 2,9$ nm bei ca. 45 % liegen. Allerdings hat auch Anthracen eine Sehnenlänge von etwa 0,74 nm, die optische Lücke ist mit ca. 3,7 eV jedoch größer als die von Coronen. Eine Abschätzung des Anteils von Coronen ist also nicht trivial. In einem Flächenanteil $g(l) \cdot l^2$ der Probe koexistieren verschiedene molekulare Spezies mit gleicher Sehnenlänge l wie das oben genannte Coronen und Anthracen. Der Anteil der einzelnen Spezies mit gleichem l ist aber unbekannt und die Verteilung $g(l)$ eines bestimmten Wertes für l stellt nur die Summe aller Spezies mit gleichem l dar. Je nach Symmetrie der Raman-Moden und der

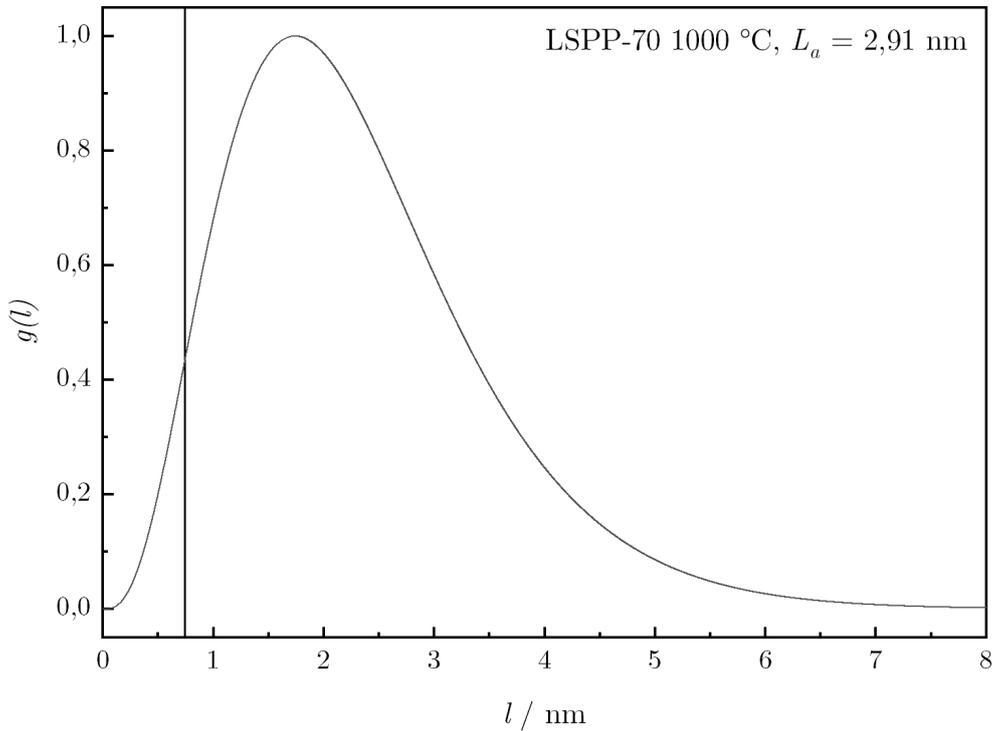


Abbildung 4.11: Die Verteilung von Sehnenslängen l der Kohlenstoffsegmente in der pechbasierten Probe LSP-70, welche bei 1000 °C thermisch behandelt wurde, wird in dem Anpassungsmodell der Röntgendiffraktogramme durch eine Gammafunktion beschrieben. Die senkrechte schwarze Linie markiert die Sehnenslänge $l = 0,74$ nm von Coronen, aber auch Anthracen.

verwendeten Anregungswellenlänge, welche zu Resonanzeffekten mit der optischen Lücke der verschiedenen Moleküle führt, ist auch der Streuquerschnitt $SQ(\lambda_L, \text{Spezies mit } l, \text{Mode})$ der Raman-Banden der Moleküle unterschiedlich. Wäre jeder Sehnenslänge l genau eine Spezies zuzuordnen, würde sich die Gesamtintensität einer Bande in den Raman-Spektren der Kohlenstoff-Proben, beispielsweise der D- oder G-artigen Mode, aus den Beiträgen aller Spezies ergeben:

$$I_{\text{Mode, ges}}(l, \lambda_L) = \frac{\int_0^\infty dl g(l) \cdot l^2 \cdot SQ(\lambda_L, \text{Spezies mit } l, \text{Mode}) \cdot I_0}{\int_0^\infty dl g(l) \cdot l^2} \quad (4.1)$$

mit der Intensität der einfallenden Strahlung I_0 .

Diese Annahme kann aus oben genannten Gründen jedoch nicht getroffen werden und eine genaue Interpretation des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der aus molekulartigen Strukturen bestehenden amorphen Kohlenstoff-Proben mit Kristallitgrößen unterhalb etwa 6 nm, ist kaum möglich. Die obigen Erläuterungen und die Aussagen von Ferrari und Robertson liefern lediglich einen Erklärungsversuch für das Verhalten im Bereich amorpher Strukturen. Ferrari und Robertson sehen eine Kombination von Resonanzeffekten und der Anzahl

der Sechsringe als Grund für das wellenlängenabhängige Verhalten von I_D/I_G [51]. Im Folgenden werden die Auswirkungen verschiedener Anregungswellenlängen auf das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion von L_a auf Basis des Erklärungsversuchs von Ferrari und Robertson mit Hilfe von Abbildung 4.12 erläutert.

Der allgemeine Anstieg des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G hängt mit der Anzahl der Sechsringe M zusammen. Abbildung 4.12 verdeutlicht, welchen Einfluss die Anzahl der Sechsringe M in Kombination mit der Resonanz zwischen den HOMO-LUMO-Lücken der verschiedenen großen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Wellenlänge des einstrahlenden Laserlichts auf die Größe des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G haben. Im Folgenden werden die in Abbildung 4.12 mit **A**, **B** und **C** bezeichneten Bereiche erläutert.

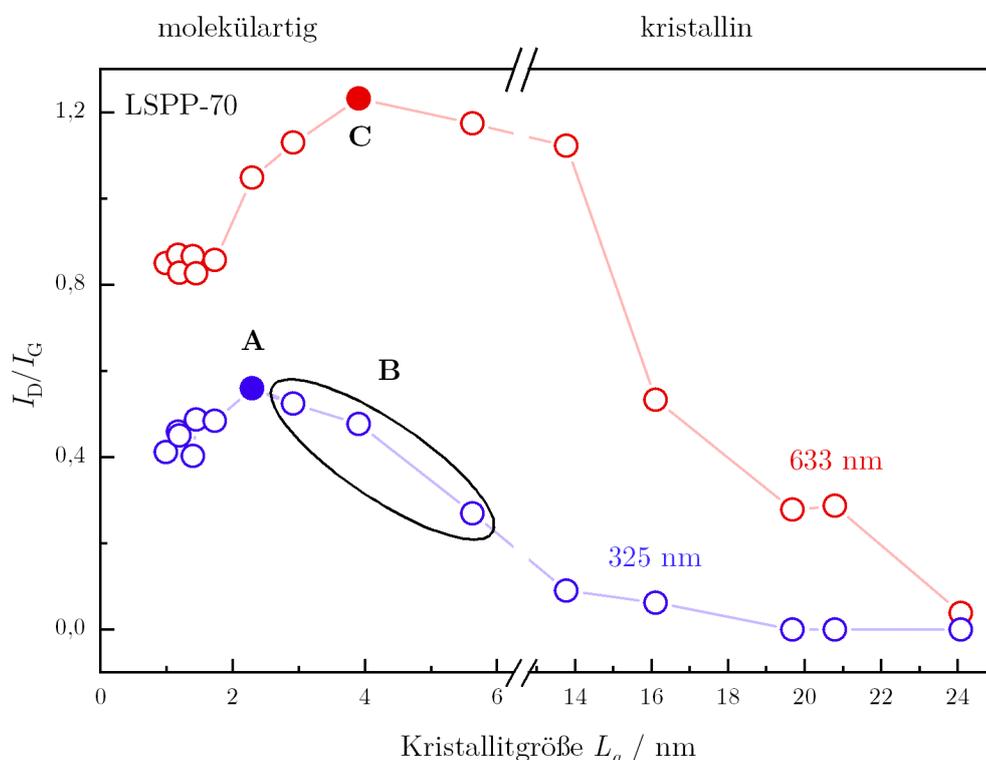


Abbildung 4.12: Aufgrund der Anzahl der Sechsringe M und den Resonanzeffekten zwischen den HOMO-LUMO-Lücken der aromatischen Moleküle und dem eingestrahlten Laserlicht ist I_D/I_G verschieden groß für unterschiedliche Laserwellenlängen.

A: Generell steigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G mit der Anzahl der sich während der Temperaturbehandlung formenden Sechsringe an, da der Streuprozess der D-Bande Sechsringe erfordert [45–47, 51, 172, 173]. Im Fall der 325 nm-Anregungswellenlänge ist die Resonanzbedingung für kleine Kohlenstoffeinheiten mit einer geringen Anzahl an Sechsringen erfüllt. Dies ist der Fall bei der Probe mit $L_a = 2,3$ nm. Doch die geringe Anzahl der Sechsringe kompen-

siert die Verstärkung von I_D/I_G durch Resonanzeffekte und I_D/I_G ist insgesamt klein.

B: Bei Kohlenstoff-Proben, die eine größere Kristallitgröße L_a als die Proben mit maximalem I_D/I_G haben, ist folgende Erklärung für die Abhängigkeit von I_D/I_G von der Anregungswellenlänge denkbar: Die Anzahl der Sechsringe steigt zwar an, aber der Anteil der Moleküle, für welche die Resonanzbedingung bei der Anregungswellenlänge 325 nm erfüllt ist, nimmt mit steigendem L_a ab. Somit wird insgesamt auch I_D/I_G kleiner.

Bei Verwendung größerer Anregungswellenlängen gilt derselbe Trend. Doch hier erfüllen erst Segmente mit größeren Ausdehnungen die Resonanzbedingung. Die zu höheren Kristallitgrößen verschobene Resonanz kombiniert mit der größeren Anzahl an Sechsringen ergibt insgesamt ein größeres Intensitätsverhältnis I_D/I_G .

C: Die Probe mit $L_a = 4$ nm befindet sich im Grenzbereich zwischen dem molekulartigen und kristallinen Bereich. Mit der Anregungswellenlänge 633 nm ist der Wert für I_D/I_G bei 4 nm maximal. Die HOMO-LUMO-Lücke ist in Strukturen dieser Größe geschlossen, wie Abbildung 4.9 entnommen werden kann, und die elektronische und phononische Struktur lässt sich im Impulsraum beschreiben. Somit müsste das Intensitätsverhältnis I_D/I_G eigentlich bereits kleiner werden, da I_D/I_G in kristallinen Kohlenstoff-Proben ein Maß für die Anzahl der Defekte ist und diese während des Herstellungsprozesses ausgeheilt werden [51]. Der Anteil von aromatischen Molekülen, deren optische Energielücke zu Resonanzeffekten mit der 633 nm-Anregungswellenlänge führt, ist aber scheinbar noch ausreichend, um das Raman-Signal zu beeinflussen [222]. Somit ist auch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G größer als bei kürzeren Anregungswellenlängen. Es ist auch denkbar, dass die Bildung neuer Sechsringe gerade in der Probe mit $L_a = 4$ nm abgeschlossen und maximal ist. Je mehr Sechsringe in der Struktur amorpher Kohlenstoffe entstehen, desto höher ist I_D/I_G . Die Kombination aus dem Resonanzeffekt und der Anzahl der Sechsringe führt zu dem hohen Wert für I_D/I_G bei der Probe mit $L_a = 4$ nm. Proben in der Übergangphase mit $L_a > 4$ nm zeigen zunächst ein langsames Sinken des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G und im kristallinen Bereich $L_a > 6$ nm einen steilen Abfall bis auf null. Hier ist I_D/I_G abhängig von der Anzahl der Defekte und somit nimmt I_D/I_G ab.

Diese Anmerkungen stellen einen Erklärungsansatz dar. Jedoch bedarf es in Zukunft weiterer Aufklärungsarbeit. Die Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von der Anregungswellenlänge scheint für amorphe Kohlenstoffe wenig erforscht. Grund dafür ist wie oben beschrieben die Komplexität aufgrund der Verteilung der verschiedenen molekularen Spezies.

Das dispersive Verhalten des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G ist laut Ferrari und Robertson am stärksten für mikro- und nanokristallinen Graphit. Das Maximum würde demnach mit zunehmender Amorphie den Übergang von Graphit über nanokristallinen Graphit zu amorphem Kohlenstoff widerspiegeln. Die Dispersion ist in dem Bereich zwischen nanokristallinem Graphit und amorphem

Kohlenstoff proportional zur Ordnung im Material [222]. In Abbildung 4.13 ist die Dispersion $\frac{dI_D/I_G}{d\lambda_L}$ in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a für die aus dem Pech LSPP-70 hergestellte Probenserie dargestellt. Das Maximum der Dispersion befindet sich bei $L_a = 14$ nm (hergestellt bei 1800 °C). Die bisherigen Ergebnisse zeigten, dass sich solche pechbasierten Proben mit Kristallitgrößen $L_a \geq 14$ nm den nicht-graphitischen Kohlenstoffen zuordnen lassen. Angenommen, die Definition des nicht-graphitischen Kohlenstoffs entspricht solchen Strukturen, die Ferrari und Robertson mit mikro- und nanokristallinem Graphit bezeichnen, dann ist $\frac{dI_D/I_G}{d\lambda_L}$ ein weiteres Indiz für den Übergang des molekularen Bereichs zum kristallinen Strukturbereich.

Jedoch ist an dieser Stelle Vorsicht bei der Interpretation der hier vorgestellten Daten geboten, da sich die Arbeit von Ferrari und Robertson überwiegend auf Kohlenstofffilme, die mit unterschiedlichen Methoden hergestellt wurden, bezieht. Die hier analysierten Kohlenstoff-Proben wurden jedoch aus definierten Vorläuferverbindungen durch Temperaturbehandlung hergestellt und sind pulverförmig.

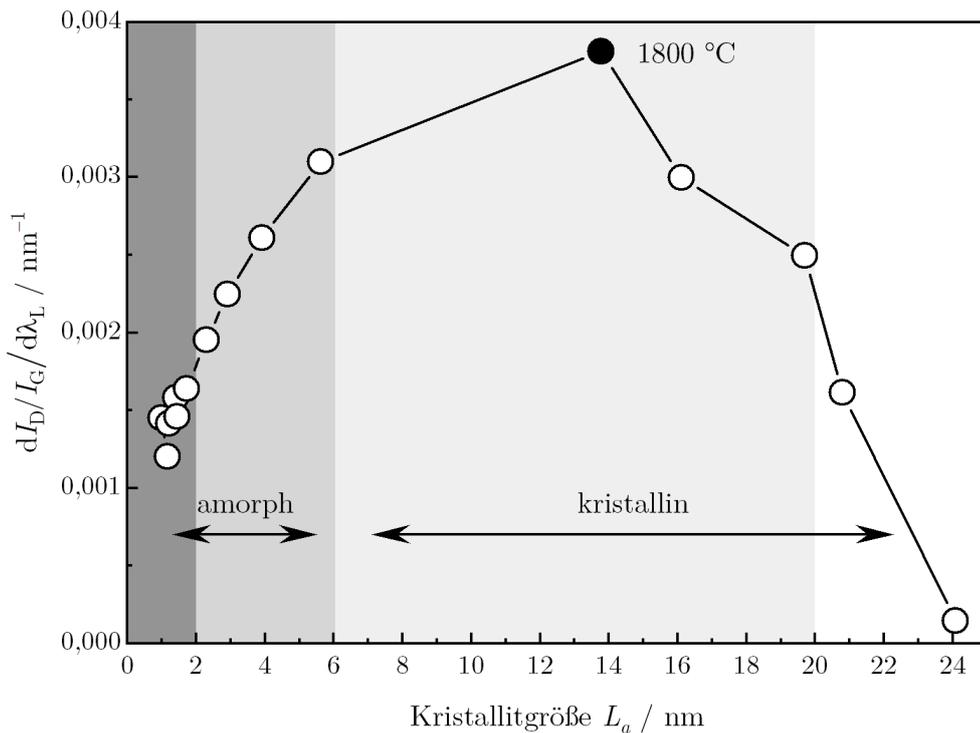


Abbildung 4.13: Die Änderung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G mit der Anregungswellenlänge $\frac{dI_D/I_G}{d\lambda_L}$ ist je nach Kristallitgröße L_a verschieden und hat ein Maximum bei ca. 14 nm. Die grauen und weißen Bereiche markieren die amorphen Strukturbereiche, Phase I und II, und die kristallin strukturierten Phasen III und IV.

Abbildung 4.14 zeigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a für die Probenserie hergestellt aus dem Harz PF-R. Wie auch bei den pechbasierten Proben hängt das Intensitätsverhältnis von der verwendeten

Anregungswellenlänge ab und nimmt mit steigender Wellenlänge zu. Auch hier ist zunächst ein Anstieg von I_D/I_G hin zu größerem L_a und nach Erreichen eines Maximums wiederum ein Abfall zu beobachten. Jedoch zeigen sich einige Unterschiede im Vergleich zu den pechbasierten Proben in den Details. Für alle Wellenlängen wird I_D/I_G bei ca. 3 nm sehr flach bzw. es bildet sich bei kleinen Wellenlängen ein lokales Minimum aus. Danach steigt I_D/I_G nochmals an und erreicht wie auch bei den aus Pech hergestellten Proben ein Maximum zwischen 4 nm und 6 nm, welches mit steigender Laserwellenlänge zu größeren Kristallitgrößen verschiebt. Eine mögliche Erklärung für die zwei Maxima könnten unterschiedliche Wachstumsprozesse bei unterschiedlichen Herstellungstemperaturen sein.

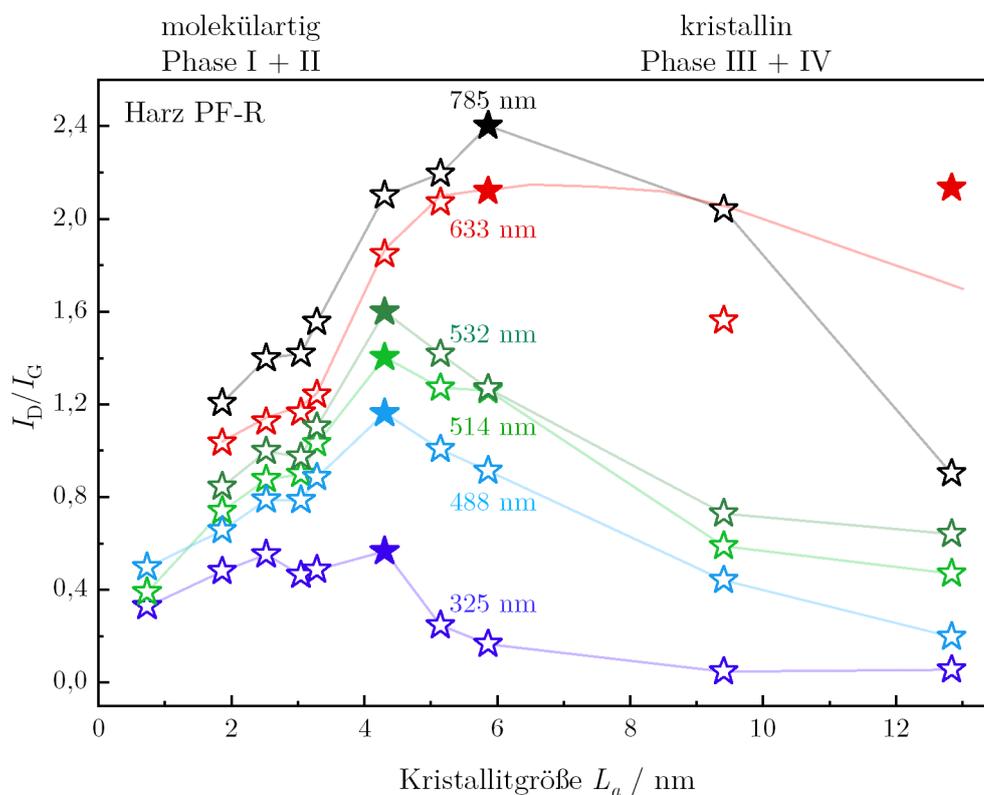


Abbildung 4.14: Das Verhalten des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der aus dem Harz PF-R hergestellten Probenserie in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a teilt die Kohlenstoff-Proben in einen amorphen und einen kristallinen Bereich ein. Diese Beobachtung kann unter Verwendung von Anregungswellenlängen im ultravioletten bis hin zum nahinfraroten Bereich (325 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm) gemacht werden.

Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G in dem Größenbereich bis zu 3 nm ist verursacht durch die Bildung von Kohlenstoff-Sechsringen aufgrund der Abspaltung von Wasserstoff und Sauerstoff von den Resoleinheiten bei diesen Temperaturen. Dies bestätigen die Elementaranalyse-Ergebnisse in der Arbeit von Badaczewski *et al.* [196]. Erreicht die Kristallitgröße 3 nm, scheint die Bildung von Kohlenstoff-Sechsringen vorerst stark verlangsamt zu sein, da I_D/I_G

nicht weiter ansteigt. Vermutlich bilden sich hier zunächst aus den bisher geformten Sechsringen kleinere Einheiten, deren laterale Ausdehnung nur langsam wächst.

Ein Anhaltspunkt für eine relativ kleine Varianz in der Größe der Kohlenstoffeinheiten ist die Position der D-Bande, welche bei diesen harzbasierten Proben typische Werte für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit der Punktgruppe D_{2h} von dieser Größe annimmt [46, 47, 79, 220, 226]. Für die Bildung solcher polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe würde ebenfalls die abnehmende Ausprägung des Minimums von I_D/I_G bei $L_a = 3$ nm mit steigender Anregungswellenlänge sprechen. Die optische Lücke zwischen dem HOMO- und LUMO-Zustand dieser Moleküle liegt im Bereich von 1,96 eV und 1,58 eV, also $\lambda_L = 633$ nm und 785 nm [223]. Somit befinden sich bei diesen zwei Wellenlängen die optischen Lücken der Moleküle mit einer Größe von ca. 3 nm und die Anregungsenergie in Resonanz, so dass das Signal der D-Bande stärker ist als bei kürzeren Anregungswellenlängen (größeres I_D/I_G). Auf die Position der D-Bande soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden, da sie später detailliert diskutiert wird und dem Positionsverhalten ein anderer Effekt zugrunde liegt.

Im weiteren Verlauf des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G mit L_a ist ein zweiter Anstieg mit maximalem Wert zwischen 4 nm und 6 nm zu beobachten. Die Zunahme lässt darauf schließen, dass die Ordnung des amorphen Materials durch Bildung von weiteren Sechsringen nochmals zunimmt. Die hexagonalen Einheiten schließen sich zu größeren Segmenten zusammen. Die Unordnung scheint während dessen, wie der Verlauf der Halbwertsbreite der G-Bande erahnen lässt, kleiner zu werden. Die Verschiebung des Maximums der I_D/I_G -Kurve vs. L_a in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge ist auch bei den harzbasierten Proben zu beobachten (ausgefüllte Sterne in Abbildung 4.14). Je nach Anregungswellenlänge liegt es bei Kristallitgrößen zwischen 4 nm und 6 nm und nicht wie im Fall der auf Pech basierenden Proben zwischen 2 nm und 4 nm. Generell erreicht das Intensitätsverhältnis I_D/I_G für die aus Harz präparierten Proben höhere Werte als für die pechbasierten Proben. Dies lässt auf eine größere Anzahl an Defekten in den harzbasierten als in den pechbasierten Proben schließen.

Für Kristallite größer als 4 nm bis 6 nm nimmt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G ab, da sich die Anzahl der Defekte während der Karbonisierung verringert. Im Gegensatz zu den aus Pech hergestellten Proben erreicht der Wert jedoch für keine der Anregungswellenlängen außer 325 nm einen Wert von null. In den harzbasierten Proben sind also noch wesentlich mehr Defekte enthalten als in den pechbasierten Proben. Für 325 nm geht I_D/I_G nur gegen null, da hier der Streuquerschnitt wesentlich geringer ist als im sichtbaren Bereich.

4.3.3 Unterschiede des Intensitätsverhältnisses der D- und G-Bande verschiedener Probenreihen

Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G hängt von der Kristallitgröße L_a ab, jedoch zeigt sich kein einheitliches Verhalten für die verschiedenen Probenreihen. In Abbildung 4.15 werden die drei Probenreihen hergestellt aus den Pechen LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250, aus den zwei Harzen PF-R und PF-N sowie Stärke und pyrolytischem Kohlenstoff ReL miteinander verglichen (Anregungswellenlänge 633 nm).

Im Bereich von Phase I zeigen alle Probenreihen gleiches Verhalten, doch schon bei Kristallitgrößen $L_a > 2$ nm deuten sich unterschiedliche Trends an und bei Kristallitgrößen oberhalb 4 nm ist ein starker Unterschied zwischen den Probenreihen zu sehen. Während die auf dem Pech basierenden Proben Werte für I_D/I_G von maximal 1,3 annehmen, steigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G bei beiden aus Harz hergestellten Probenreihen bis ca. 2,2 an. In der Probenreihe aus pyrolytischem Kohlenstoff scheinen strukturelle Veränderungen stattzufinden, die in ihrer Art und Weise zwischen denen in pech- und harzbasierten Probenreihen liegen, da sich die zugehörigen I_D/I_G -Werte weder denen der graphitisierbaren pechbasierten noch denen der nicht-graphitisierbaren harzbasierten Kohlenstoffen zuordnen lassen.

Im kristallinen Bereich bei Kristallitgrößen $L_a > 6$ nm sinken die Werte des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der pechbasierten Probenreihe schließlich bis auf null bei der Probe, welche bei 3000 °C hergestellt wurde. Der Wert von I_D/I_G der harzbasierten Proben hingegen sinkt zunächst, steigt bei $L_a = 13$ nm aber nochmals auf ca. 2,2 an. Eine mögliche Erklärung wäre die erneute Bildung von Einheiten wie die großer polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Deren HOMO-LUMO-Lücke ist mit der Energie der 633 nm-Laserlinie in Resonanz [223], womit die Intensität der D-Bande verstärkt wäre. Dies setzt voraus, dass der Anteil dieser Moleküle in der Verteilung aller molekulartigen Substrukturen in der Probe mit $L_a = 13$ nm groß ist (siehe Kapitel 4.3.2). Wäre der erneute Anstieg des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G in der Anzahl vieler unterschiedlicher Struktureinheiten, also allgemeiner erhöhter Unordnung, begründet, müsste dieser Effekt auch mit anderen Laserwellenlängen beobachtet werden können. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie Abbildung 4.14 entnommen werden kann. Wenn es so wäre, dann müsste sich die Resonanzbedingung bei vielen Anregungswellenlängen erfüllen lassen, da die Strukturen unterschiedliche optische Lücken besäßen. Dieser Trend wird auch bei der zweiten harzbasierten Probenreihe PF-N, welche novolakbasiert ist, beobachtet. Die Ergebnisse der beiden Probenreihen sind sich sehr ähnlich. Zum Vergleich ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G der pech- und harzbasierten Probenreihen auch für die 532 nm-Laserlinie im Anhang in Abbildung 14 dargestellt. Auch das Verhalten der gemessenen Halbwertsbreite der G-Bande sowie des Parameters σ_1 , der die Nächste-Nachbar-Umgebung charakterisiert, sprechen für die Existenz von kleineren Strukturen neben den großen Kohlenstoffsegmenten. Die Werte beider Parameter nehmen im Vergleich zur Probe mit $L_a = 9$ nm bei der Probe

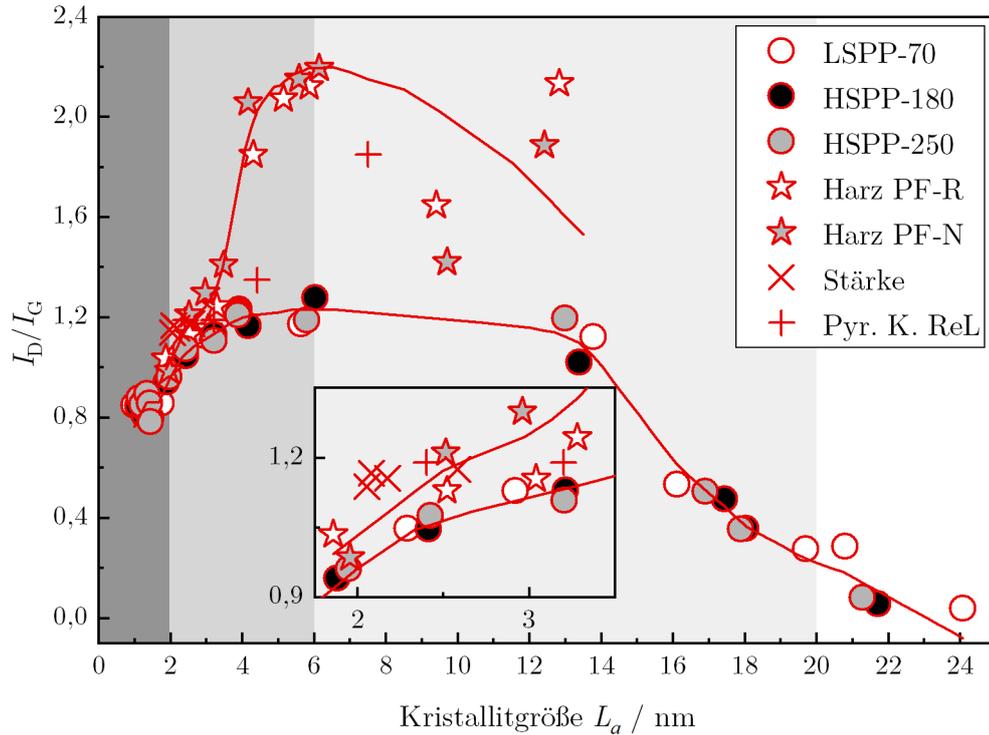


Abbildung 4.15: Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G zeigt für die Probenreihen hergestellt aus den Pechen LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250, aus den Harzen PF-R und PF-N, Stärke und pyrolytischem Kohlenstoff ReL je nach Vorläuferverbindung ein unterschiedliches Verhalten bei fester Anregungswellenlänge von 633 nm. Die grauen und weißen Bereiche markieren die amorphen Strukturbereiche, Phase I und II, und die kristallin strukturierten Phasen III und IV. Die Linien dienen als Orientierung.

mit $L_a = 13$ nm wieder zu (Abbildung 4.6).

Die Entwicklung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G während der Karbonisierung ist also stark von der Art der Vorläuferverbindung abhängig. Beispielsweise verhalten sich sowohl die drei aus Pechen hergestellten Proben als auch die zwei harzbasierten Probenreihen jeweils sehr ähnlich, während sich die harz- und pechbasierten Probenreihen sehr unterschiedlich verhalten. Bei gleicher Kristallitgröße sind die Unterschiede in I_D/I_G für die auf Pech und Harz basierenden Proben in Phase III am größten. Offensichtlich variiert die Anzahl und Art der Defekte, die zur D-Bande führen, je nach Vorläuferverbindung stark. Der Streuquerschnitt ist für verschiedene Defektarten unterschiedlich und so tragen nicht alle Defekte gleichermaßen zur D-Bande bei [175, 227–229].

Je nach Karbonisierungs- und Graphitisierungsstadium existieren Defekte innerhalb der Graphenschichten und tragen zur Intensität der D-Bande I_D bei. Dann ist I_D nicht mehr allein von den Randdefekten ($\propto L_a$) abhängig. Vor allem in Phase III ist in den Kohlenstoffsegmenten die Existenz von Defekten innerhalb der Schicht wie Fehlstellen, Stone-Wales-Defekte usw. mit einem Ab-

stand $L_D < L_a$ zueinander wahrscheinlich [230–234]. Solche Defekte erhöhen den Grad der Unordnung in der Fläche der Graphenschichten. Für $L_a < 13$ nm in Phase III ist dies auch an der Nächste-Nachbar-Umgebung eines Kohlenstoffatoms σ_1 und der experimentell bestimmten Halbwertsbreite der G-Bande $\text{FWHM}(G)$, welche für die nicht-graphitisierbaren harzbasierten Proben kleiner als für die aus Pechen hergestellten Proben ist (siehe Abbildung 4.6), zu erkennen. Gleichzeitig ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G der harzbasierten Proben hoch. Da auch der Rand der Graphenschichten selbst als Defekt fungiert, lässt sich der hohe Wert von I_D/I_G wahrscheinlich zum größten Teil auf den Rand der Kohlenstoffsegmente zurückführen. Vermutlich sind die Flächen der Graphenschichten nicht vollständig geschlossen und die Grapheneinheiten der aus Harz hergestellten Proben weisen scheinbar mehr Rand innerhalb der Kohlenstoffsegmente mit der lateralen Ausdehnung L_a auf als die pechbasierten Proben. Dies spiegelt gewissermaßen die Vernetzungseigenschaften der Vorläuferverbindungen wider. In den harzbasierten Proben ist die Vernetzung der Kohlenstoffeinheiten schlecht und die Kohlenstoffsegmente wachsen während der thermischen Behandlung nur langsam unter Bildung von Defekten zusammen bzw. erfordert die Vernetzung hohe thermische Energie. Die harzbasierte Probe mit $L_a = 13$ nm enthält wie oben beschrieben zusätzlich polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (in Abbildung 4.16 mit PAK gekennzeichnet), welche die Unordnung erhöhen. Dadurch steigt sowohl σ_1 und die Halbwertsbreite der G-Bande als auch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G aufgrund von Resonanzeffekten. Ein Schema der Kristallitstruktur in den aus Harz hergestellten Proben in Phase III mit den oben genannten Eigenschaften ist im linken Teil der Abbildung 4.16 dargestellt.

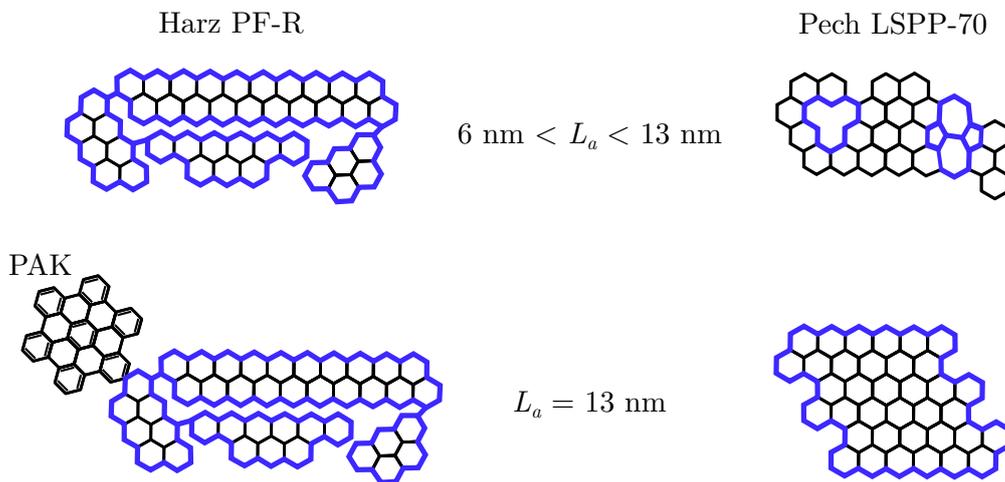


Abbildung 4.16: Schema der Strukturen in Phase III, den nicht-graphitischen Kohlenstoffen. Auf der linken Seite ist oben die Struktur der harzbasierten Kohlenstoffe im Kristallitgrößenbereich von 6 nm bis 13 nm, unten bei 13 nm gezeigt. Auf der rechten Seite befindet sich im oberen Teil die Kristallitstruktur der auf Pech basierenden Kohlenstoffe mit Größen von 6 nm bis ausschließlich 13 nm und im unteren Teil mit einer Kristallitgröße von 13 nm. Der Rand als Defekt und Flächendefekte sind blau gekennzeichnet.

Die pechbasierten Proben zeigen in Phase III bis $L_a = 13$ nm mehr Unordnung innerhalb der Fläche (σ_1 und FWHM(G) groß), aber gleichzeitig ein kleineres I_D/I_G -Verhältnis. Die Graphenschichten scheinen großflächig geschlossen zu sein und haben weniger Rand als die auf Harz basierenden Proben. Diese Ergebnisse lassen vermuten, dass der Beitrag der Flächendefekte zur D-Bande in den Proben mit Kristallitgrößen bis zu 13 nm geringer als der Beitrag des Randdefektes ist (kleines I_D/I_G). Der rechte Teil von Abbildung 4.16 zeigt ein Schema der Kristallite in den aus Pech hergestellten Kohlenstoffen in Phase III. Die Abnahme des Wertes für σ_1 und der Halbwertsbreite der G-Bande der pechbasierten Proben bei $L_a > 13$ nm zeigt eine Zunahme der Ordnung innerhalb der Graphenschichten. Ein weiterer Grund für die Abnahme der Halbwertsbreite ist die Kristallitgröße und das „Phonon confinement“. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 genauer betrachtet. Mit steigender Kristallitgröße L_a bzw. Tempertemperatur, vor allem in Phase IV, sind an dem Raman-Streuprozess der D-Bande hauptsächlich die Defekte an den Rändern der Graphenschichten beteiligt [166]. Dies trifft insbesondere auf die graphitisierbaren pechbasierten Kohlenstoffe zu. Bei gleicher Temperaturbehandlung wie bei den aus Harz hergestellten Proben, wachsen hier die Kohlenstoffsegmente zu größeren geschlossenen Schichten zusammen (größeres L_a). I_D/I_G ist also kein einheitliches Maß für die Anzahl und Art der Defekte in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a , d. h., L_a ist nicht eindeutig durch I_D/I_G bestimmt.

Da das Intensitätsverhältnis I_D/I_G für gleiche L_a je nach Vorläuferverbindung der Proben unterschiedlich ist, sind Problematiken bei der Anwendung der empirischen Formeln zur Bestimmung der Kristallitgröße aus den Raman-Spektren wahrscheinlich. Auch zur Relation von I_D/I_G zum Defektabstand L_D , zur Kristallitgröße L_a und deren Separation wurden von Luchese *et al.* und Caçado *et al.* Modelle vorgeschlagen (siehe Kapitel 2.3.1.2) [175, 177]. Diese Modelle unterliegen aber vielen Einschränkungen und sind für nanokristalline Graphen- und Graphitfilme erstellt worden. Die hier untersuchten Proben wurden allerdings aus molekularen Vorläufern durch Temperaturbehandlung hergestellt und weisen daher insbesondere in den Zwischenstadien der Transformationskette andere Strukturen und Defektarten auf als nanokristalline Graphen- und Graphitfilme. Daher werden im folgenden Kapitel die Anwendung der Ferrari-Robertson-Relation in Gleichung 2.18 für den Kristallitgrößenbereich unterhalb 2 nm und die Gleichung 2.15 von Matthews *et al.* sowie Gleichung 2.16 von Caçado *et al.* für Kristallitgrößen über 2 nm überprüft.

4.3.4 Bestimmung der Kristallitgröße aus dem Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, kann das Intensitätsverhältnis I_D/I_G der D- und G-Bande verschiedener Probenserien bei gleicher Kristallitgröße L_a stark variieren. Da die in Kapitel 2.3.1.2 vorgestellten und in der Literatur oft zur Ermittlung von L_a verwendeten empirischen Modelle auf einer Analyse des I_D/I_G -Verhältnisses beruhen, wurden damit versuchsweise die Kristallitgrößen

aus den Raman-Daten der pech- und harzbasierten Probenserien berechnet. Exemplarisch werden die Ergebnisse für die Anregungswellenlänge 633 nm gezeigt. Im Folgenden werden sie den Werten aus der WAXS-Anpassung anhand von Abbildung 4.17 gegenübergestellt. Der Gültigkeitsbereich von Formel 2.16 (Cañado *et al.*) ist auf Werte oberhalb von $L_a = 20$ nm beschränkt [50]. Die Ergebnisse zeigen Abweichungen von mindestens 20 nm, maximal sogar ca. 900 nm. Sie befinden sich außerhalb des Bereichs der WAXS-Kristallitgrößen, weshalb sie nicht in Abbildung 4.17 dargestellt sind. Die Werte wurden im Gültigkeitsbereich der Tuinstra-Koenig-Relation oberhalb von Kristallitgrößen $L_a = 2$ nm mit Gleichung 2.15 (Matthews *et al.*) und im Bereich der Ferrari-Robertson-Relation unterhalb von Kristallitgrößen $L_a = 2$ nm mit Gleichung 2.18 ermittelt. Bei einer Kristallitgröße von ca. 2 nm wurde von Ferrari und Robertson ein Grenzbereich postuliert, in dem keins der beiden Modelle, Tuinstra und Koenig bzw. Ferrari und Robertson, gültig ist (Kapitel 2.3.1.2). Um Kontinuität zwischen den Modellen zu erhalten, muss der Vorfaktor in Gleichung 2.18 angepasst werden. Umstellen nach I_D/I_G von Gleichung 2.15 und Gleichsetzen der Formeln 2.17 und 2.15 ergibt folgenden Zusammenhang:

$$C' = \frac{C}{L_a^3} \quad (4.2)$$

Einsetzen von $L_a = 2$ nm liefert:

$$C' = \frac{C}{(2 \text{ nm})^3} = \frac{C}{8 \text{ nm}^3} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung der L_a -Werte mit der Ferrari-Robertson-Relation muss also folgende Gleichung verwendet werden:

$$L_a = \sqrt{\frac{I_D/I_G}{C/8 \text{ nm}^3}} \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.17a) sind die absoluten L_a -Werte in der oberen Hälfte und im unteren Teil die Abweichungen ΔL_a von der durch WAXS ermittelten Kristallitgröße der Proben der aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Probenserie in Abhängigkeit der Herstellungstemperatur gezeigt. Für die auf dem Harz PF-R basierenden Proben sind die entsprechenden absoluten Werte und die Abweichungen in Abbildung 4.17b) dargestellt. Schwarze Punkte stellen die WAXS- L_a -Werte, weiße die mit der Formel von Matthews *et al.* berechneten L_a -Werte dar. Graue Punkte zeigen die mit dem Modell von Ferrari und Robertson bestimmten Werte.

Sowohl für die pech- als auch die harzbasierten Proben sind die zu erwartenden großen Abweichungen der Matthews-Formel und der Ferrari-Robertson-Relation außerhalb ihres Gültigkeitsbereiches klar zu erkennen. Für die aus Pech hergestellten Proben in Abbildung 4.17a) scheint die Ferrari-Robertson-Relation für Proben im Bereich kleiner Temperaturen bis einschließlich 800 °C,

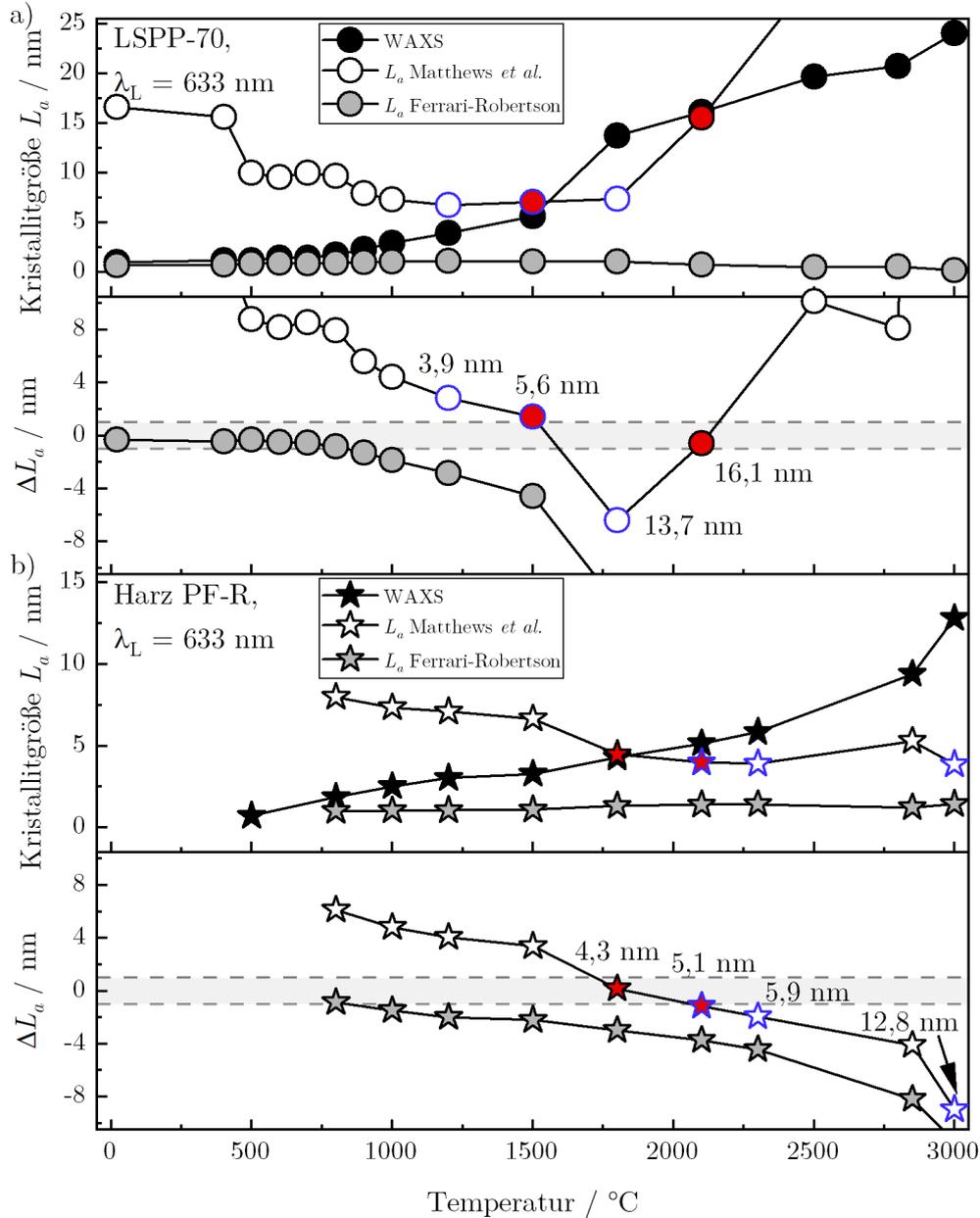


Abbildung 4.17: Berechnung von L_a aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G für die Anregungswellenlänge 633 nm: Die Ferrari-Robertson-Relation (gültig für $L_a < 2$ nm) weicht sowohl für die auf dem Pech LSPP-70 basierenden Kohlenstoffen in a) als auch für die auf dem Harz PF-R basierenden Proben in b) um maximal 1 nm von den L_a -Werten aus den WAXS-Experimenten ab. Die Formel nach Matthews *et al.* (gültig für $L_a > 2$ nm) führt bei nur wenigen Proben zu akzeptablen Werten: den aus dem Pech LSPP-70 bei 1500 °C und 2100 °C hergestellten sowie den aus dem Harz PF-R bei 1800 °C und 2100 °C hergestellten (rot ausgefüllte Symbole). Im unteren Teil ist jeweils die Abweichung ΔL_a des durch WAXS ermittelten L_a -Wertes zu dem L_a -Wert, welcher aus I_D/I_G bestimmt wurde, angegeben. Die blau umrandeten Symbole kennzeichnen Datenpunkte von Proben, die ein sehr ähnliches I_D/I_G besitzen.

also Kristallitgrößen bis ca. 2 nm, die WAXS- L_a -Werte bis auf 1 nm Genauigkeit zu reproduzieren. Dieser Bereich ist jeweils im unteren Bildteil grau gekennzeichnet. Jedoch ist eine solche absolute Abweichung in diesem Größenbereich bis 2 nm relativ hoch. Im Bereich $L_a > 2$ nm beschreibt die Formel von Matthews *et al.* zwar den Trend des Wachstums qualitativ richtig, allerdings stimmen die berechneten Werte nur bei 2100 °C bzw. $L_a = 16$ nm und in etwa auch für 1500 °C bzw. 6 nm mit den WAXS-Ergebnissen überein. In diesem Größenbereich sind die Abweichungen von ca. 1 nm hinreichend genau.

Die rot ausgefüllten Symbole markieren diese beiden Proben. Bei den anderen Proben weichen die durch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G und WAXS ermittelten Werte deutlich stärker mit Abweichungen ΔL_a bis zu über 8 nm voneinander ab.

Ein Problem bei der Interpretation des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G stellen die Proben mit sehr ähnlichem I_D/I_G -Wert bei gleichzeitig sehr verschiedenem durch WAXS ermitteltem L_a -Wert dar. Dies sind im Fall der pechbasierten Kohlenstoffe die Proben, welche bei 1200 °C, 1500 °C und 1800 °C hergestellt wurden. Aus Formel 2.15 ergeben sich gleiche Kristallitgrößen von etwa 7 nm (durch blau umrandete Symbole markiert). Die WAXS-Analyse jedoch zeigt sehr unterschiedliche Werte für diese Proben: ca. 4 nm, 6 nm und 13 nm. Die Bestimmung von L_a durch I_D/I_G ist hier also mit einer großen Unsicherheit behaftet.

In dem Kristallitgrößenbereich unterhalb 2 nm (Ferrari-Robertson-Relation) konnte nur für eine Probe der harzbasierten Probenserie ein Raman-Spektrum aufgenommen werden (Abbildung 4.17b)). Auch diese Probe zeigt wie bereits im Fall der entsprechenden pechbasierten Proben eine Abweichung von weniger als 1 nm (Ferrari-Robertson-Relation). Bei Betrachtung der aus der Matthews-Gleichung berechneten Werte zeigt sich für die aus Harz hergestellten Proben ein ähnlicher Trend wie bei den pechbasierten Kohlenstoffen. Jedoch sind es andere Kristallitgrößen, bei denen die Ermittlung von L_a durch WAXS und Raman-Spektroskopie übereinstimmt: die harzbasierten Proben, die bei 1800 °C und 2100 °C, also mit $L_a = 4,3$ nm und $L_a = 5,1$ nm, hergestellt wurden. Die Abweichung beträgt bis zu ca. 1 nm. Beide Proben sind durch rot ausgefüllte Symbole in Abbildung 4.17b) markiert.

Auch hier weichen die aus den Raman-Daten berechneten Kristallitgrößen L_a für harzbasierte Proben mit sehr ähnlichem Intensitätsverhältnis I_D/I_G stark von den WAXS-Kristallitgrößen ab. Dies sind die Proben, welche bei 2100 °C, 2300 °C und 3000 °C hergestellt wurden. Das entspricht Kristallitgrößen von 5 nm, 6 nm und 13 nm. Die Datenpunkte dieser Proben sind durch blaue Umrandungen gekennzeichnet.

In den empirischen Modellen ist eine Umrechnung auf die im Experiment verwendeten verschiedenen Anregungswellenlängen vorgesehen. Den Berechnungen

für eine Anregungswellenlänge von 532 nm kann jedoch entnommen werden (siehe Anhang Abbildung 15 und Intensitätsverhältnis I_D/I_G der verschiedenen Probenreihen für die 532 nm-Laserlinie in Abbildung 14), dass eine Umrechnung auf andere Wellenlängen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Außerdem sind die Proben und deren Kristallitgröße, welche ein ähnliches I_D/I_G -Verhältnis zeigen, je nach Laseranregungsenergie unterschiedlich. Die vorgeschlagenen Umrechnungsfaktoren in den empirischen Modellen sind also nicht allgemeingültig.

Welche Informationen liefert das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande?

Je nach Vorläuferverbindung ist die Entwicklung der Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G von der Kristallitgröße L_a unterschiedlich. Dies ist anhand der Abbildungen 4.8, 4.14, 4.15 und der aus den Raman-Daten berechneten Kristallitgrößen in Abbildung 4.17 deutlich erkennbar. Der Unterschied im Verlauf von I_D/I_G zwischen nicht-graphitisierbaren Kohlenstoffen wie den harzbasierten Proben und graphitisierbaren Kohlenstoffen wie den pechbasierten Proben ist erheblich. Der kristallitgrößenabhängige Verlauf des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G anderer Materialien wie der Proben hergestellt aus pyrolytischem Kohlenstoff liegt zwischen den nicht-graphitisierbaren und graphitisierbaren Kohlenstoffen. Trotz des unterschiedlichen Verhaltens des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G kann mit Hilfe des von I_D/I_G im Wesentlichen zwischen einem molekulartigen Bereich und einem kristallinen Bereich des thermischen Umwandlungsprozesses unterschieden werden. Die einzelnen Phasen I und II im molekulartigen Bereich sowie III und IV im kristallinen Bereich können nicht voneinander abgegrenzt werden. Abbildung 4.18 zeigt ein Schema möglicher Substrukturen, die sich während einer Raman-Messung in dem vom Laserlicht angeregten Probenvolumen befinden. In a) ist Phase I und II gezeigt: Die Raman-Banden von Molekülen und ungeordneten Kohlenstoffeinheiten wie Sieben- oder Fünfringe führen zu breiten überlappenden Signalen. In der Übergangsphase (Phase II) wachsen die Substruktureinheiten und besitzen laterale Ausdehnungen L_a zwischen 2 nm und 6 nm. Die Struktureinheiten sind noch von Siebenringen und ähnlichen Strukturen geprägt und sind insgesamt amorph. Je mehr Sechsringe sich formen, desto größer wird die Intensität der D-Bande. In Phase III und IV dominieren graphenartige Schichteinheiten mit wachsender lateraler Ausdehnung L_a und zunehmender Stapelordnung. Die Defektanzahl und somit auch die Intensität der D-Bande nimmt nun mit steigendem L_a ab.

In Phase III können in den Kohlenstoffsegmenten noch Defekte innerhalb der Schichteinheiten wie Fehlstellen, Stone-Wales-Defekte usw. mit einem Abstand L_D zueinander enthalten sein. Je nach Vorläuferverbindung ist der Anteil der Flächendefekte oder Randdefekte größer (siehe Abbildung 4.16). Mit steigender Kristallitgröße L_a in Phase III nimmt der Anteil der Flächendefekte ab

und an dem Raman-Streuprozess der D-Bande sind hauptsächlich die Randdefekte der Graphenschichten beteiligt [166]. Eine defektreiche Randstruktur der nicht-graphitischen Kohlenstoffe wurde auch von Pfaff *et al.* durch Kombination von Ergebnissen aus den WAXS-Experimenten, Messungen durch Weitwinkel-Neutronenstreuung (WANS) und Ermittlung der Paarverteilungsfunktion (PDF) der pech- und harzbasierten Proben postuliert. Demnach umschließt ein ungeordneter Randbereich eine geschlossene Schicht aus Sechsringen [221]. Sind in den Proben der Phase IV keine Defekte mehr in den graphenartigen Einheiten vorhanden und sind diese sehr groß, also das Rand-zu-Volumen-Verhältnis sehr klein, geht die Intensität der D-Bande folglich gegen null.

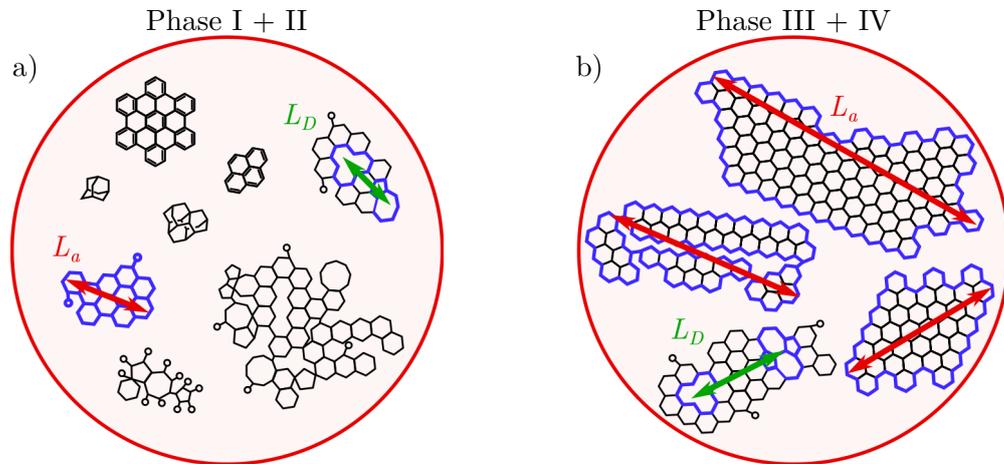


Abbildung 4.18: Schematische Darstellung der molekularen und kristallinen Phasen der thermisch induzierten Strukturumwandlung. a) Phase I und II: Durch die Detektion der Raman-Banden verschiedener molekulartiger Strukturen entstehen breite überlappende Raman-Signale. Die Intensität der D-Bande nimmt mit steigender Anzahl der Sechsringe zu. b) Phase III und IV: Mit wachsender struktureller Ordnung nimmt die Intensität der D-Bande ab. Immer weniger Defekte befinden sich in der Fläche. Vermehrt nehmen nur noch die Ränder der Graphenschichten als Defekte am Raman-Prozess der D-Bande teil [166]. Die rote Kreisfläche stellt schematisch den Querschnitt des Laserfokus dar.

Die unterschiedliche Defektdichte und die Ausbildung von molekülähnlichen Strukturen in den Proben der Phase III und IV führt, wie in Abbildung 4.15 erkennbar, bei jeweils nahezu gleicher lateraler Ausdehnung der Graphenschichten zu unterschiedlichen Werten von I_D/I_G . L_a hängt also nicht zwangsläufig nur von der Defektdichte ab, vielmehr auch von der Art der Defekte. Die Streuquerschnitte verschiedener Defektarten und Moleküle sind nämlich unterschiedlich [51, 175, 223, 227–229]. Auch der Rand als Defekt verhält sich im Vergleich zu Flächendefekten unterschiedlich. Zudem unterscheiden sich die Vernetzungseigenschaften je nach Vorläuferverbindung. Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G wird also möglicherweise oft fehlinterpretiert, wenn es als universell angenommen wird. Deshalb ist auch die Berechnung von L_a aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G oft falsch wie in Abbildung 4.17 zu sehen ist. Die empirischen Modelle stellen also keine universell einsetzbare Methode zur Bestimmung von L_a dar

und sind kritisch zu hinterfragen. Ein für alle Kohlenstoff-Probenserien einheitliches Verhalten ist nicht zu beobachten und lässt keine allgemeingültige Charakterisierung der Kristallitgröße von Materialien aus Kohlenstoff durch I_D/I_G zu.

4.4 Position der D- und G-Bande in Relation zur Kristallitgröße und der Anregungswellenlänge

Eine Klassifizierung von Kohlenstoffen anhand des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G ist nicht ausreichend und unzuverlässig. Wie in Kapitel 4.3 demonstriert, ist die Intensität der D-Bande von der Anzahl der Defekte abhängig und kann auch aufgrund der unterschiedlichen Streuquerschnitte der Defektarten variieren. Der Einfluss auf die Intensität der D-Bande durch Defekte innerhalb der Schicht der Kohlenstoffeinheiten sinkt erst im kristallinen Bereich, da sich die Defekte hier überwiegend am Rand befinden [165–168]. Bei der Position der D-Bande ist jedoch keine Abhängigkeit von der Defektanzahl zu erwarten. Jedoch werden sich die unterschiedlichen Vernetzungseigenschaften der verschiedenen Vorläuferverbindungen auf die Raman-Spektren insbesondere in den Phasen I und II auswirken, da hier die jeweiligen molekulartigen Strukturen in die kristalline Phase transformieren. Daher liegt die Vermutung nahe, dass hier auch die Position der D- und G-Bande je nach Ausgangsmaterial variiert. Die auf verschiedenen Vorläufern basierenden Materialien wandeln sich während der Karbonisierung und Graphitisierung zu kristallinen Strukturen um, die durch die elektronische und phononische Struktur von Graphen beschrieben werden können. Letztere wurde berechnet und dient als wohldefinierter Ausgangspunkt für die Analyse der Position der Raman-Banden als Funktion der Größe L_a . Im folgenden Kapitel wird die Beeinflussung der Position der G-Bande durch die Verkleinerung der Kristallite und die daraus resultierende Abschätzung der L_a -Werte erläutert. Zunächst wird die Position der G-Bande und danach die Position der D-Bande genauer betrachtet. Des Weiteren wird eine theoretische Beschreibung zur Erklärung der Veränderungen der Raman-Banden durch thermische Behandlung vorgestellt.

4.4.1 Einteilung in amorphe und kristalline Strukturen durch die Position der G-Bande

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, birgt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G einige Fehlerquellen bei der Bestimmung der Kristallitgröße L_a . Daher wird nun die kristallitgrößenabhängige Verschiebung der G-Banden-Position untersucht. Abbildung 4.19 zeigt die Frequenz der G-Bande als Funktion von L_a für die drei pechbasierten Probenserien LSPP-70, HSPP-180, HSPP-250, die zwei harzbasierten Probenserien PF-R und PF-N, die aus Stärke hergestellten Proben und die auf dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL basierenden Proben. Es sind die Daten für die Anregungswellenlänge 633 nm dargestellt.

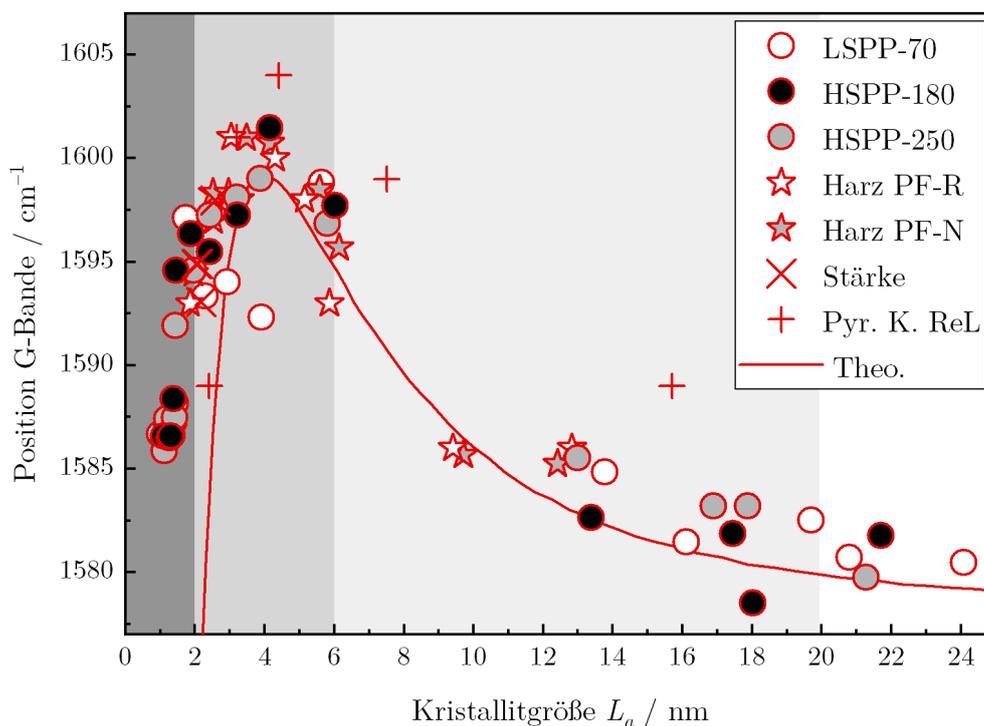


Abbildung 4.19: a) Die Position der G-Bande als Funktion der Kristallitgröße L_a ist für die pechbasierten Probenreihen LSPP-70, HSPP-180 und HSPP-250, die harzbasierten Proben PF-R und PF-N sowie die aus Stärke und dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL hergestellten Proben unter Verwendung der Anregungswellenlänge 633 nm gezeigt. Theoretische Berechnungen reproduzieren die experimentellen Werte (rote Linie).

Wie in Abbildung 4.19 gezeigt, ist von großen L_a hin zu kleineren Kristallitgrößen eine Blauverschiebung der G-Bande von ca. 1580 cm^{-1} zu 1600 cm^{-1} bei allen Probenreihen zu beobachten. Bei $L_a \approx 4 \text{ nm}$ wird die Verschiebung maximal und unterhalb 4 nm sinkt die Frequenz der G-Bande wieder bis auf etwa 1586 cm^{-1} bei $L_a = 1 \text{ nm}$. Das Maximum grenzt wie auch die ESR-Ergebnisse und das Intensitätsverhältnis I_D/I_G molekulartige Strukturen, Stufe I und II, von kristallin strukturierten Kohlenstoffen, Stufe III und IV, ab. Anders als die Position der G-Bande suggerierte das ESR-Experiment und die scharfen Linienformen der Raman-Banden einen Übergang des molekulartigen Bereichs in den kristallinen Bereich bei Kristallitgrößen von ca. 6 nm. Die Raman-Signale der zerstörten Kohlenstoffnetzwerke lassen keine genaue Angabe des Übergangs des molekulartigen zum kristallinen Bereich zu. Je nach betrachtetem Charakteristikum liegt der Übergang bei 4 nm oder 6 nm. Der Verlauf der Position der G-Bande in Abhängigkeit von L_a ist für harz- und pechbasierte Kohlenstoffproben ähnlich. Die aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Proben weisen entlang des gesamten Kurvenverlaufs um ca. 8 cm^{-1} höhere Werte auf. Eine mögliche Erklärung ist die Existenz von olefinischen Gruppen, die zwischen den Einheiten aus Sechsringen eingebettet sind oder Seitengruppen bilden. Die Frequenzen der E_{2g} -Moden solcher Verbindungen sind typischerweise etwas höher als die einfacher Sechsringe [156]. Auch Farbos *et al.* beobachteten funktionelle

Gruppen in der Struktur der in dieser Arbeit analysierten pyrolytischen Kohlenstoffe. Allerdings gilt dies nicht für die thermisch behandelten Proben. Einen anderen möglichen Erklärungsansatz liefert das atomistische Modell aus der Arbeit von Farbos *et al.* An den Graphenschichten grenzen zusammenhängende Bereiche an, welche nicht aus hexagonal strukturiertem Kohlenstoff, sondern aus sp^1 - und sp^3 -gebundenen Kohlenstoffatomen sowie Fünf- und Siebenringen bestehen. Es handelt sich also um stark ungeordnete Strukturen. Laut dem Modell erreichen diese nicht-hexagonalen Bereiche auch in der Probe, welche bei 1700°C thermisch behandelt wurde, Ausdehnungen von weniger als 1 nm bis zu 2 nm [199]. Dann müsste die laterale Ausdehnung der hexagonal angeordneten Kohlenstoffeinheiten L_a um die Größe der nicht-hexagonal geordneten Bereiche kleiner sein. Die Daten der Position der G-Bande der aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Proben als Funktion der Kristallitgröße L_a in Abbildung 4.19 würden also um etwa 1 nm bis 2 nm zu kleineren L_a hin verschieben. Unter dieser Annahme würden sich die Datenpunkte im Bereich der G-Band-Positionen der aus Pech und Harz präparierten Proben befinden. Diese Erklärung für die Werte der G-Band-Positionen der aus pyrolytischem Kohlenstoff hergestellten Proben bleibt jedoch eine Vermutung und kann nicht bestätigt werden. Für einen Vergleich der Probenserien müsste auch für die pech- und harzbasierten Proben ein atomistisches Modell wie in der Arbeit von Farbos *et al.* erstellt werden.

Eine Blauverschiebung der G-Bande mit abnehmenden L_a konnte schon von verschiedenen Gruppen festgestellt werden. Bereits Ferrari und Robertson erklärten die Verschiebung der G-Bande während des Übergangs von Graphit zu nanokristallinem Graphit in Kohlenstofffilmen durch „Phonon confinement“ [51, 222]. Eine Verschiebung der Raman-Banden in Graphen wurde basierend auf dem Modell von Richter *et al.* [235] und den Modellen zur Abhängigkeit der Raman-Banden von dem Defektabstand L_D (siehe Kapitel Abschnitt 2.3.1.2) von Martins-Ferreira *et al.* als Funktion von L_D beschrieben [179]. Da L_D jedoch nicht zwangsläufig mit der Kristallitgröße L_a zusammenhängt (siehe Abbildung 4.18), wird im Folgenden ein kristallitgrößenabhängiges Modell vorgestellt. Aufgrund der kleiner werdenden Kristallite weicht die Auswahlregel für den Wellenvektor \mathbf{q} auf und \mathbf{q} ist keine gute Quantenzahl mehr. Dies bedeutet im Fall der G-Bande, dass auch andere Phononen in der Nähe des Γ -Symmetriepunktes mit Wellenvektoren $\mathbf{q} \neq 0$ am Streuprozess teilnehmen. Am Prozess der G-Bande sind aufgrund der Kohn-Anomalie hauptsächlich Phononen des LO-Zweiges beteiligt (siehe Kapitel 2.3.1.1, [154]). Dieser besitzt in Richtung Γ -M und Γ -K eine positive Steigung, woraus die Blauverschiebung mit zunehmendem \mathbf{q} folgt. Abbildung 4.20 zeigt im oberen Teil die Phononen- und im unteren Teil die Elektronendispersion von Graphen, welche durch *ab initio* DFT-Berechnungen bestimmt wurde. Der LO-Zweig ist durch eine graue Linie und die Verschiebung der G-Bande vom Γ -Punkt in Richtung des M- bzw. K-Punktes mit einem grauen Pfeil angedeutet.

Der Effekt des „Phonon confinements“ aufgrund der abnehmenden Kristallitgröße lässt sich durch das Modell von Campbell und Fauchet beschreiben [56, 57]. Ausgangspunkt ist dabei ideales Graphen als unendlich ausgedehnter

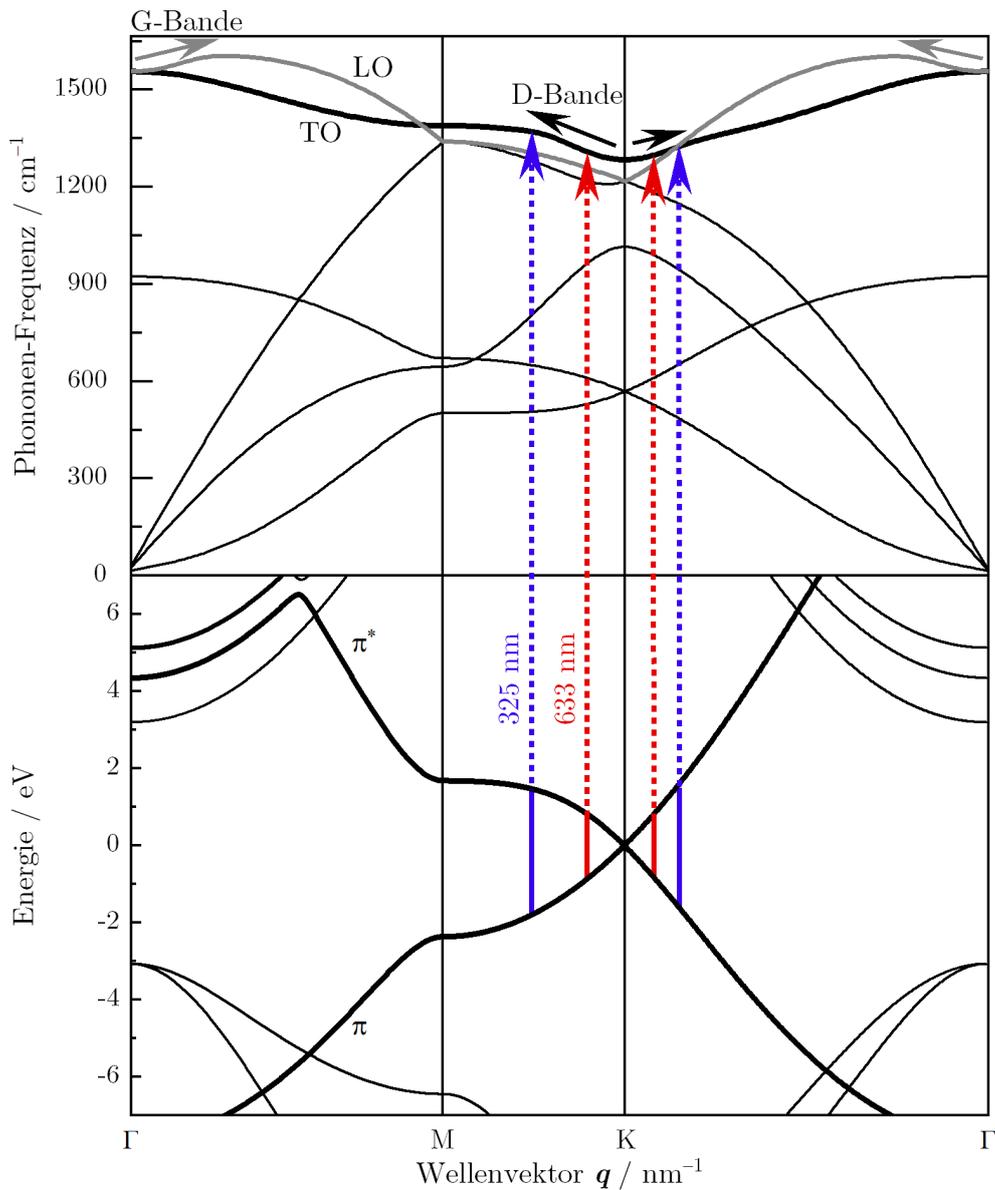


Abbildung 4.20: Der obere Teil zeigt die Phononendispersion von Graphen. Γ -Phononen des longitudinal optischen Zweiges (LO) tragen zur G-Bande und Phononen des transversal optischen Zweiges (TO) zur D-Bande bei. Rote bzw. blaue Linien deuten beispielhaft die Anregung (durchgezogene Linien) und die Auswahl des Wellenvektors q (gestrichelte Linien) für die Anregungswellenlängen 633 nm und 325 nm an. Die schwarzen und grauen Pfeile zeigen in die Richtung der Verschiebung der Raman-Banden bei abnehmendem L_a .

Kristall mit wohldefinierter Bandstruktur und Phononendispersion auf Basis eines scharf definierten Wellenvektors q . Unabhängig von den gewählten Vorläufermaterialien sollten sich die bei den höchsten Temperaturen hergestellten Proben in den späten Stadien der Karbonisierung dem Graphen annähern. Da es sich bei dem Ansatz von Campbell und Fauchet um ein störungstheoretisch

sches Modell handelt, wird es in dem Bereich von amorphem Kohlenstoff voraussichtlich seine Gültigkeit verlieren. Jedoch ist die Position und die Linienform der Raman-Banden der nicht-graphitischen und graphitischen Kohlenstoffe mit Hilfe des Modells beschreibbar. Mit diesem Modell kann also zum einen das Verhalten der G-Banden-Position als Funktion von L_a und zum anderen die Abgrenzung zwischen den molekular und kristallin strukturierten Kohlenstoffen reproduziert werden.

Die Wellenfunktion eines Phonons als Eigenzustand in einem unendlich ausgedehnten Kristall wird durch $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}_0 \mathbf{r})$ mit der Auslenkung $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ und dem Phononen-Wellenvektor \mathbf{q}_0 des Volumenkristalls beschrieben [56, 236]. Die Zustände $\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ sind um die Gewichtungsfunktion $W(\mathbf{r}, L_a)$ modifiziert, wenn die Größe der Kristallite im Material begrenzt ist und der Effekt des „Phonon confinement“ an Bedeutung gewinnt. Diese Funktion hängt nur von der endlichen lateralen Ausdehnung L_a des Kristallits und vom Radius \mathbf{r} ab, wenn die Nanostruktur als sphärische 3D- oder kreisförmige 2D-Struktur betrachtet wird. Durch die modifizierten Zustände sind nun auch Phononen mit Wellenvektor $\mathbf{q}_0 \neq 0$, also nicht direkt am Γ -Punkt, an den Streuprozessen beteiligt. Für 1-Phonon-Raman-Prozesse erster Ordnung ($\mathbf{q}_0 = 0$) wie bei der G-Bande bedeutet dies, dass am Prozess auch Phononen beteiligt sind mit $\mathbf{q} \neq 0$, also nicht direkt am Γ -Punkt. Dies lässt sich durch eine Einhüllende $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$, welche die Linienform des Raman-Signals prägt, beschreiben. Die modifizierte Wellenfunktion der Phononen ergibt sich zu:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = W(\mathbf{r}, L_a) \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \equiv \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \quad (4.5)$$

Um die Beiträge aller beteiligten Phononen $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ im Kristallit des lokalisierten Phononenzustandes $\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ zu ermitteln, werden die Fourierkoeffizienten der Einhüllenden $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ berechnet:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi} \int d^3r \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q} \mathbf{r}). \quad (4.6)$$

Je nach Form der Kristallite können verschiedene Gewichtungsfunktionen verwendet werden. Für die Kohlenstoff-Proben in dieser Arbeit wurde eine Verteilung von sphärisch geformten mikrokristallinen Kohlenstoffeinheiten angenommen und deshalb $W(\mathbf{r}, L_a) = \exp(-2r^2/L_a^2)$ gewählt [56, 57]. Als Fourierkoeffizienten ergeben sich:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{L_a}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{8} L_a^2 (\mathbf{q} - \mathbf{q}_0)^2\right). \quad (4.7)$$

Die Linienform des Raman-Signals wird durch $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ und durch Lorentzprofile mit der Halbwertsbreite Γ von allen beitragenden Zuständen des Kristalls $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{r})$ bestimmt. Dazu wird über die erste Brillouinzone integriert und nur der zur betrachteten Raman-Bande zugehörige Phononenzweig $\omega(\mathbf{q})$ berücksichtigt.

$$I(\omega) \propto \int |C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2 \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \omega(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2} d\mathbf{q} \quad (4.8)$$

Der durch das Modell von Campbell und Fauchet berechnete Verlauf der Position der G-Bande wird mit den experimentellen Daten der 633 nm-Laserlinie verglichen. In Abbildung 4.19 ist die theoretisch ermittelte Kurve durch eine rote Linie dargestellt. Im Bereich von 4 nm bis 24 nm stimmt das theoretische Modell mit Abweichungen von höchstens 3 cm^{-1} sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Die erwartete Blauverschiebung aufgrund des „Phonon confinements“ ist reproduzierbar. Bei Kristallitgrößen kleiner 4 nm liegen die theoretischen Werte unterhalb der experimentellen Werte, jedoch folgt die Kurve auch hier immer noch dem Trend, obwohl die Struktur der Kohlenstoff-Proben in diesem Bereich amorph und molekularartig ist. Das ist überraschend, denn formal gibt es keine Elektronen- und Phononendispersion mehr. Außerdem beinhaltet die G-Bande für diese Kristallitgrößen auch Beiträge von kettenartigen sp^2 -hybridisierten Verbindungen mit einer E_{2g} -Mode, welche die Position der G-Bande zusätzlich beeinflussen könnten.

Aus diesen Gründen verliert das Modell von Campbell und Fauchet, welches auf den Phononenzuständen des Kristalls basiert, im Bereich von Kristallitgrößen unterhalb 4 nm seine Gültigkeit. Hier ist eine Abschätzung der lateralen Ausdehnung der Kohlenstoffsegmente mit Hilfe einer Analyse der Position der G-Bande mit dem Modell eigentlich nicht möglich.

Im kristallinen Bereich kann die Kristallitgröße L_a jedoch gut abgeschätzt werden. Die vorgestellte Methode ist unabhängig davon, ob es sich um Kohlenstoffe aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Pech) oder aus kettenförmig vernetzten Sechsringen (Harze) als Ausgangsmaterialien handelt. Proben mit Kristalliten mit einer großen Anzahl von funktionellen Gruppen wie die ReL Kohlenstoff-Proben müssen bei der L_a -Bestimmung scheinbar gesondert betrachtet werden. Jedoch ist auch hier eine Abgrenzung des kristallinen (Phase III und IV) zum amorphen (Phase I und II) Bereich eindeutig.

Das Verhalten der Position der G-Bande bei verschiedenen Anregungswellenlängen ist beispielhaft anhand der aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Kohlenstoffe in Abbildung 4.21 dargestellt.

Die Dispersion der G-Bande sollte für verschiedene Anregungswellenlängen im sichtbaren Spektralbereich keinen Einfluss auf die gemessenen Raman-Signale der geordneten nicht-graphitischen und graphitischen Kohlenstoffe haben, denn aufgrund der elektronischen Struktur tragen immer die gleichen Γ -Phononen zum Signal bei. Für die K-Phononen der D-Bande ist das Verhalten anders [49, 51, 222, 224]. Details zur Dispersion der D-Banden-Position folgen im nächsten Kapitel. Tatsächlich ist bei graphitischem Kohlenstoff, Kristalliten mit $L_a > 20 \text{ nm}$, kaum ein Unterschied in der Position der G-Bande zwischen den verschiedenen Anregungswellenlängen zu beobachten. Die nicht-graphitischen Kohlenstoffe weisen bei kleinen Kristallitgrößen zwischen 4 nm und 6 nm eine schwache Dispersion mit einer maximalen Abweichung von ca. 10 cm^{-1} zwischen den Laserlinien im sichtbaren Bereich auf. Laut Ferrari und Robertson ist dies auf

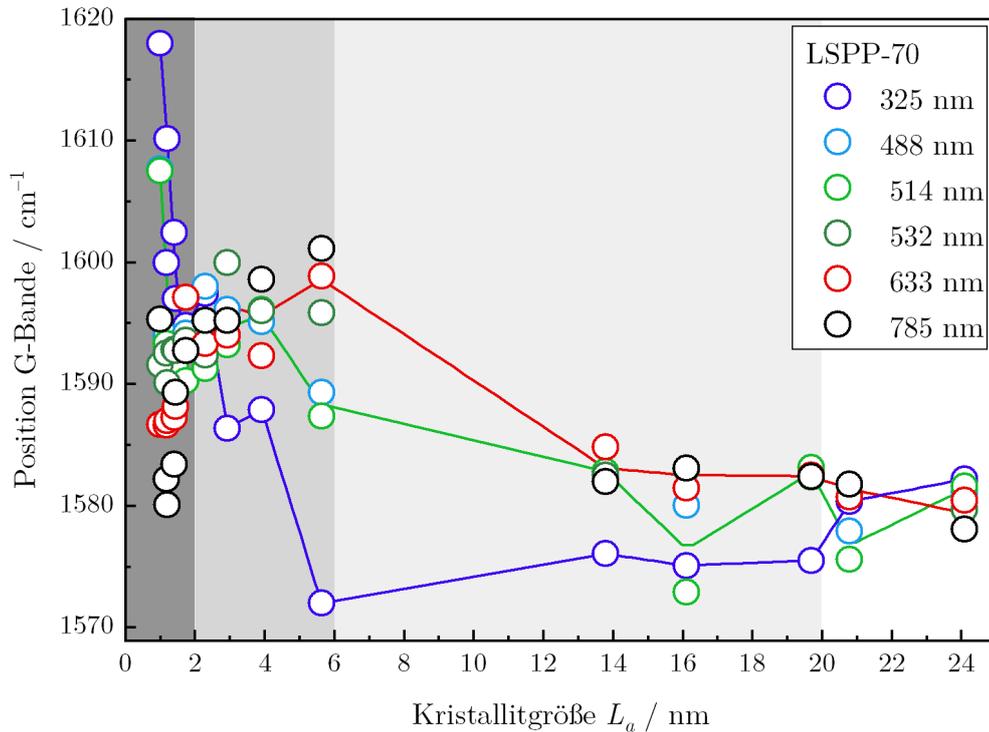


Abbildung 4.21: Darstellung der G-Banden-Position der auf dem Pech LSPP-70 basierenden Proben in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a für die Anregungswellenlängen 325 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm, 633 nm und 785 nm. Zur Orientierung des Kurvenverlaufs sind die Datenpunkte der Anregungswellenlänge 325 nm durch eine Linie verbunden und die gemittelten Kurvenverläufe für den Wellenlängenbereich von 488 nm bis 532 nm und für 633 nm bis 785 nm durch eine grüne und rote Linie dargestellt.

die zunehmende Unordnung zurückzuführen (Details siehe Referenz 222). Bei Verwendung der 325 nm-Laserlinie nimmt die Position der G-Bande bei diesen Kristallitgrößen einen Wert von ca. 1575 cm^{-1} an, der sich von den detektierten Frequenzen mit Anregungswellenlängen im sichtbaren und infraroten Spektralbereich abhebt. Wie später in Kapitel 5.3 noch erläutert wird, weisen nanodiamantbasierte Proben ähnliche Frequenzen auf.

4.4.2 Unterteilung der amorphen Strukturen durch die Position der D-Bande

In diesem Abschnitt wird die Position der D-Bande diskutiert. Im Gegensatz zu ihrer Intensität ist die Position der D-Bande in der kristallinen Phase weitestgehend unabhängig von der Art der Defekte. In der amorphen Phase ist eine Mittelung über die Kristallitgrößen der sich während des Umwandlungsprozesses formenden Kohlenstoffeinheiten zu erwarten. Je nach Vorläufermaterial der jeweiligen Probenserie verläuft die Transformation anders und resultiert in verschiedenen hexagonal strukturierten Einheiten und einer anderen Größenverteilung. Hinweise für unterschiedliche Transformationsprozesse lieferten schon

die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 und 4.3. Auch bei der kristallitgrößenabhängigen Analyse der Position der D-Bande wird stellvertretend für alle Probenserien die Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge anhand der pechbasierten Probenserie LSPP-70 gezeigt, da für diese Serie die Datenbasis am größten ist.

Wie erstmals Baranov *et al.* feststellten und Pócsik *et al.* sowie Thomsen und Reich weiter untersuchten, ist die Position der D-Bande von der Anregungswellenlänge abhängig [49, 161, 224, 237]. Dies muss auch in der kristallitgrößenabhängigen Berechnung der Position der D-Bande durch das Modell von Campbell und Fauchet berücksichtigt werden. In dem doppelresonanten Streuprozess, der zur D-Bande führt, sind als Streuzentren ein Defekt und ein TO-Phonon des K-Symmetriepunktes beteiligt (siehe Abbildung 2.7c) in Kapitel 2.3.1.1) [45–47, 51]. Da Graphen direkt am K-Punkt keine Bandlücke aufweist, erfolgt die Anregung für alle Laserwellenlängen im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Bereich resonant. Die Energie der einstrahlenden Photonen entspricht also der Energie eines Übergangs zwischen den Bändern. Aufgrund der konischen Form des π - und π^* -Bandes in der Nähe des K-Punktes werden bei Erfüllung der Resonanzbedingung je nach Laserwellenlänge Elektronen mit unterschiedlichen Wellenvektoren angeregt. Je kürzer die Laserwellenlänge bzw. größer die Energie ist, desto weiter weg vom K-Punkt befinden sich die entsprechenden Wellenvektoren. Der Wellenvektor $\mathbf{q}_{\text{TO,K}}$ des K-Phonons und die mit ihm verbundene Phononen-Frequenz ω_q wird durch den Wellenvektor des angeregten Elektrons bestimmt. Nahe des K-Punktes sind die Bänder noch symmetrisch, doch je weiter der Wellenvektor $\mathbf{q}_{\text{TO,K}}$ von K entfernt ist, desto asymmetrischer ist der Verlauf des π - und π^* -Bandes. In der Literatur ist die Asymmetrie der Bänder besser bekannt unter der englischen Bezeichnung „trigonal warping effect“ [238, 239]. Die Asymmetrie führt dazu, dass die Resonanzbedingung in den Richtungen K-M und K- Γ für zwei unterschiedliche $\mathbf{q}_{\text{TO,K}}$ erfüllt ist. Das bedeutet auch, dass vor allem bei kürzeren Anregungswellenlängen wie 325 nm bzw. bei der Energie 3,81 eV zwei verschiedene Frequenzen für die D-Bande detektiert werden. Ein Schema dazu ist in Abbildung 4.20, welche die durch *ab initio* DFT berechnete elektronische und phononische Struktur von Graphen darstellt, gezeigt. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien und Pfeile stellen die elektronischen Übergänge bei den durch die Laserwellenlänge ausgewählten $\mathbf{q}_{\text{TO,K}}$ -Werten sowie die entsprechenden Phononenfrequenzen beispielhaft für die Anregungswellenlängen $\lambda_L = 633$ nm und 325 nm bzw. 1,96 eV und 3,81 eV dar. Die schwarzen Pfeile markieren die Richtung der Verschiebung der D-Bande entlang des TO-Phononenzweiges (schwarze Linie).

Das theoretische Modell basierend auf den Grundlagen von Campbell und Fauchet zur Berechnung der Frequenz der D-Bande wurde auf die im Experiment verwendeten Anregungswellenlängen im Bereich von 325 nm bis 785 nm bzw. Anregungsenergien von 3,81 eV bis 1,58 eV jeweils angepasst und die Abhängigkeit der D-Banden-Position von L_a berechnet. Abbildung 4.22a) zeigt exemplarisch die Position der D-Bande der aus dem Pech LSPP-70 bei 2800 °C hergestellten Proben in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Die Linien stellen die berechneten und die Kreise die experimentellen Daten dar. In Abbil-

derung 4.22a) sind außerdem exemplarisch die Signale der D-Bande, welche mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm bzw. 1,96 eV und 325 nm bzw. 3,81 eV aufgenommen wurden, eingefügt.

Im Experiment ist im Gegensatz zum Modell im sichtbaren Bereich keine Aufspaltung der D-Bande zu erkennen, da die Bande recht breit und die Aufspaltung noch zu gering ist. Dies wird durch die Anpassung des Spektrums, welches mit der Anregungswellenlänge 633 nm gemessen wurde (rote Kurve in Abbildung 4.22a)), verdeutlicht. Die D-Bande der Messung mit einer Wellenlänge von 325 nm hingegen zeigt deutlich zwei überlappende Signale, welche mit zwei Lorentzprofilen angepasst werden können (blau in Abbildung 4.22a)). Die Asymmetrie der π - und π^* -Bänder wird durch die detektierten Raman-Spektren also direkt abgebildet. Der gesamte experimentell ermittelte wellenlängenabhängige Verlauf der Position der D-Bande wird durch die Berechnungen bestätigt. Eine Aufspaltung der D-Bande in zwei Signale konnte auch in den Messungen der Anti-Stokes-Raman-Spektren beobachtet werden. Es wurden hierzu Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 514 nm, 633 nm und 785 nm aufgenommen; für 325 nm ist der notwendige Filter, um das Anti-Stokes-Spektrum detektieren zu können, nicht erhältlich gewesen. Zum Vergleich wurden auch hier die Spektren der pechbasierten Probe LSPP-70, die bei 2800 °C thermisch behandelt wurde, analysiert. Die Anpassung der D-Bande mit zwei Lorentzprofilen ist in Abbildung 16 im Anhang gezeigt. Im Gegensatz zu den Stokes-Messungen ist hier eine Aufspaltung der D-Bande unter Verwendung von Laserlinien im sichtbaren und sogar infraroten Bereich zu erkennen. Die Werte aus den Raman-Spektren folgen auch im Anti-Stokes-Fall dem berechneten Trend. Ein Vergleich der Aufspaltung der D-Bande der Stokes- und Anti-Stokes-Messungen ist im Anhang in Abbildung 17 zu finden.

In Abbildung 4.22b) sind die Ergebnisse des theoretischen Modells für die Position der D-Bande der gesamten Temperserie, welche auf dem Pech LSPP-70 basiert, für alle im Experiment verwendeten Wellenlängen als Funktion der Kristallitgröße L_a dargestellt. Die zweite Bande der aufgespaltenen D-Mode, welche durch das Modell von Campbell und Fauchet berechnet wurde, aber mit Laserwellenlängen im sichtbaren Bereich experimentell nicht aufgelöst werden kann, ist durch gestrichelte Linien eingezeichnet. Die Ergebnisse für die harzbasierten Probenserien befinden sich im Anhang in Abbildung 18. Die Proben weisen die gleiche Wellenlängenabhängigkeit wie die aus Pechen hergestellten Proben auf. Das Modell lässt sich auf alle Anregungswellenlängen übertragen und stimmt jeweils mit den experimentellen Werten gut überein. Bei Anregung mit der 325 nm-Laserlinie ist eine Aufspaltung der D-Bande bei allen Proben mit Kristallitgrößen $L_a > 6$ nm, also bei nicht-graphitischen und graphitischen Kohlenstoffen, zu beobachten. Die D-Bande aller Spektren der Proben mit $L_a > 6$ nm konnte mit zwei Lorentzprofilen angepasst werden. Weil diese Aufspaltung aufgrund der asymmetrischen π - und π^* -Bänder am K-Punkt zustande kommt, ist dies ein weiterer Beweis für die Kristallinität der Proben, da nur für langreichweitig geordnete Systeme eine solche Elektronen- und Phononendispersion existiert.

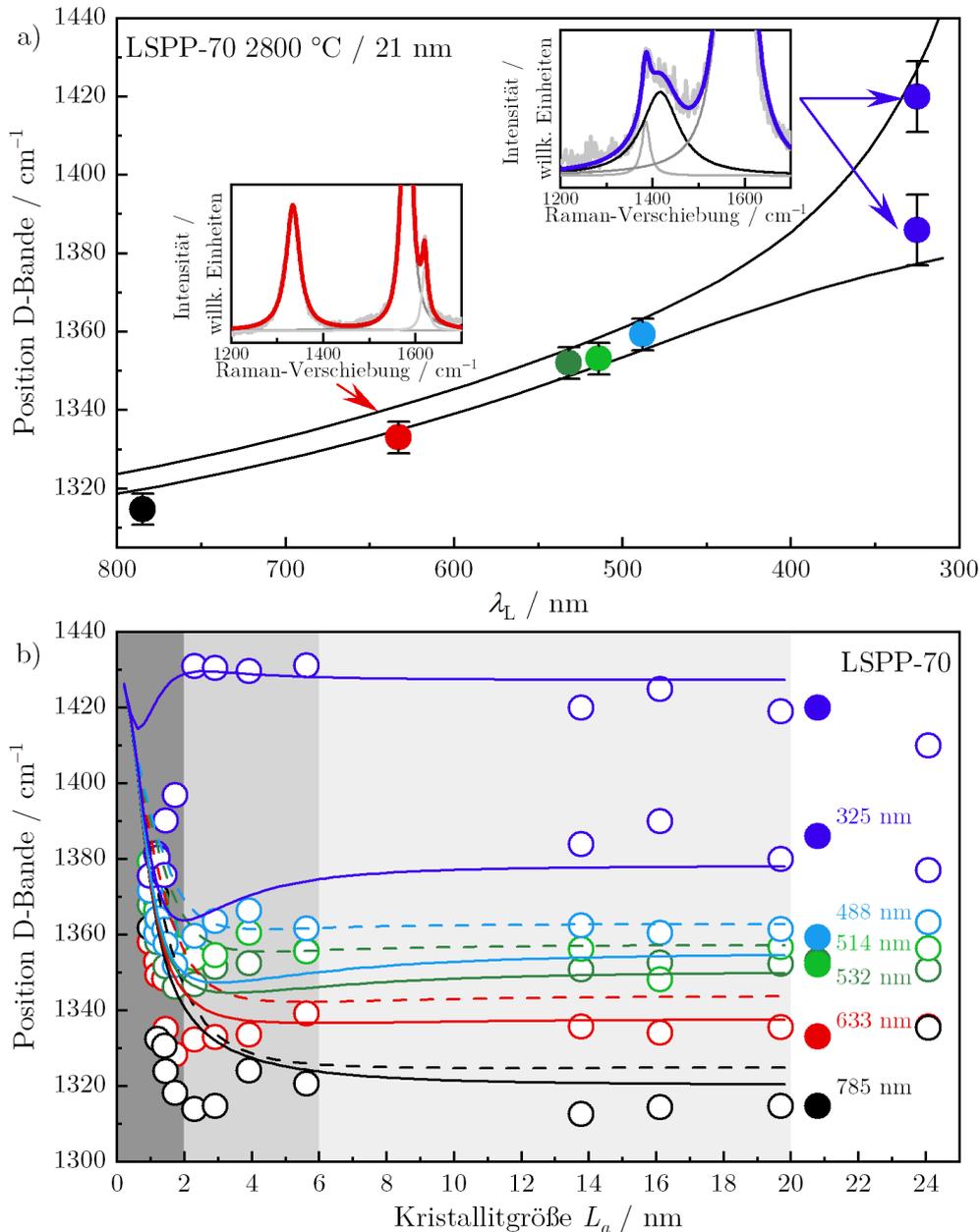


Abbildung 4.22: a) Die D-Bande nicht-graphitischer und graphitischer Proben, hier am Beispiel der bei 2800 °C aus dem Pech LSP-70 hergestellten Probe gezeigt, spaltet je nach Anregungswellenlänge unterschiedlich stark auf. Beispielhaft sind die Spektren, die mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm und 325 nm aufgenommen wurden, und die Anpassung der D-Bande durch Lorentzprofile (rote und blaue Linie) eingefügt. b) Die Position der D-Bande als Funktion von L_a lässt sich durch das Campbell und Fauchet-Modell beschreiben. Wegen der Aufspaltung der D-Bande existieren zwei Kurven, die durch gestrichelte und durchgezogene Linien dargestellt sind. Ausgefüllte Kreise markieren die Probe LSP-70 2800 °C, deren Daten auch in a) gezeigt sind.

Anhand der mit der 633 nm-Laserlinie aufgenommenen Werte für alle pech- und harzbasierten Probenserien wird in Abbildung 4.23 die Abhängigkeit der D-Banden-Position von der Kristallitgröße genauer betrachtet. Die aus Pech hergestellten Proben sind durch kreisförmige, die harzbasierten Proben durch sternförmige Symbole, die auf dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL basierenden Proben durch Pluszeichen und die aus Stärke hergestellten Proben durch Kreuze gekennzeichnet. Die Ergebnisse für die Berechnungen des Campbell und Fauchet-Modells in K- Γ und K-M sind durch die durchgezogene und gestrichelte Linie dargestellt.

Mit abnehmender Kristallitgröße lässt sich im Bereich zwischen 25 nm und 6 nm, also Phase III und IV, für alle Probenserien nur eine geringe Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen beobachten. Die Position der D-Bande liegt bei etwa 1335 cm^{-1} und ist in allen Probenserien ähnlich. Zwischen Phase III und IV kann durch die Position der D-Bande allein nicht unterschieden werden. Die Position der D-Bande nähert sich in Phase III dem für Graphen typischen Wert aufgrund der bereits hohen Kristallinität an und behält diesen hin zu $L_a \approx 25\text{ nm}$ in Phase IV bei.

Die Position der D-Bande ändert sich in Phase II bei L_a -Werten zwischen 6 nm und 2 nm. Die Frequenz der D-Bande der pechbasierten Proben steigt mit abnehmender Kristallitgröße zunächst auf ca. 1340 cm^{-1} bei 4 nm bis 6 nm an. Hier sind die Unterschiede der Ausgangsmaterialien deutlich erkennbar, denn die D-Bande der aus Harz hergestellten Proben verschiebt bei denselben L_a -Werten zu niedrigeren Wellenzahlen bei ungefähr 1325 cm^{-1} . Bei $L_a = 3\text{ nm}$ steigt die Position nochmals auf 1335 cm^{-1} an, bevor der Wert bei Kristallitgrößen um ca. 2 nm wieder sinkt und ca. 1320 cm^{-1} erreicht. In den Spektren der aus Pech hergestellten Proben mit einer Kristallitgröße zwischen 4 nm und 2 nm sinkt die Frequenz der D-Bande durchgehend bis auf 1328 cm^{-1} . Die Verschiebung der D-Bande deutet auf eine ungeordnete, molekulartige Phase hin. Dieses unterschiedliche Verhalten der harz- und pechbasierten Proben stimmt mit den zuvor erläuterten Ergebnissen der Halbwertsbreite der G-Bande FWHM(G) und der Abweichung der Verteilung der nächsten Nachbarn σ_1 überein (Kapitel 4.2.3). Daran ist zu erkennen, dass die Art der molekularen Strukturen unterschiedlich ist. Auch für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe mit der Punktgruppe D_{2h} in dieser Größenordnung sind solche Raman-Verschiebungen der D-Bande wie in den aus Harz hergestellten Proben mit $L_a = 3\text{ nm}$ zu finden [46, 47, 79, 220, 226]. Bereits das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande I_D/I_G lieferte einen Hinweis dafür, dass solche Moleküle in großer Zahl vorliegen könnten (Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.14).

Werden die Kristallitgrößen kleiner als 2 nm, lässt sich ein steiler Anstieg auf fast 1370 cm^{-1} beobachten. Dieser Anstieg wird dem nun völlig zerstörten Netzwerk in amorphem Kohlenstoff und somit dem Zusammenbruch einer elektronischen Bandstruktur und phononischen Dispersion zugewiesen. Dieses Verhalten grenzt Phase I von der Übergangsphase im Bereich von 2 nm bis 4 nm (Phase II) ab. Eine solch scharfe Klassifizierung wurde bereits anhand der Spinkonzentration

und der Linienform der ESR-Spektren in Kapitel 4.2 beobachtet und validiert diese Einteilung anhand der Position der D-Bande.

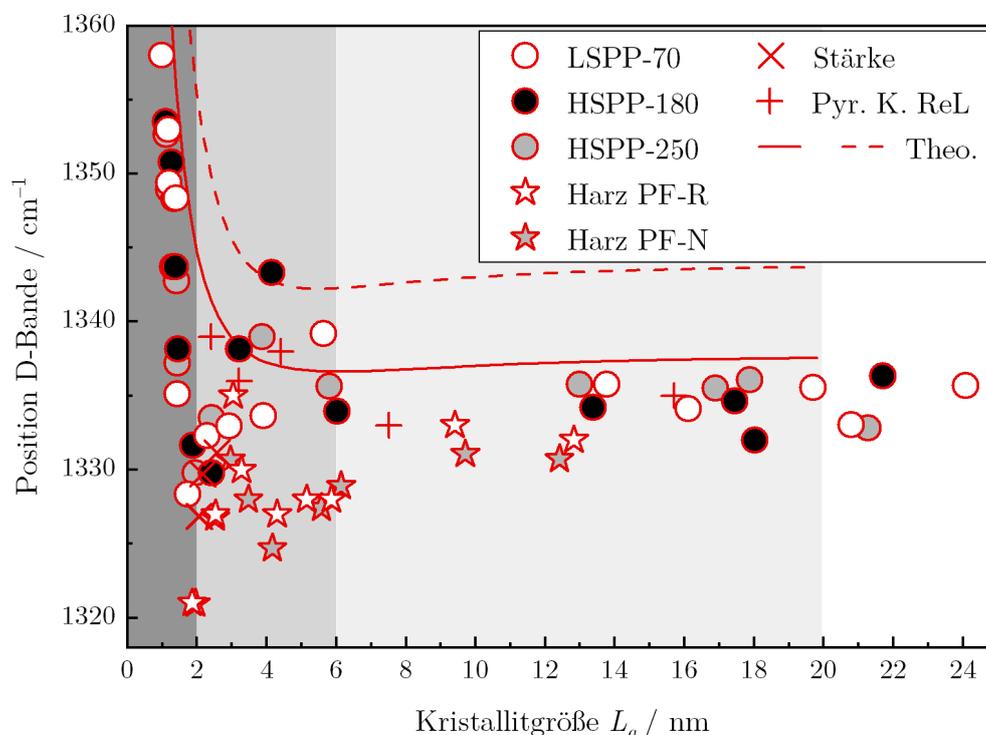


Abbildung 4.23: Die Position der D-Bande in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a lässt eine Klassifizierung der harz- und pechbasierten Proben in einen kristallinen Bereich (Phase III, nicht-graphitisch und Phase IV, graphitisch: weiß unterlegt), den Übergangsbereich (Phase II: hellgrau unterlegt) und amorphen Kohlenstoff (Phase I: dunkelgrau unterlegt) zu. Das theoretische Modell von Campbell und Fauchet reproduziert die experimentellen Daten im Kristallitgrößenbereich $L_a > 4$ nm und qualitativ auch im Bereich unterhalb 2 nm (Linien).

Das theoretische Modell reproduziert das Verhalten der D-Bande und konnte auch die Verschiebung der D-Bande in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge korrekt darstellen. Wie auch bei der G-Bande, stimmt die Berechnung am besten im kristallinen Bereich mit den Experimenten überein und kann dem Verlauf im molekulartigen Bereich schlechter folgen, da das Material hier keine langreichweitige Ordnung wie in Graphen besitzt. Die Elektronen- und Phononendispersion von Graphen und somit die Beschreibung durch das Modell von Campbell und Fauchet sind hier nicht mehr gültig. Dennoch ist der Trend des Modells dem Experiment in Phase I nahe. Den Fluktuationen der experimentellen Werte in Phase II, zwischen 2 nm und 4 nm, folgt die Kurve jedoch nicht. Die strukturellen Prozesse in den Probenserien mit verschiedenen Vorläuferverbindungen sind derart unterschiedlich, dass sie zwischen den Serien zu unterschiedlichem Verhalten der D-Banden-Position führen. Dies wird in dem theoretischen Modell, welches auf der langreichweitigen Struktur von Graphen basiert, nicht abgebildet.

Insgesamt stellt die experimentell und theoretisch ermittelte Position der D-Bande eine geeignete Methode zur Klassifizierung von Kohlenstoffen auf Basis von überwiegend sp^2 -strukturierten Ausgangsmaterialien in die zwei molekulartigen Phasen I, II und dem kristallinen Bereich bestehend aus Phase III und IV dar. Diese Phasen entsprechen amorphem Kohlenstoff, der Übergangsphase, nicht-graphitischem Kohlenstoff und graphitischem Kohlenstoff. In Abbildung 4.22 und 4.23 sind die Phasen jeweils durch einen dunkelgrauen, hellgrauen und weißen Bereich markiert. Die Asymmetrie der π - und π^* -Bänder der Elektronendispersion spiegelt sich in den Berechnungen durch die Aufspaltung der D-Mode in zwei Bänder wider. Dies bestätigt die Gültigkeit des Modells von Campbell und Fauchet für die anregungswellenlängenabhängige Position der D-Bande.

Das Modell von Campbell und Fauchet erlaubt auch die Linienform der Raman-Banden als Funktion der Kristallitgröße L_a zu berechnen. Ein Vergleich mit den experimentellen Daten verdeutlicht die Abgrenzung zwischen kristallinen und molekulartigen Kohlenstoffstrukturen. Abbildung 4.24 zeigt drei Spektren der auf dem Pech LSPP-70 basierenden Probenserie, aufgenommen mit der 633 nm-Laserlinie. Exemplarisch für graphitischen Kohlenstoff (Phase IV) dient die Probe mit $L_a = 21$ nm, für die nicht-graphitischen Kohlenstoffe (Phase III) wurde die Probe mit $L_a = 13$ nm ausgewählt. Für den Grenzbereich der Gültigkeit des Modells, also den Übergangsbereich zwischen molekularen und kristallinen Strukturen (Phase II), ist das Raman-Spektrum der Probe mit $L_a = 4$ nm gezeigt. Die theoretischen Linienformen der D- und G-Bande sind durch blaue bzw. rote Linien dargestellt. Durch Verfeinerung von Γ in Gleichung 4.4.1 wurden die Linienformen an die experimentellen Daten angepasst. Die theoretisch ermittelten Werte für Γ der D- und G-Bande der anderen Proben aus der LSPP-70 und PF-R Probenserie und die experimentell ermittelten Halbwertsbreiten sind im Anhang in Abbildung 19 zu finden.

Die D- und G-Bande des Spektrums des graphitischen ($L_a = 21$ nm, oben) und nicht-graphitischen Kohlenstoffs ($L_a = 13$ nm, Mitte) lassen sich in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell anpassen. Hier sind die Strukturen kristallin und sind durch das Modell von Campbell und Fauchet, basierend auf Graphen, beschreibbar. Ist das Netzwerk der Kohlenstoffeinheiten wie in Phase I und II zerstört, besteht auch die Phononen- und Elektronendispersion von Graphen nicht weiter. Je größer die Amorphie in den Phasen I und II, desto schlechter können die Raman-Banden durch das Modell beschrieben werden. Dies zeigt sich in den berechneten Raman-Banden der pechbasierten Probe mit einer Kristallitgröße von $L_a = 4$ nm: Die experimentell bestimmte Linienform insbesondere der D-Bande, kann nicht durch die Berechnungen widergespiegelt werden. Die Positionen der experimentell ermittelten Raman-Banden werden hier in weniger guter Übereinstimmung mit dem Experiment reproduziert. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Verbreiterung der Raman-Signale im Modell durch zwei Faktoren bestimmt wird. Dies ist zum einen der Parameter Γ in Gleichung 4.4.1, welcher wie auch σ_1 aus der WAXS-Anpassung die strukturelle Unordnung widerspiegelt (siehe Abbildung 4.6). Da die $\mathbf{q} = 0$ (G-Bande) bzw. $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ -Auswahlregel (D-Bande) in Strukturen mit kleinem L_a

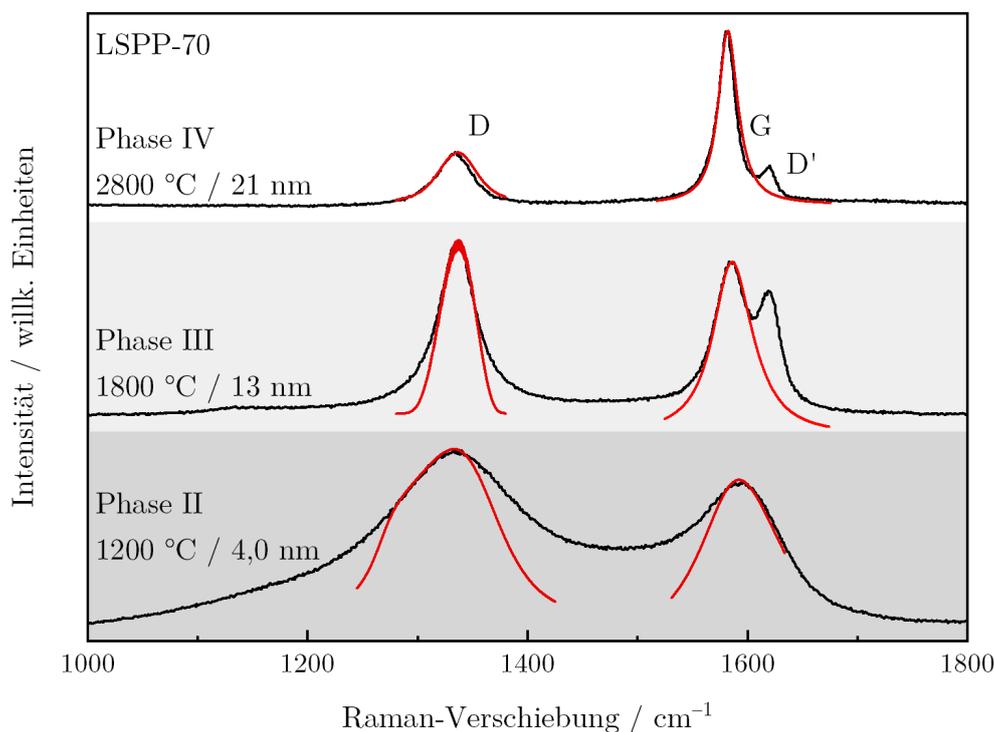


Abbildung 4.24: Durch das Campbell und Fauchet-Modell lässt sich die Linienform der D- und G-Bande (blaue und rote Linien) für nicht-graphitische und graphitische Kohlenstoffe (Phase IV, LSPP-70 mit $L_a = 21$ nm) reproduzieren. Durch die Position der D-Bande ist keine weitere Unterscheidung zwischen Phase III und IV möglich. Bei Kohlenstoffen in der Übergangsphase (Phase II, LSPP-70 mit $L_a = 4$ nm), ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten geringer.

aufweicht, trägt zum anderen auch die Überlagerung der verschiedenen Phononenfrequenzen im eingeschränkten Zustand zur Verbreiterung bei. Die Überlagerung hängt dabei von der Kristallitgröße L_a ab. Im Experiment können zur Verbreiterung der Raman-Banden noch zusätzliche Effekte, wie die Größenverteilung der Kristallite in der Probe oder auch Unordnung aufgrund einer hohen Defektdichte etc., beitragen.

Anhand der Korrelation der aus den WAXS-Diffraktogrammen bestimmten Kristallitgröße L_a mit der Linienform der Raman-Spektren, der Positionen der D- und G-Bande, den Ergebnissen der ESR-Spektroskopie sowie dem Strukturparameter für die Verteilung der nächsten Nachbarn eines Kohlenstoffatoms σ_1 (WAXS) können die Probenreihen mit den unterschiedlichen sp^2 -hybridisierten Vorläuferstrukturen in vier Phasen klassifiziert werden: amorpher Kohlenstoff (Phase I), Übergangsphase (Phase II), nicht-graphitischer Kohlenstoff (Phase III) und graphitischer Kohlenstoff (Phase IV). Abbildung 4.25a) zeigt schematisch den Transformationsprozess von amorphem Kohlenstoff zu graphitischem Kohlenstoff. Als Zwischenstadien während der Temperaturbehandlung bilden sich eine Übergangsphase und nicht-graphitischer Kohlenstoff (Phase II und III). In Abbildung 4.25b) ist ein detaillierteres Schema der Strukturen, die sich

während der Temperaturbehandlung aus den verschiedenen sp^2 -hybridisierten Vorläuferverbindungen formen und deren Raman-Signale detektiert werden, dargestellt.

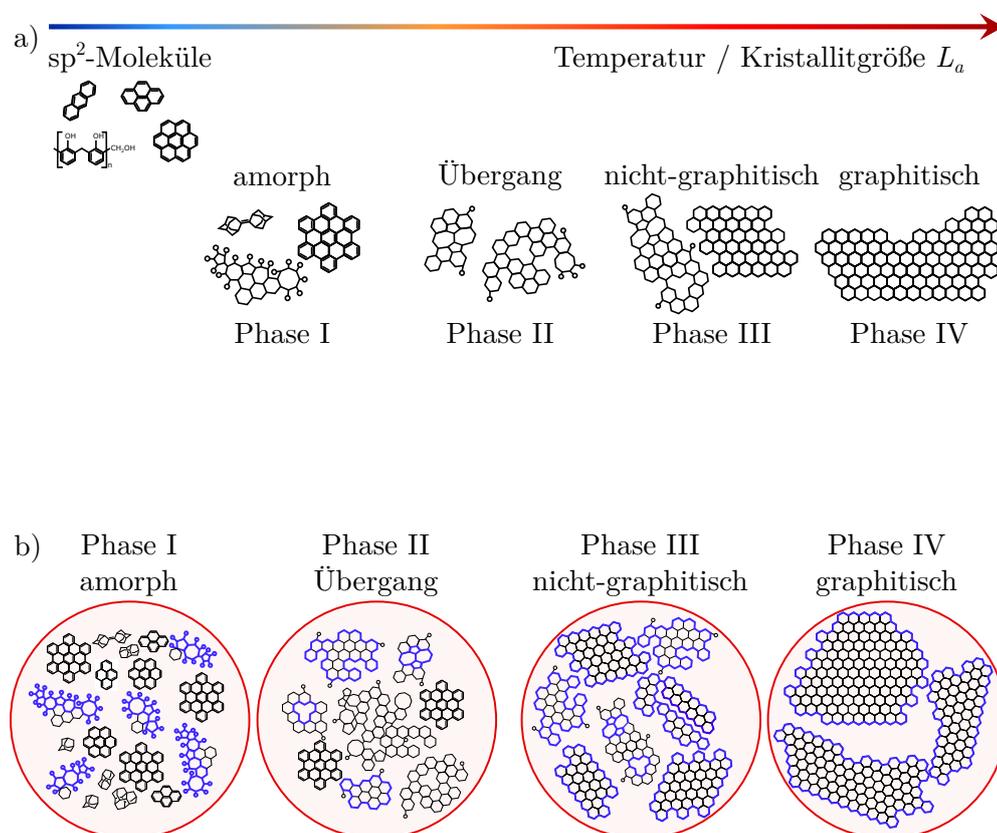


Abbildung 4.25: Phaseinteilung der Kohlenstoffe während der Temperaturbehandlung. a) Aus sp^2 -hybridisierten Vorläuferstrukturen hergestellte Proben können vier Phasen zugeteilt werden: amorpher Kohlenstoff (Phase I), Übergangphase (Phase II), nicht-graphitischer Kohlenstoff (Phase III) und graphitischer Kohlenstoff (Phase IV). b) Je nach Vorläuferverbindung können sich die Defektart und Art der molekulartigen Strukturen in den vier Phasen unterscheiden. Dies wirkt sich auf einige Charakteristika der detektierten Raman-Spektren aus. Die rote Kreisfläche stellt schematisch den Querschnitt des Laserfokus dar.

4.5 Anleitung zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Proben

Wie anhand von Abbildung 4.15 in Kapitel 4.3.3 demonstriert wurde, ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G nicht universell für eine Charakterisierung von Kohlenstoff-Proben geeignet. Im Gegensatz dazu konnte in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 gezeigt werden, dass eine Größen-Klassifizierung von Kohlenstoffen anhand der Positionen der D- und G-Bande möglich ist. Die Änderungen der experimentell bestimmten Positionen der D- und G-Bande können in großer Übereinstimmung

mit den durch das Campbell und Fauchet-Modell ermittelten Werten beschrieben werden. Dieses Modell berücksichtigt den Effekt des „Phonon confinements“ in kleiner werdenden Kristalliten und basiert auf der elektronischen und phononischen Struktur von Graphen, welches eine langreichweitige Ordnung besitzt. Die Wahl von idealem Graphen als Ausgangspunkt hat den Vorteil, dass dessen Struktur mit hoher Genauigkeit durch *ab initio* DFT-Rechnungen ermittelt werden kann. Darüber hinaus sind Graphenschichten Bestandteile der nicht-graphitischen und graphitischen Kohlenstoffe. Es kann antizipiert werden, dass sich unabhängig von der Vorläuferverbindung das Endprodukt des Temperprozesses, sei es nicht-graphitischer Kohlenstoff (Phase III) oder graphitischer Kohlenstoff (Phase IV), bei der größtmöglichen Temperatur, im Allgemeinen größtes L_a , dem idealen Graphen ($L_a \rightarrow \infty$) annähert. Mit anderen Worten: Eine theoretische Beschreibung von idealem Graphen ($L_a = \infty$) kommend bildet für alle Tempererien einen gleichermaßen geeigneten Ausgangspunkt der Beschreibung der Größenabhängigkeit. Die Vorläuferverbindungen und davon abhängig die ersten Transformationsschritte bei niedrigen Temperaturen, also kleines L_a , können sich extrem unterscheiden. Deshalb gibt es keinen gleichermaßen geeigneten universellen Ansatz einer theoretischen Beschreibung ausgehend von $L_a = 0$ nm als Grenzfall.

Im folgenden Abschnitt wird auf Basis der Resultate aus den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 aufgezeigt, wie in drei Schritten anhand der Linienform des Raman-Spektrums und der Positionen der D- und G-Bande ein Wert für die mittlere Kristallitgröße L_a abgeschätzt werden kann. Diese Vorgehensweise zur Charakterisierung von Kohlenstoff-Proben mit unbekannter Kristallitgröße durch Analyse der Raman-Spektren ist in Abbildung 4.26 exemplarisch für zwei Proben dargestellt. Von den Proben ist nur bekannt, dass sie überwiegend aus sp^2 -hybridisiertem Ausgangsmaterial hergestellt wurden.

1. Linienform Zunächst wird durch die Form der Raman-Banden zwischen dem molekulartigen, also Phase I und II, und dem kristallinen Bereich, Phase III und IV, unterschieden, da die Position der G-Bande für Proben im kristallinen und molekulartigen Bereich gleich sein kann. Bei amorphem Kohlenstoff in Phase I und dem Übergangsbereich in Phase II sind im Raman-Spektrum breite, überlappende Signale zu sehen. Dies ist das erste Merkmal, um Strukturen dem molekulartigen Bereich mit Kristallitgrößen $L_a < 6$ nm zuzuordnen. Ist die Linienform der Banden hingegen scharf und die Banden überlappen nicht, ist die Probe Phase III oder IV mit $L_a > 6$ nm zuzuordnen (siehe auch Abbildung 4.3, 4.4 und 4.5).

In dem Beispiel in Abbildung 4.26 in dem oberen Bild können folgende Schlüsse gezogen werden: Die Linienform von Probe (1) lässt auf eine Struktur im kristallinen Bereich schließen, also Phase III oder IV. Das Raman-Spektrum von Probe (2) ist typisch für den molekulartigen Bereich, also Phase I oder II.

2. Position der G-Bande In den kristallinen Phasen III und IV ist die Position der G-Bande eine gute Größe zur Bestimmung von L_a . Durch das Modell

von Campbell und Fauchet können die experimentellen Werte mit hoher Übereinstimmung beschrieben werden. Daher eignen sich die theoretisch bestimmten Werte der kristallitgrößenabhängigen Position der G-Bande als Vergleichskurve (siehe Abbildung 4.19). So kann den Frequenzen der G-Mode der verschiedenen Proben in der kristallinen Phase der entsprechende L_a -Wert zugeordnet werden. In Phase I und II ist das theoretische Modell für die Bestimmung von L_a zu ungenau. Die experimentellen Werte enthalten nicht nur Beiträge von hexagonal strukturierten Kohlenstoffsegmenten, sondern auch von kettenförmigen sp^2 -hybridisierten Verbindungen. Diese beeinflussen das Signal der G-Banden-Position, wodurch die G-Bande zur Identifizierung von L_a ungeeignet scheint.

Für das Beispiel in Abbildung 4.26 bedeutet dies: Die Position der G-Bande der beiden Proben ist sehr ähnlich und liegt bei 1586 cm^{-1} . Anhand der Vergleichskurve aus dem Campbell und Fauchet-Modell (schwarze Linie) würde dies entweder eine Kristallitgröße zwischen 0 nm und 1 nm oder aber zwischen 9 und 10 nm entsprechen. Die rote Linie markiert die Position der G-Bande und die Kreise deuten den Schnittpunkt der Position der G-Bande mit der Vergleichskurve an. Da Probe (1) wegen der Linienform der Raman-Banden bereits dem kristallinen Bereich zugeordnet werden konnte (weiß unterlegt), kann deren Kristallitgröße L_a bereits durch die Bestimmung der Position der G-Bande zu 9 nm ermittelt werden.

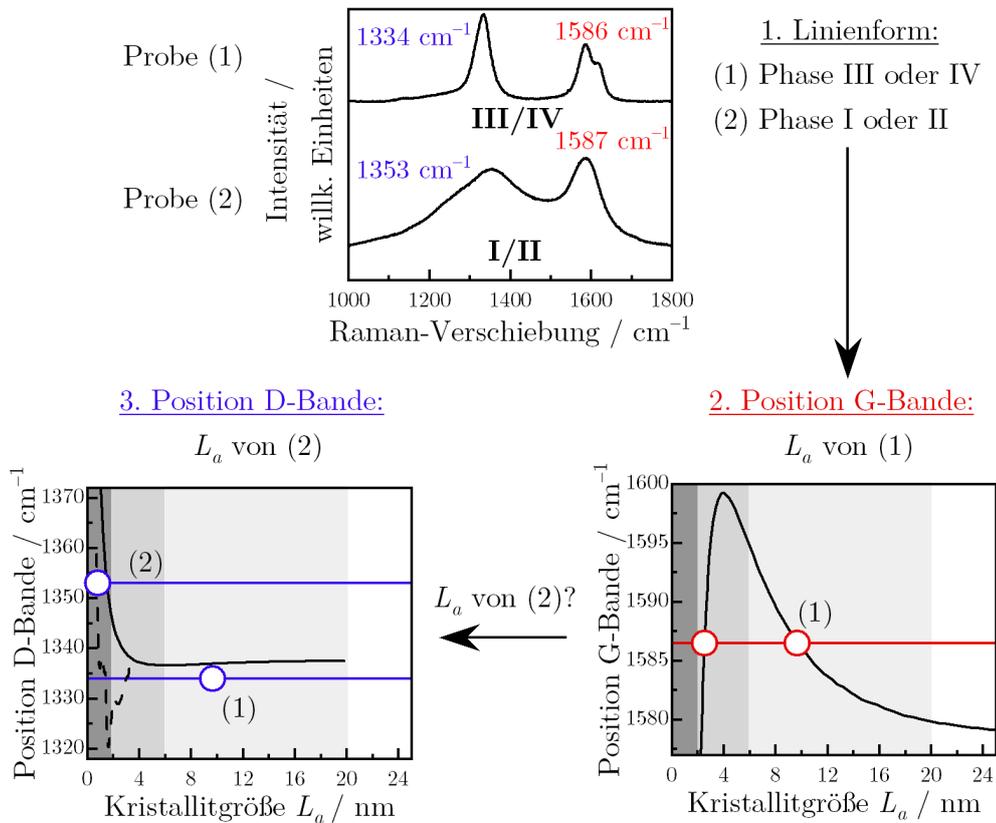
3. Position der D-Bande Der Kurvenverlauf des Modells von Campbell und Fauchet stimmt in Phase I und II nicht mit den experimentellen Werten überein. Daher kann es hier nicht als Vergleichskurve zur genaueren Abschätzung des L_a -Wertes verwendet werden. Hier sollten zum Abgleich die bisher bekannten experimentellen Werte der Proben aus den unterschiedlichen Vorläufern für die Position der D-Bande herangezogen werden. Bei Betrachtung der Position der D-Bande grenzt sich Phase I von Phase II im molekulartigen Bereich mit Kristallitgrößen unterhalb 6 nm eindeutig ab. Befindet sich die Position der D-Bande des gemessenen Spektrums zwischen ca. 1320 cm^{-1} und 1338 cm^{-1} , lässt dies auf Phase II schließen. Die experimentellen Werte sind in Abbildung 4.26 links unten durch eine gestrichelte Linie dargestellt und entsprechen den Ergebnissen aus Abbildung 4.23. In diesem Bereich liegt die Kristallitgröße L_a typischerweise zwischen 2 nm und 6 nm. Die Position der D-Bande von Kohlenstoffsegmenten in Phase I, also mit einer Größe zwischen 0 nm und 2 nm, befindet sich bei 1338 cm^{-1} bis 1370 cm^{-1} . Hier werden die Werte aus dem Experiment durch das theoretische Modell größtenteils ausreichend beschrieben. Im Grenzbereich zwischen Phase I und II bei ca. 2 nm weicht die Kurve jedoch von den experimentellen Werten der Position der D-Bande ab. Zur Abschätzung der Kristallitgröße eignet sich also eine Kombination der theoretischen Kurve und der experimentellen Trends.

Die D-Bande ist im Gegensatz zur G-Bande für Phase III und IV kein geeignetes Unterscheidungsmerkmal, da die Position mit Verwendung der 633 nm-Laserlinie bei ca. 1335 cm^{-1} , typisch für Graphen oder Graphit, nahezu konstant ist (siehe Abbildung 4.23) [49, 50].

Angewendet auf die Beispielpromen in Abbildung 4.26 ergibt sich: Die Position der G-Bande ist nicht ausreichend, um die Kristallitgröße L_a von Probe (2) zu bestimmen. Hier muss deshalb zusätzlich die Position der D-Bande herangezogen werden. Der Verlauf der Position der D-Bande in Phase I unterscheidet sich stark von dem in Phase II, wodurch eine Zuordnung von Probe (2) der Phase I möglich ist. In Abbildung 4.26 zeigen die blauen Linien die Position der D-Bande von Probe (2) und vergleichsweise auch für Probe (1). Die Kreise stellen wie bereits bei der G-Bande die Schnittpunkte der Vergleichskurven mit der D-Banden-Position des Spektrums von Probe (1) und (2) dar. Ein Vergleich mit dem Campbell und Fauchet-Modell und den experimentellen Daten ergibt einen L_a -Wert von ca. 1 nm für Probe (2).

Als Fazit der Analyse durch Raman-Spektroskopie von Probe (1) und (2) lässt sich also festhalten: Probe (1) besteht aus nicht-graphitischem oder graphitischem Kohlenstoff, Phase III oder IV, mit einer Kristallitgröße von ungefähr 9 nm. Eine Unterscheidung zwischen Phase III und IV ist anhand der Linienform der 2D-Bande wie in Kapitel 4.2 gezeigt möglich, wird an dieser Stelle aber nicht detailliert besprochen, da der Fokus hier auf der Position der G- und D-Bande liegt. Eine Analyse der 2D-Bande ist zur Abschätzung von L_a nicht notwendig, da sie hauptsächlich Informationen über die unterschiedliche Stapelordnung in Phase III und IV enthält, aber nicht über die laterale Ausdehnung der Graphenlagen L_a . In allen hier untersuchten Probenserien ist die 2D-Bande von Proben mit $L_a \approx 9$ nm so geformt, wie es für nicht-graphitischen Kohlenstoff, also Phase III, typisch ist. Probe (2) ist amorphem Kohlenstoff, Phase I, zuzuordnen. Die laterale Ausdehnung der Kohlenstoffsegmente beträgt ca. 1 nm. Als Beispiel in Abbildung 4.26 wurde die pechbasierte LSPP-70-Probe, welche bei 400 °C hergestellt wurde, als Probe (1) und die harzbasierte PF-R-Probe, bei 1800 °C hergestellt, als Probe (2) gewählt. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie stimmen mit den L_a -Werten der WAXS-Analyse überein. Wenn die Hybridisierung des Vorläufermaterials bekannt ist, ist die Analyse der Raman-Banden also eine geeignete Methode zur Ermittlung der Kristallitgröße.

In diesem Zusammenhang sollen auch mögliche Fehlerquellen und Unsicherheiten diskutiert werden. Die Ergebnisse der Abhängigkeit der Positionen der Raman-Banden von der Kristallitgröße könnten beispielsweise durch uniaxiale und biaxiale Spannungen, geladene Verunreinigungen oder Interkalationen verfälscht sein. Dazu gibt es einige Arbeiten, in denen Untersuchungen an Graphen, Graphit und Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt wurden. Die Einflüsse sind für die verschiedenen Raman-Banden unterschiedlich. Die Position der D-Bande bleibt von Verunreinigungen und Interkalationen unberührt, da die genannten Einflüsse laut den Arbeiten von Zhao *et al.* und Casiraghi *et al.* nicht zum Streuprozess der D-Bande beitragen [228, 229]. Ob sich auch Verspannungen auf die D-Bande auswirken, ist bisher nur wenig untersucht. In Kohlenstoffnanoröhren jedoch konnte eine Verschiebung der D-Bande bereits festgestellt werden (Rotverschiebung um ca. 10 cm^{-1} bei 0,5 % Dehnung) [240]. Der Effekt von Interkalationen, Dotierungen sowie Spannung und Dehnung auf



Ergebnis:

Probe (1): $L_a \approx 9$ nm, nicht-graphitisch/graphitisch (Phase III/IV)

Probe (2): $L_a \approx 1$ nm, amorph (Phase I)

Abbildung 4.26: Die Klassifizierung von Kohlenstoff-Proben und Bestimmung des L_a -Wertes lässt sich in drei Schritte einteilen: 1. Zuordnung in molekulartigen (Phase I/II) oder kristallinen (Phase III/IV) Bereich anhand der Linienform der Raman-Banden. Der Vergleich der theoretischen mit den experimentell bestimmten Kurven lässt die Ermittlung von L_a zu: 2. Abschätzung von L_a in Phase III/IV durch die Position der G-Bande und 3. Abschätzung von L_a in Phase I/II durch die Position der D-Bande. Rote bzw. blaue Linien stellen die Position der Raman-Banden von Probe (1) und (2) dar. Rote und blaue Kreise markieren die Schnittpunkte der Vergleichskurven (gestrichelte und durchgezogene schwarze Linien) mit den für Probe (1) und (2) ermittelten Werten aus den Raman-Spektren.

die 2D- und G-Bande ist mehrfach untersucht und belegt [154, 227–229, 241–244].

Um die Proben verlässlich charakterisieren und die experimentellen Daten mit den universellen Kurven des Campbell und Fauchet-Modells vergleichen zu können, muss also sichergestellt sein, dass die Raman-Daten der Proben unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden. Vor allem die Temperatur sollte in einem Bereich liegen, bei der die Annahme der langreichweitigen Ordnung in Graphen, also auch die Elektronen- und Phononenstruktur, ihre Gültigkeit

behalten. Die Grundlagen der theoretischen Kurve müssen möglichst an das Ausgangsmaterial für die Berechnungen angepasst sein. In diesem Fall ist dies graphitischer Kohlenstoff, für den die Elektronen- und Phononendispersion von Graphen geeignete Startwerte liefern.

Durch die in dieser Arbeit ermittelten Resultate sind nun Vergleichskurven für verschiedene sp^2 -hybridisierte Vorläuferverbindungen erstellt und unbekannte sp^2 -strukturierte Kohlenstoff-Proben können charakterisiert werden. Sind die genannten Voraussetzungen erfüllt, dient die Analyse durch Raman-Spektroskopie als schnelle und zuverlässige Methode, um verschiedene aus Kohlenstoff bestehende Materialien zu klassifizieren und die Kristallitgröße abzuschätzen. Vorläuferverbindungen mit anderer Hybridisierung wie Propan, aus dem der pyrolytische ReL-Kohlenstoff hergestellt wurde, unterscheiden sich in den Raman-Experimenten leicht von den sp^2 -strukturierten Ausgangsmaterialien. Die Position der G-Bande als Funktion der Kristallitgröße L_a weicht wegen der hohen Anzahl von funktionellen Gruppen von den Werten der aus Pech und Harz hergestellten Probenserien ab. Qualitativ beschreibt das Verhalten der aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL hergestellten Probenserie jedoch denselben Trend wie die Position der G-Bande der pech- und harzbasierten Proben. Abgesehen von den in Kapitel 4.4.1 beschriebenen zusammenhängenden Bereichen mit hoher Unordnung funktioneller Gruppen ist die Struktur der hexagonal angeordneten Segmente also vermutlich den bei hohen Temperaturen hergestellten pechbasierten Proben ähnlich. Die Position der D-Bande der aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL hergestellten Proben in Abhängigkeit von L_a folgt dem Trend der aus dem Campbell und Fauchet ermittelten Kurve und entspricht quantitativ den Werten der auf Pech basierenden Proben.

Da aber oft auch sp^3 -hybridisierte Ausgangsmaterialien und andere Strukturen genutzt werden, um Kohlenstoffe herzustellen, wurden auch karbonisierte und graphitisierte Nanodiamanten und Adamantan durch Raman-Spektroskopie untersucht. Auch in einem Kugelmühlenprozess hergestellte Mechanokohlenstoffe wurden analysiert. Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln 5 und 6 vorgestellt.

5 Transformation sp^3 -hybridisierter Strukturen zu graphitischem Kohlenstoff

Im vorherigen Kapitel wurde die Charakterisierung von sp^2 -hybridisierten Vorläuferverbindungen während der Transformation des molekularen Ausgangsmaterials zu ausgedehnten hexagonal strukturierten Kohlenstoffen beschrieben. Durch die Intensitäten, Positionen und Linienformen der Raman-Banden konnten vier Phasen mit typischem Kristallitgrößenbereich identifiziert werden: Phase I - amorpher Kohlenstoff mit $L_a < 2$ nm, Phase II - Übergangsphase mit $L_a = 2$ nm - 6 nm, Phase III - nicht-graphitischer Kohlenstoff mit 6 nm $< L_a < 20$ nm und Phase IV - graphitischer Kohlenstoff mit $L_a > 20$ nm. Da sowohl nicht-graphitischer als auch graphitischer Kohlenstoff mindestens in zwei Dimensionen eine langreichweitige Ordnung aufweist und aus Graphenschichten besteht, können die Raman-Daten theoretisch auf Basis der elektronischen Struktur und Phononendispersion von Graphen beschrieben werden.

Die strukturellen Umformungsprozesse in amorphem Kohlenstoff und in der Übergangsphase sind jedoch noch unklar: Während der Transformation brechen Bindungen auf und formen sich neu, wie in Kapitel 2.3.3 durch ESR-Experimente bestätigt wurde. Dabei liegt die Vermutung nahe, dass neben sp^2 -gebundenen Strukturen auch sp^3 -hybridisierte Bindungen (diamantartig) und kettenförmige Strukturen existieren. Zudem liegt die Raman-Bande des Diamant-Volumenkristalls, ein 1-Phononen-Prozess der optischen Phononen am Γ -Symmetriepunkt in der Brillouinzone, bei 1332 cm^{-1} und somit im Bereich der D-Bande [245–248]. Raman-Signale von diamantartigen Strukturen könnten also durchaus ein weiterer Grund für die Verbreiterung der D-Bande und Teil der möglichen Fehlinterpretationen bei kleinen Strukturgrößen in den Phasen I und II sein. Es stellt sich also die Frage, in welcher Art und Weise strukturelle Veränderungen in sp^3 -hybridisierten Ausgangsmaterialien durch thermische Behandlung stattfinden und inwiefern dies durch die Analyse der Raman-Spektren ersichtlich ist. Außerdem gilt es herauszufinden, ob und wie sich sp^3 -hybridisierte Vorläufer in graphitische Kohlenstoffe, also hochgeordnete sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffe, transformieren.

Aus diesem Grund wird im Folgenden die strukturelle Veränderung von sp^3 -hybridisierten Ausgangsmaterialien analysiert. Zum einen werden Nanodiamanten, welche sich unter Temperaturbehandlung bekannterweise schon ab 700 $^\circ\text{C}$

in sogenannte „Carbon onions“ umwandeln [30], und zum anderen getempertes Adamantan, die kleinste Einheit eines Diamanten, untersucht [97]. Über Adamantan ist bezüglich der strukturellen Transformation durch thermische Behandlung nur bekannt, dass es sich in pechähnliches Material umwandelt [249]. Diese Materialien bestehen aus einem reinen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffnetzwerk und dienen daher als idealer Ausgangspunkt zur Klärung der obigen Fragestellung.

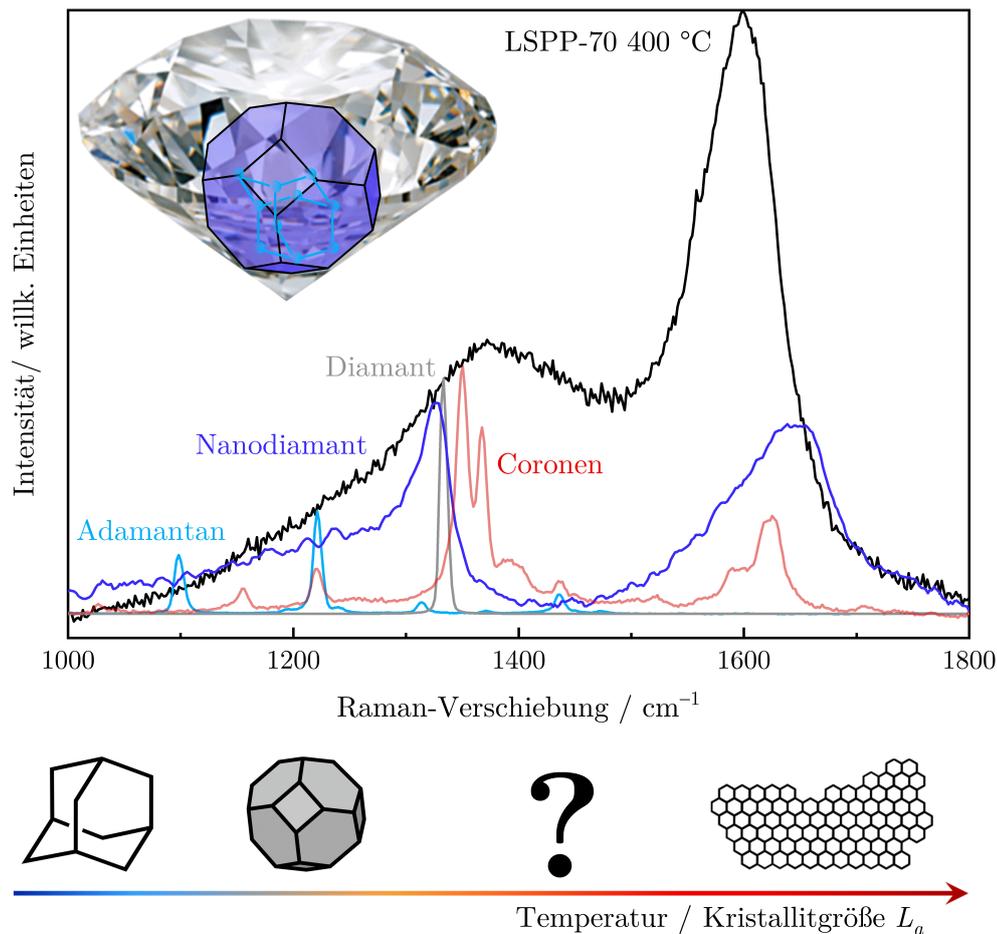


Abbildung 5.1: Die Breite der Raman-Banden von amorphem Kohlenstoff wie das bei 400 °C thermisch behandelte Pech LSP-70 (schwarze Linie) können aus einer Kombination von Signalen sp^3 -strukturierter Vorläufer wie Nanodiamant (blaue Linie) und Adamantan (hellblaue Linie) sowie sp^2 -hybridisierten Molekülen wie Coronen (rote Linie) resultieren. Nanodiamant und Adamantan sind Bausteine des Diamanten (graues Spektrum) [53, 55]. Des Weiteren gilt es zu untersuchen, wie und bei welcher Temperatur diamantartige Strukturen in hexagonal aufgebaute Kohlenstoffnetzwerke übergehen. Als Anregungswellenlänge wurde 325 nm verwendet.

Ein Vergleich der Raman-Spektren der genannten sp^3 -hybridisierten Materialien mit dem Spektrum der bei 400 °C aus dem Pech LSP-70 hergestellte Probe mit amorphen Strukturen (schwarze Linie) ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Das Spektrum von Diamant ist in dunkelblau, von Nanodiamant in blau und

von Adamantan in hellblau dargestellt. In dem Spektrum des pechbasierten Kohlenstoffs befinden sich vermutlich überwiegend Signale sp^2 -hybridisierter molekularer Strukturen wie Coronen (rote Linie), doch der Anteil der sp^3 -hybridisierten Bindungen kann die Linienform der Raman-Banden maßgeblich mitbestimmen.

5.1 Umwandlung von Nanodiamant zu graphitischem Kohlenstoff

Um zu untersuchen, bei welchen Tempertemperaturen sich Nanodiamantstrukturen in reine sp^2 -hybridisierte Einheiten umwandeln, werden zunächst die Raman-Spektren der bis zu 3000 °C thermisch behandelten Nanodiamant-Proben in Abbildung 5.2 diskutiert. Während des Temperprozesses durchlaufen sie mehrere Phasen, bis sie schließlich zu graphitischem Kohlenstoff transformiert werden. Um die Raman-Signale der sp^3 -hybridisierten Bindungen mit möglichst großer Intensität detektieren zu können, wurde als Anregungswellenlänge 325 nm verwendet, da hier der Streuquerschnitt von sp^3 -Bindungen gegenüber den sp^2 -hybridisierten Bindungen größer als unter Verwendung von Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich ist [31, 51, 250, 251]. Der effektive Streuquerschnitt der Raman-Moden verschiedener Diamanten, Nanodiamant und Adamantan ist im Anhang in Abbildung 20 zu finden.

Beginnend von unten nach oben mit steigender Tempertemperatur sind in den Raman-Spektren der bis 700 °C thermisch behandelten Proben (dunkelgrau unterlegt) die für Nanodiamant typischen Raman-Banden zu sehen: die aufgrund des „Phonon confinements“ zu ca. 1325 cm^{-1} rotverschobene Diamant-Bande [252–254] und eine breite asymmetrische Bande bei ca. 1640 cm^{-1} . Für die Raman-Bande bei 1640 cm^{-1} gab es im Laufe der Jahre mehrere mögliche Erklärungen: J. L. Birman ordnete diese Mode zunächst einem 2-Phononen-Prozess mit zwei transversal akustischen Phononen zu [247]. Merkulov *et al.* beschrieben das Signal als G-Mode in amorphem Kohlenstoff, in dem sp^2 -hybridisierte Bindungen direkt von sp^3 -gebundenen Strukturen umgeben sind. Dadurch sind die Bindungen starrer und die Position der Bande zeigt eine Blauverschiebung [251, 255]. Auch Mykhaylyk *et al.* begründeten die Herkunft der Bande mit einer Mischung aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Bindungen [31]. Ferrari und Robertson schlugen tetraedrisch-amorphen Kohlenstoff vor. Dieser könne nur mit Anregung im ultravioletten Bereich anhand dieser Bande bei 1640 cm^{-1} identifiziert werden [222, 256]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Raman-Bande bei 1640 cm^{-1} sowie die Bande bei 1325 cm^{-1} im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit nach Abzug des starken Untergrundes auch mit der 488 nm- und weniger ausgeprägt auch mit der 514 nm-Laserlinie beobachtet werden konnte (siehe Anhang Abbildung 21). Weitere Erklärungsansätze ziehen olefinische Gruppen [257] und „Dumbbell“-Defekte in Betracht [253]. Am plausibelsten sind jedoch die Rückschlüsse aus Oxidationsexperimenten von Mochalin *et al.*, welche eine Überlagerung aus einem G-Band-ähnlichem Signal bei ca. 1590 cm^{-1} ,

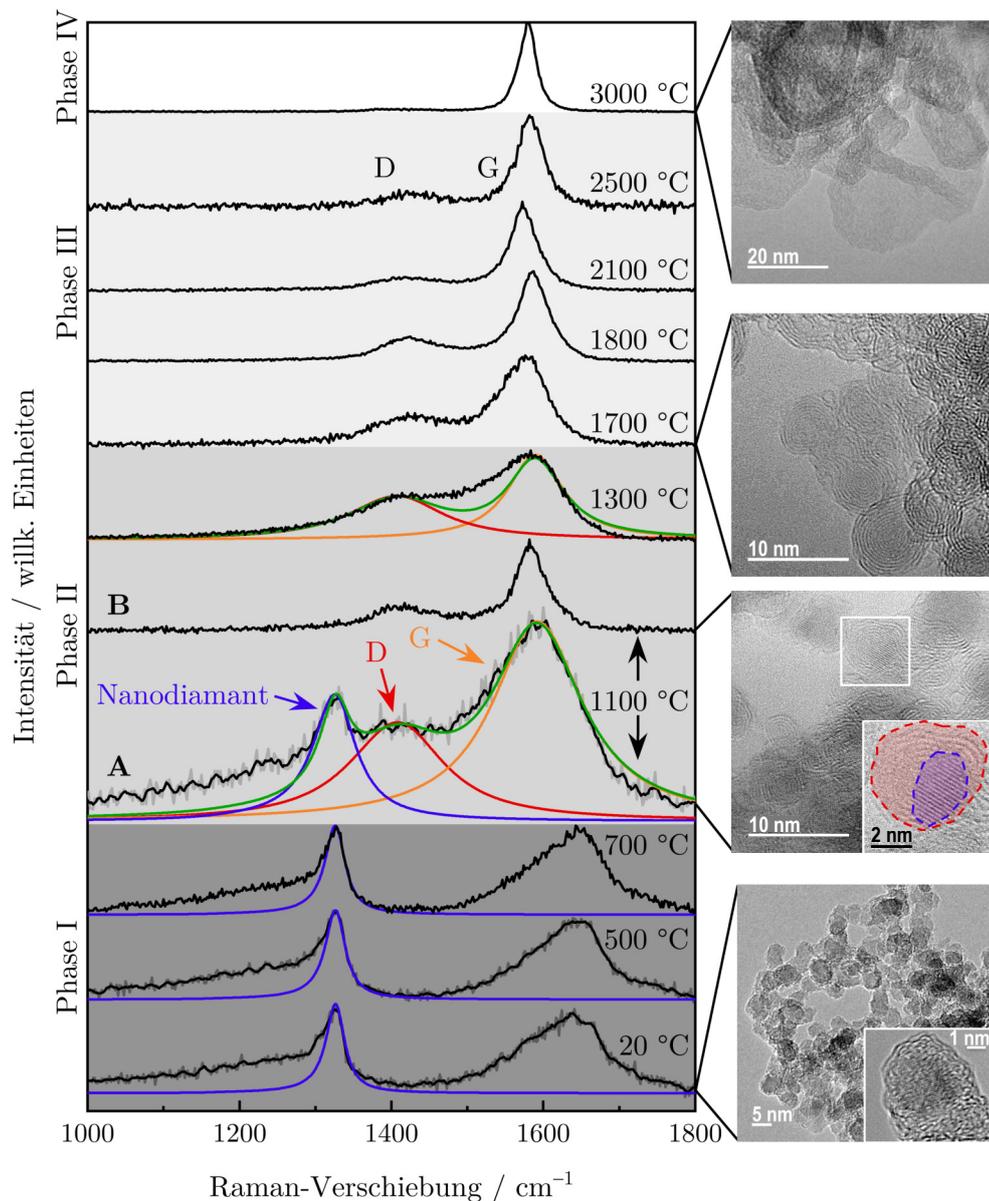


Abbildung 5.2: In der Übersicht der Raman-Spektren der aus Nanodiamant hergestellten Kohlenstoffe sind die Proben mit reinem Nanodiamant-Signal in Dunkelgrau unterlegt, die Übergangsphase von Nanodiamantstrukturen zu „Carbon onions“ in Hellgrau, die nicht-graphitische Phase der „Carbon onions“ in hellerem Grau und die graphitische Phase in Weiß markiert. Zu den verschiedenen Bereichen ist jeweils eine TEM-Aufnahme auf der rechten Seite gezeigt. Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm aufgenommen.

der Beugeschwingung von OH-Gruppen bei ca. 1640 cm^{-1} und der Streckschwingung von CO-Gruppen bei ca. 1740 cm^{-1} nachwies [258]. Rechts unten in Abbildung 5.2 ist eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme (TEM) der unbehandelten Nanodiamant-Probe dargestellt.

Typisch für die in Abbildung 5.2 dargestellten Raman-Spektren der auf Nanodiamant basierenden Proben ist eine Schulter auf der niederfrequenten Seite der Nanodiamant-Bande von ca. 1000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} . Diese Schulter setzt sich aus mehreren Signalen zusammen. Die sogenannte „T“-Bande ist ein Merkmal der Phononenzustandsdichte und bei Anregung im ultravioletten Bereich durch Resonanzeffekte mit den σ -Zuständen zwischen 1050 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} detektierbar [250, 256, 259–261]. Sie trägt zu dem breiten Signal im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} bei. Das Signal bei etwas höheren Wellenzahlen um ca. 1150 cm^{-1} deutet auf die Präsenz von *trans*-Polyacetylen hin. Dieses bildet sich vermehrt an Korngrenzen [218, 256, 262]. Ein weiteres Signal, bei ca. 1250 cm^{-1} , resultiert ebenfalls aus der Phononenzustandsdichte und tritt in amorphem, ungeordnetem Diamant auf [31, 253, 255]. Zwar besitzen auch PAKs Schwingungen mit Frequenzen um ca. 1250 cm^{-1} , jedoch sind solche Signale in diesem Temperaturbereich bis 700 °C aufgrund des sp^3 -hybridisierten Vorläufers eher unwahrscheinlich.

Bei 1100 °C scheint eine Mischphase zu existieren (hellgrau unterlegt in Abbildung 5.2). Verschiedene Positionen auf der Probe zeigen unterschiedliche Raman-Signale. Die Banden sind in beiden Spektren **A** und **B** breit und überlappen, was bereits ähnlich im amorphen Bereich (Phase I) und im Übergangsbereich (Phase II) der pech- und harzbasierten Proben beobachtet werden konnte. In Spektrum **A** sind bereits die Banden im Bereich der D- und G-Bande zu erkennen. Neben diesen Signalen von sp^2 -hybridisierten Bindungen wird aber weiterhin das für Nanodiamant typische Signal bei 1325 cm^{-1} detektiert. Ein ähnliches Spektrum beobachteten auch *Obraztsova et al.* in getemperten Nanodiamant-Proben [263]. Auch die für Nanodiamant typische Schulter zwischen 1000 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} ist hier zu erkennen. Es existieren also sowohl sp^3 - als auch sp^2 -hybridisierte Bereiche in diesem Material. Auch die TEM-Aufnahme rechts neben dem Raman-Spektrum in Abbildung 5.2 zeigt eine gemischte Struktur aus einer zwiebelartig aufgebauten Abfolge von sp^2 -hybridisierten Schichten (rot gefärbt) mit einem diamantartigen Kern (blau gefärbt). An anderen Positionen der Probe jedoch ist keines der Nanodiamant-Signale bei 1325 cm^{-1} und zwischen 1000 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} zu erkennen, wie in Spektrum **B** zu sehen ist. Hier ist nur die für amorphen Kohlenstoff typische überlappende D- und G-Bande zu erkennen. Die Transformation von den bis einschließlich 700 °C getemperten Nanodiamant-Proben, welche ausschließlich nanodiamant-typische Raman-Signale zeigen, zu gemischten Strukturen findet also in einem kleinen Temperaturbereich zwischen 700 °C und 1100 °C statt und verläuft offensichtlich inhomogen. Bereiche, in denen sich eine Mischung aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Bindungen bildet, befinden sich neben Bereichen, die hauptsächlich aus sp^2 -Strukturen bestehen. Diese inhomogenen Strukturen charakterisieren die Übergangsphase von Nanodiamant zu den „Carbon onions“. Bei den Proben, welche bei Temperaturen über 1100 °C hergestellt wurden, konnte das diamantartige Raman-Signal bei 1325 cm^{-1} nicht mehr detektiert werden. Die D- und G-Banden sind breit und lediglich der niederfrequente Ausläufer der D-Bande ist ein Indiz für noch nicht umgewandelte Strukturen, wie sie in Nanodiamant zu finden sind. Wegen des niederfrequenten Ausläufers ist die Probe,

welche bei 1300 °C hergestellt wurde, noch dem Übergangsbereich, also Phase II, zuzuordnen.

Die bei 1700 °C thermisch behandelte nanodiamantbasierte Probe zeigt geordnetere Strukturen als die bei niedrigeren Temperaturen hergestellten Proben. Auf der rechten Seite in Abbildung 5.2 ist die TEM-Aufnahme der bei 1700 °C synthetisierten Probe gezeigt und bestätigt eine nur noch geringe Anzahl von sp^3 -Bindungen. In den zwiebelartig ausgebildeten sp^2 -hybridisierten Schichten ist kein diamantartiger Kern mehr zu sehen. Das Material ist also nahezu vollständig zu sp^2 -Strukturen transformiert. Im Spektrum der bei 1700 °C thermisch behandelten Probe ist kaum noch ein nanodiamantartiger Ausläufer in der D-Bande erkennbar. Das Signal im Bereich der G-Bande ist noch asymmetrisch, doch die Linienbreite ist kleiner als in den Spektren der Proben, welche bei Temperaturen unterhalb 1700 °C hergestellt wurden. Zudem hat sich die Position der G-Bande zu dem für Graphit und Graphen typischen Wert von ca. 1580 cm^{-1} verschoben [48, 157]. Die Form der G-Mode ist ähnlich wie in den nanodiamantbasierten Proben im Temperaturbereich bis 700 °C und lässt daher vermuten, dass sich noch immer ein geringer Anteil funktioneller Gruppen im Material befindet. Bei einer Temperatur von 1800 °C ist die G-Bande bei 1590 cm^{-1} symmetrisch und im niederfrequenten Bereich der D-Bande ist kein Ausläufer zu erkennen. Im Raman-Spektrum der bei 2100 °C thermisch behandelten Probe ist eine Rotverschiebung der G-Bande zu ca. 1570 cm^{-1} und eine Asymmetrie mit geringerer Intensität zu höheren Wellenzahlen hin zu beobachten. Der Arbeit von Obratsova *et al.* und Bacsa *et al.* nach tritt eine solche Rotverschiebung in perfekt ausgebildeten sphärischen Kohlenstoffschichten auf [263, 264]. Durch die Krümmung der Schichten und der daraus folgenden Änderung der Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen entsteht die Verschiebung der G-Bande von etwa 1580 cm^{-1} zu 1570 cm^{-1} . Mit steigender Temperatur bis zu 2500 °C und 3000 °C ist die Bildung von langreichweitigen Bändern gestapelter Graphenschichten energetisch bevorzugt, woraus sich eine Art Käfig mit hohlem Kern bildet [263]. In der TEM-Aufnahme der bei 3000 °C thermisch behandelten Probe in Abbildung 5.2 sind solche Strukturen zu erkennen. Aufgrund der bandartigen Struktur der gestapelten Graphenschichten verschiebt die G-Bande wieder zurück zu dem für Graphit typischen Wert von ca. 1580 cm^{-1} . Die Intensität der D-Bande nimmt mit steigender Temperatur ab und wird bei 3000 °C nahezu null, was auf eine abnehmende Defektanzahl und zunehmende Ordnung in der Struktur hindeutet [51, 165–168, 175]. Die Proben, welche bei 1700 °C bis 3000 °C hergestellt wurden, können dem kristallinen Bereich (hellgrau und weiß unterlegter Bereich in Abbildung 5.2) zugeordnet werden.

Durch die Analyse der 2D-Bande können Hinweise über den Grad der Stapelung der sp^2 -hybridisierten Zwiebelstrukturen gewonnen werden. Für die bei 1700 °C hergestellte Probe ist erstmals die 2D-Bande, welche eine Stapelung der graphenartigen Schichten signalisiert, detektierbar [5, 63, 208–212]. Abbildung 5.3 zeigt die 2D-Bande der bei 700 °C und 1300 °C bis 3000 °C hergestellten Proben. Dargestellt sind die Messungen mit der 325 nm- und 633 nm-Laserlinie, da der Streuquerschnitt der Raman-Banden der sp^2 -hybridisierten

Kohlenstoffnetzwerke bei Anregung im sichtbaren Bereich größer ist und Details besser zu erkennen sind [31, 51, 250, 251]. Für die 700 °C-Probe konnte wegen zu großem Lumineszenz-Untergrund kein Spektrum mit der 633 nm-Laserlinie aufgenommen werden (dunkelgrau markiert in Abbildung 5.3). Die 2D-Bande im Spektrum der bei 1700 °C thermisch behandelten Probe ist noch nicht so stark definiert wie bei den Proben, welche bei höheren Temperaturen hergestellt wurden. Dennoch ist das Einsetzen der Stapelordnung anhand der Detektion der 2D-Bande generell zu erkennen. Diese Probe ist also eher den nicht-graphitischen Kohlenstoffen (Phase III, helleres Grau in Abbildung 5.3) als dem Übergangsbereich bei Proben mit einer Herstellungstemperaturen von 1300 °C (Phase II, hellgrau in Abbildung 5.3) zuzuordnen. Bei den Proben, welche bei 1800 °C bis 2500 °C präpariert wurden, ist nun deutlich zu sehen, dass sie den nicht-graphitischen Kohlenstoffen zuzuordnen sind. Die 2D-Bande lässt sich außer im Fall der bei 2100 °C getemperten Probe, mit nur einem Lorentzprofil anpassen (siehe Kapitel 4.2) [11, 117–119]. Wie auch die G-Bande im Spektrum der bei 2100 °C hergestellten Probe ist auch die 2D-Bande asymmetrisch und hat mit 50 cm^{-1} eine kleinere Halbwertsbreite als die 2D-Bande der bei 1800 °C und 2500 °C thermisch behandelten Proben mit einer Halbwertsbreite von 85 cm^{-1} und 70 cm^{-1} . Die genannten Eigenschaften der 2100 °C-Probe lassen sich, wie bereits für die G-Bande anhand von Abbildung 5.2 beschrieben, auf die Ausbildung von hochgeordneten sphärischen Graphenschichten zurückführen [263, 264]. Im Vergleich zur Halbwertsbreite der 2D-Bande der pechbasierten Proben in Kapitel 4.2.2 scheinen die Graphenschichten in den nanodiamantbasierten Proben regelloser zueinander orientiert zu sein, was zur Verbreiterung der 2D-Bande führt [5, 63, 209–212]. Erkennbar an der Anpassung durch zwei Lorentzprofile nähert sich die Struktur bei 3000 °C graphitischem Kohlenstoff [5, 63, 209–212]. Es sind zwei Signale zu erkennen, doch die Position des niederfrequenten Signals bei ca. 2610 cm^{-1} ist nicht für graphitischen Kohlenstoff oder Graphit typisch. Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung des Signals ist die Krümmung der Käfige bestehend aus den Bändern der gestapelten Graphenschichten, die in der TEM-Aufnahme auf der rechten Seite des Spektrums in Abbildung 5.2 gezeigt sind. Genauere Aussagen zu der Rotverschiebung der Schulter in der 2D-Bande lassen sich an dieser Stelle nicht treffen. Jedoch wird das Vorliegen von geordneten graphitischen Strukturen durch das Verhalten der Kristallitgröße L_a als Funktion der Tempertemperatur in Abbildung 4.2 in Kapitel 4.1 unterstützt.

Die Umwandlung von Nanodiamanten zu „Carbon onions“ ist bereits bekannt und kann wie folgt zusammenfassend beschrieben werden: Während der Temperaturbehandlung wandeln sich die Nanodiamant-Kristallite von außen nach innen in sp^2 -strukturierte Schichten um. Dabei verbleibt zunächst ein Kern, welcher die sp^3 -gebundenen Nanodiamant-Anteile enthält. Bei 700 bis 800 °C bilden sich amorphe sp^2 -strukturierte Schalen um den sp^3 -Kern. Bei höheren Temperaturen wandelt sich weiteres Material aus dem Kern in sp^2 -Schichten um. Bei 1300 °C bis 1500 °C ist der sp^3 -Kern nur noch sehr klein und bei Temperaturen über 1700 °C bildet sich die typische „Zwiebelstruktur“ aus sp^2 -Lagen vollständig im gesamten Partikel aus. Bei diesen Temperaturen wandelt sich der amor-

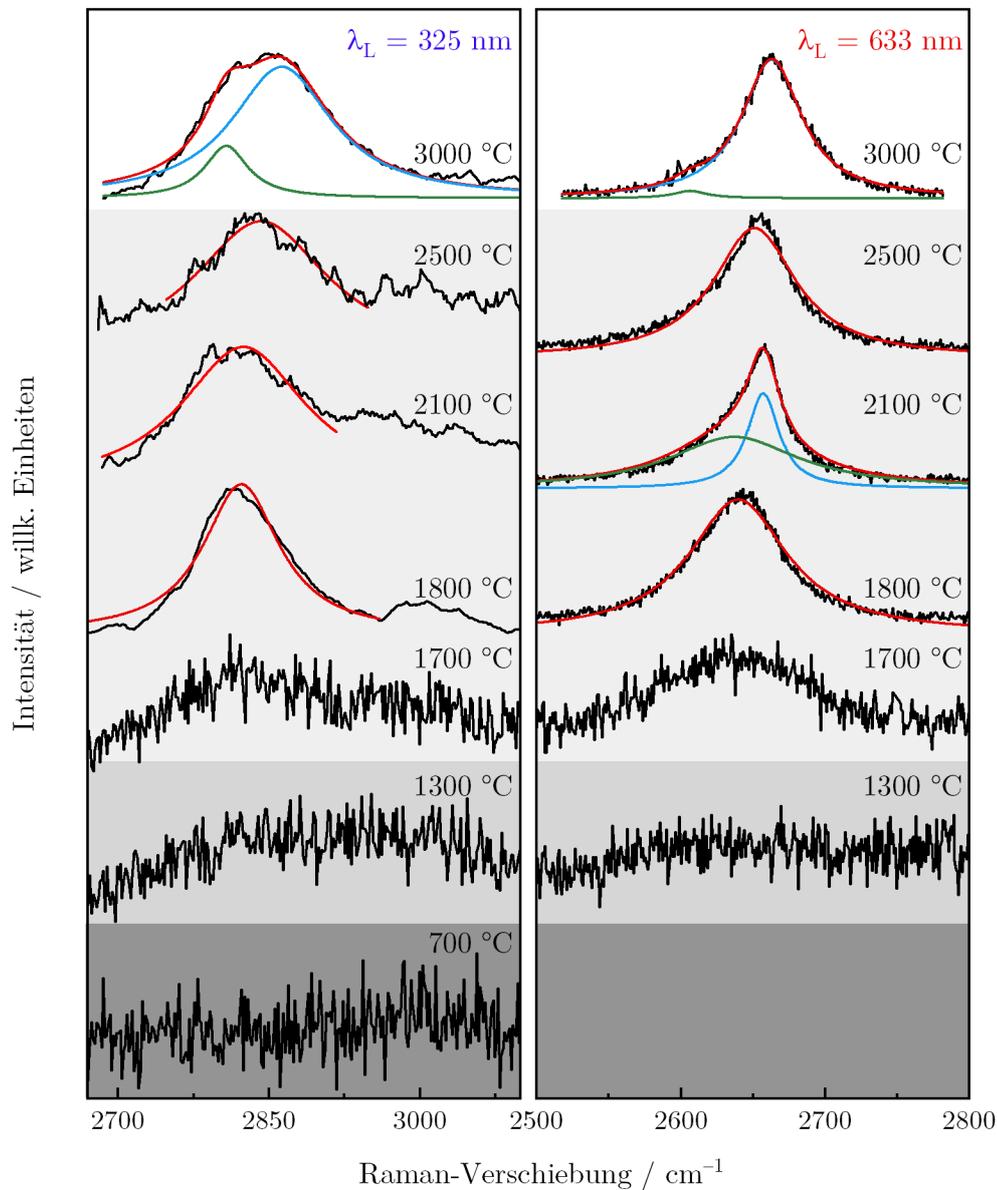


Abbildung 5.3: Im linken Teil ist die 2D-Bande der Raman-Spektren der Probenreihe der „Carbon onions“ für die Anregungswellenlänge 325 nm, im rechten Teil für 633 nm gezeigt. Bei einer Temperatur von 1700 °C ist die 2D-Bande schon zu beobachten, die Ausprägung ist jedoch noch gering. Ab 1800 °C ist die 2D-Bande als klar definiertes Signal zu erkennen. Phase I, II, III und IV sind in Dunkelgrau, Hellgrau, hellerem Grau und Weiß unterlegt.

phie Kohlenstoff in nicht-graphitischen Kohlenstoff um. Die für Graphit typische G-Bande bei ca. 1580 cm^{-1} ist in allen Spektren der nicht-graphitischen und graphitischen Kohlenstoffe präsent. Die Intensität der D-Bande hingegen nimmt aufgrund der abnehmenden Anzahl von Defekten stark ab und ist bei 3000 °C fast null. Ein Schema des Umwandlungsprozesses kann der Arbeit von Zeiger *et al.* und Cebik *et al.* entnommen werden [29, 30].

Die Kristallitgröße L_a der „Carbon onion“-Proben hergestellt bei Temperaturen von 1700 °C bis 3000 °C konnte durch das Anpassungsmodell von Ruland und Smarsly bestimmt werden. Bei niedrigeren Temperaturen konnte die Kristallitgröße L_a der sp^2 -hybridisierten Anteile nicht ermittelt werden, da die WAXS-Diffraktogramme der Proben, welche bei bis zu 1300 °C hergestellt wurden, zu starke Diamant-Reflexe und kaum Reflexe von amorphem oder nicht-graphitischem Kohlenstoff zeigen (siehe Anhang, Abbildung 22). Jedoch sind die Diamant-Reflexe voneinander getrennt, so dass die Kristallitgrößen der sp^3 -hybridisierten Anteile durch die Scherrer-Gleichung bestimmt werden konnten. Hierbei handelt es sich nicht um die bisher gezeigte Kristallitgröße „ L_a “, denn L_a bezeichnet die laterale Ausdehnung von graphenartigen Segmenten, sondern um die Größe der sp^3 -hybridisierten Struktursegmente. Außerdem konnte das Modell von Campbell und Fauchet, welches bereits bei den sp^2 -basierten Vorläufern angewendet wurde, genutzt werden, um die D- und G-Bande des Spektrums der bei 1100 °C und 1300 °C getemperten Proben anzupassen. Auf diese Weise konnten außerdem die L_a -Werte der sp^2 -strukturierten Anteile der Proben ermittelt werden, bei denen L_a nicht durch WAXS ermittelbar war. Auch die Kristallitgröße des sp^3 -hybridisierten Anteils der bis 1100 °C thermisch behandelten Nanodiamant-Proben wurden zusätzlich zur Ermittlung durch die WAXS-Diffraktogramme durch Anpassung der Raman-Bande bei 1325 cm^{-1} mit dem Modell von Campbell und Fauchet bestimmt. Die Moden der niederfrequenten Schulter konnten dabei nicht berücksichtigt werden. Die durch DFT berechnete Phononendispersion von Diamant und weitere Details zur Bestimmung der Nanodiamant-Kristallitgrößen sowie der sp^2 - sp^3 -Mischphase bei 1100 °C befinden sich im Anhang, Abbildung 23. Die Ergebnisse des theoretischen Modells bestätigen die WAXS-Daten. Die L_a -Werte des sp^2 - und die Kristallitgröße des sp^3 -hybridisierten Anteils der 1100 °C-Probe (Spektrum **A** in Abbildung 5.2) konnten separat bestimmt werden. Die Anpassungen der Nanodiamant-Banden sind in Abbildung 5.2 in Blau und die der D- und G-Bande in Rot und Orange dargestellt. Die kumulative Anpassungskurve wird durch die grüne Kurve repräsentiert. In Tabelle 5.1 sind die durch die WAXS-Analyse und das Campbell und Fauchet-Modell ermittelten Kristallitgrößen aufgeführt.

Tabelle 5.1: Die Kristallitgrößen der sp^3 -strukturierten Proben von 20 °C bis 700 °C sowie der sp^3 -hybridisierten Anteile der Proben, die bei 1100 °C und 1300 °C hergestellt wurden, konnten mittels Scherrer-Gleichung aus den WAXS-Daten bestimmt werden. Die Anpassung der Nanodiamant-Raman-Bande durch das Campbell und Fauchet-Modell bestätigt die Werte. Die sp^2 -Anteile der bei 1100 °C und 1300 °C synthetisierten Proben wurden durch das Campbell und Fauchet-Modell ermittelt. In diesem Fall bezeichnet die Kristallitgröße den Wert L_a , also die laterale Ausdehnung hexagonal strukturierter Segmente.

| Temperatur / °C | 20 | 500 | 700 | 1100 | 1100 | 1300 | 1300 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | sp^3 | sp^3 | sp^3 | sp^3 | sp^2 | sp^3 | sp^2 |
| Kristallitgröße / nm | 3,5 | 3,5 | 3,4 | 3,4 | 4 | 3,2 | 4,5 |

5.2 Umwandlung von Adamantan zu amorphem Kohlenstoff

Um auch die Umwandlung von molekularen sp^3 -strukturierten Einheiten, deren Existenz während der Transformation der sp^2 -hybridisierten Vorläufer (Probenreihen basierend auf Harz und Pech) wahrscheinlich ist, zu analysieren, wurde reines Adamantan erhitzt. Die Temperaturbehandlung erfolgte nur bis $525\text{ }^\circ\text{C}$, da der resultierende Druck in der unter Argon bei Raumtemperatur verschlossenen Ampulle während der Präparation zu hoch war. Abbildung 5.4 zeigt die Raman-Spektren der unbehandelten und der bei $450\text{ }^\circ\text{C}$, $475\text{ }^\circ\text{C}$, $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $525\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandelten Proben. Um die höchstmögliche Intensität der Raman-Banden von sp^3 -Strukturen aufnehmen zu können, wurde, wie bereits bei den aus Nanodiamant hergestellten Kohlenstoffen, die 325 nm -Laserlinie verwendet. Im Folgenden wird der Ursprung der Raman-Banden diskutiert.

Die bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ aus Adamantan hergestellte Probe hat die weiße Farbe des Adamantan-Pulvers beibehalten und zeigt noch die typischen Raman-Banden des reinen Adamantan-Moleküls. Bei $475\text{ }^\circ\text{C}$ sowie $500\text{ }^\circ\text{C}$ und $525\text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich das Spektrum erheblich und zeigt ähnliche Signale wie die Spektren der amorphen pech- und harzbasierten Proben. Die Farbe ist zu schwarz gewechselt wie es auch für die getemperten amorphen Kohlenstoffe typisch ist. Die bei 1617 cm^{-1} detektierte Bande ist anders als bei den Kohlenstoff-Proben aus Nanodiamant symmetrisch und kann den sp^2 -hybridisierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Coronen, Pyren und Anthracen zugeordnet werden. Exemplarisch für die drei Proben, welche bei Tempertemperaturen über $450\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, sind die den oben genannten Molekülen zugeordneten Wellenzahlbereiche im Spektrum der $475\text{ }^\circ\text{C}$ -Probe in Abbildung 5.4 in roter Farbe gekennzeichnet. Die Spektren einiger polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind im Anhang in Abbildung 24 dargestellt. Das Signal im Bereich der D-Bande stammt vermutlich ebenfalls von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Tempertemperatur von 1373 cm^{-1} bei $475\text{ }^\circ\text{C}$ zu 1353 cm^{-1} bei $525\text{ }^\circ\text{C}$. Im Raman-Spektrum der bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Probe sind zwei Maxima bei jeweils 1353 cm^{-1} und 1373 cm^{-1} Wellenzahlen zu sehen. Die Positionen der Banden stimmen mit den Frequenzen der beiden A_{1g} -Moden von Coronen bei ca. 1370 cm^{-1} und ca. 1350 cm^{-1} überein (rot in Abbildung 5.4) [79, 158]. Aufgrund der Ähnlichkeit der Raman-Signale der adamantanbasierten Probe mit denen der aromatischen Moleküle ist eine erste Abschätzung der Kristallitgrößen möglich, welche sich bei Anthracen, Pyren und Coronen im Bereich zwischen $0,7\text{ nm}$ und $0,8\text{ nm}$ bewegt.

Wie in Kapitel 4.3.2 diskutiert wurde, ist die Resonanzbedingung je nach Anregungswellenlänge für Moleküle anderer lateraler Ausdehnung erfüllt. Es können also auch größere Moleküle, deren HOMO-LUMO-Lücke (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO und lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) nicht mit dem Licht der Anregungswellenlänge von 325 nm in Resonanz ist, in der Probe enthalten sein.

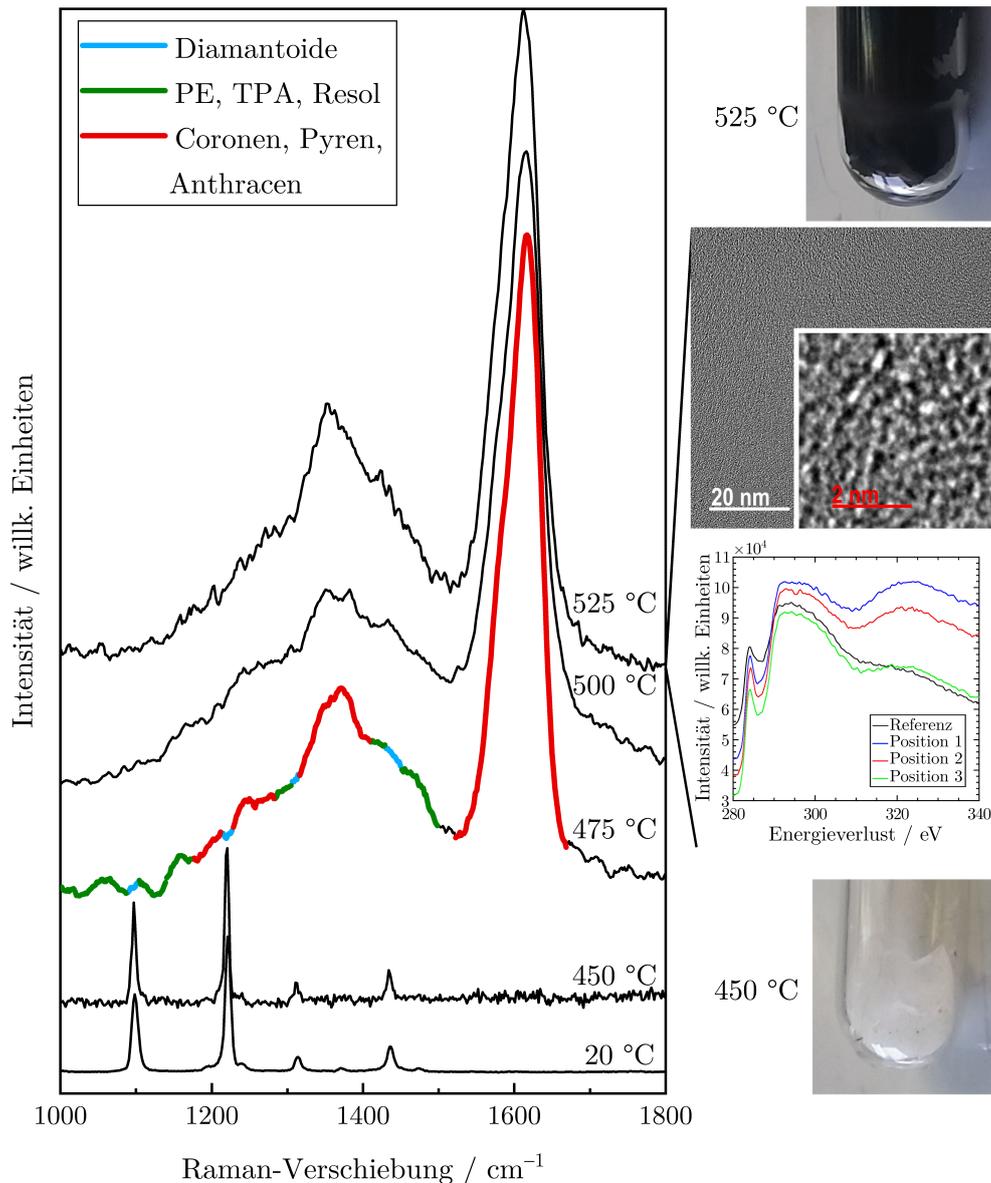


Abbildung 5.4: Übersicht der temperaturbehandelten Adamantan-Proben geordnet von unten nach oben mit steigender Temperatur bis zu 525 °C. Stellvertretend für alle bei Temperaturen ≥ 475 °C hergestellten Proben sind im Raman-Spektrum der bei 475 °C behandelten Probe die Signale von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten sowie kettenförmigen molekularen Verbindungen in den entsprechenden Wellenzahlbereichen farblich gekennzeichnet: hellblau - Diamantoide (sp^3), rot - Coronen, Pyren, Anthracen (sp^2), grün - PE, TPA, Resol (kettenförmig). Die HRTEM-Aufnahme und ein Elektronenenergieverlust-Spektrum der bei 525 °C hergestellten Probe im rechten Teil der Abbildung bestätigt dies. Im rechten Teil sind oben und unten fotografische Aufnahmen der bei 450 °C, wie für Adamantan typisch weiß, und bei 525 °C, wie für amorphes Kohlenstoff typisch schwarz, hergestellten Proben gezeigt.

Anhaltspunkte dafür liefert die Messung mit der Anregungswellenlänge 785 nm, welche im oberen Teil der Abbildung 5.5 für die 525 °C-Probe mit der Messung unter Verwendung der 325 nm-Linie verglichen wird.

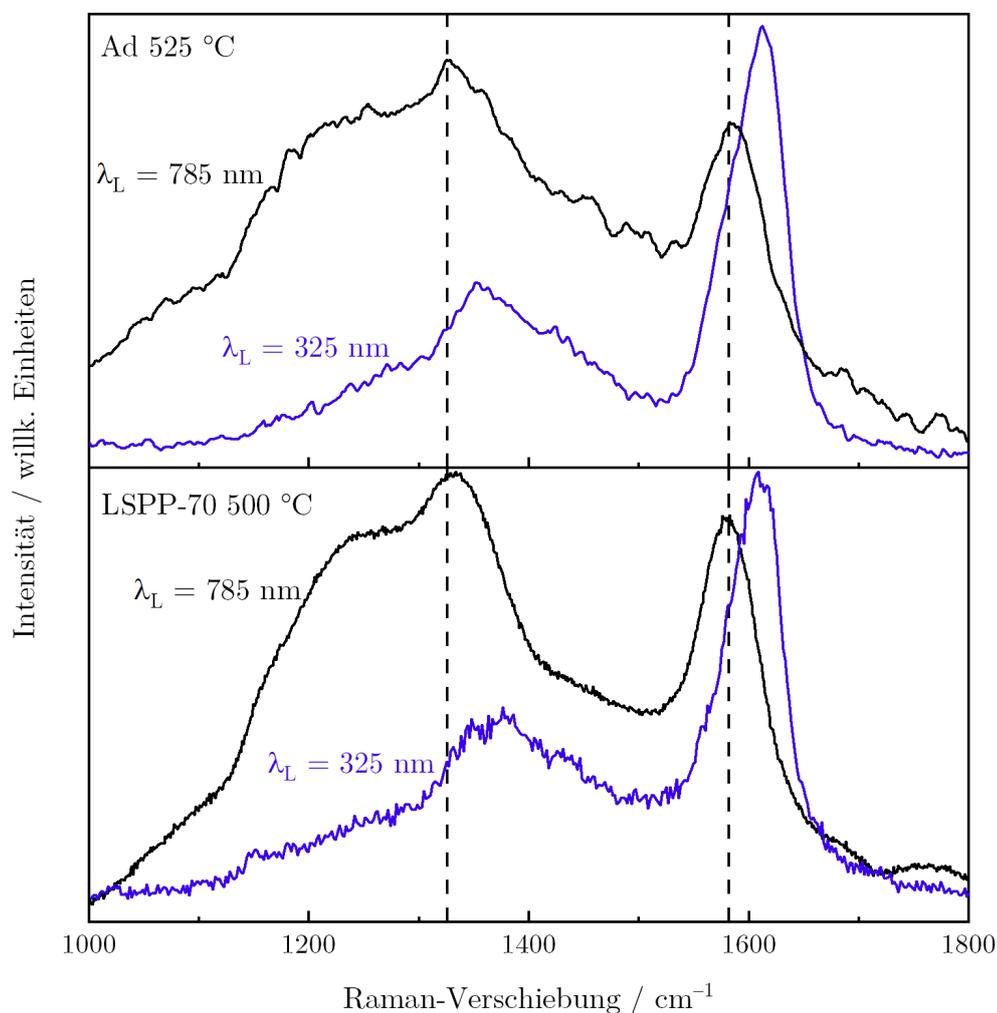


Abbildung 5.5: Vergleich der Raman-Spektren, welche mit der Anregungswellenlänge 785 nm (schwarz) und 325 nm (blau) aufgenommen wurden. Oben: Raman-Spektren der bei 525 °C hergestellten adamantanbasierten Kohlenstoff-Probe. Die Intensität der Signale von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird durch Verwendung der 785 nm-Laserlinie aufgrund von Resonanzeffekten verstärkt. Unten: Raman-Spektren der bei 500 °C hergestellten pechbasierten Kohlenstoff-Probe. Die Spektren des thermisch behandelten Adamantans und Pechs zeigen eine große Ähnlichkeit.

Das Maximum des Signals im Bereich der D-Bande verschiebt mit steigender Anregungswellenlänge hin zu kleineren Wellenzahlen. Für 785 nm befindet es sich bei 1325 cm⁻¹. Die Intensität dieser Bande sowie der Signale zwischen 1000 cm⁻¹ und 1350 cm⁻¹ ist um mehr als das Zweifache gestiegen. Im Bereich zwischen 1400 cm⁻¹ und 1550 cm⁻¹ können ebenfalls größere Intensitäten festgestellt werden, sind aber verhältnismäßig weniger stark angestiegen. Die Verstärkung der Raman-Signale ist ein Indiz für das Vorliegen sp²-hybridisierter

Moleküle, da die optische Lücke zwischen HOMO und LUMO zu Resonanzeffekten mit der Energie der einstrahlenden Photonen führt. Dies konnte bereits bei den pech- und harzbasierten Proben festgestellt werden (Kapitel 4.3.2). Daher wird in Abbildung 5.5 das Raman-Spektrum der bei 525 °C hergestellten adamantanbasierten Probe gemessen mit den Anregungswellenlängen 325 nm und 785 nm den Spektren der bei 500 °C thermisch behandelten Probe basierend auf dem Pech LSP-70 gegenübergestellt. Das Raman-Spektrum der 500 °C-Adamantan-Probe aufgenommen mit der 785 nm-Laserlinie stand nicht zur Verfügung, da sich die Probe nach einiger Zeit veränderte. Ein adäquater Vergleich ist trotzdem möglich, da wie bereits unter Verwendung der 325 nm-Linie eine starke Ähnlichkeit der bei 500 °C und 525 °C hergestellten Probe zu erwarten ist. Bei etwa 1245 cm^{-1} befindet sich ein breites Signal im Raman-Spektrum des thermisch behandelten Adamantans und Pechs (rot in Abbildung 5.4), welches der zweiten A_{1g} -Mode einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe zuzuschreiben sein dürfte, da deren Intensität wie auch die der Mode im Bereich der D-Bande mit steigender Anregungswellenlänge größer wird (Resonanzeffekt) [47, 79, 158, 219, 220]. Die Bande im Bereich der G-Mode ist von ca. 1620 cm^{-1} bei der Anregungswellenlänge 325 nm zu ca. 1580 cm^{-1} bei 785 nm verschoben. Solch eine Verschiebung ist auch bei den pechbasierten Proben im unteren Teil der Abbildung 5.5 zu beobachten und spricht für eine pechähnliche Struktur der bei 525 °C geheizten Adamantan-Probe. Ebenfalls für die Ähnlichkeit zu den aus Pech synthetisierten Proben sprechen die beiden Signale im Bereich der D-Bande im Spektrum der 500 °C-Adamantan-Probe (siehe Abbildung 5.4). Auch im Raman-Spektrum der bei 500 °C hergestellten pechbasierten Probe sind zwei Signale mit derselben Frequenz zu erkennen.

Da die Verstärkung durch Resonanzeffekte nicht in jedem Wellenzahlenbereich gleichermaßen groß ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Raman-Signale nicht nur von den sp^2 -hybridisierten aromatischen Molekülen stammen. Eine Überlagerung verschiedener Signale von sp^2 - und sp^3 -gebundenen Strukturen ist sehr wahrscheinlich. Die Intensität der Raman-Banden der sp^3 -hybridisierten Bindungen wird nicht verstärkt, da die Resonanzbedingung aufgrund zu großer HOMO-LUMO-Lücken für die Anregungswellenlänge 785 nm nicht erfüllt ist [265]. Tatsächlich weisen sowohl einfache als auch gekoppelte Diamantoide (z. B. Ad=Ad, Anhang Abbildung 24) eine Mode bei ca. 1440 cm^{-1} auf (in Abbildung 5.4 beispielhaft für 475 °C in blau gekennzeichnet). Auch im gesamten Bereich von 1000 cm^{-1} bis ca. 1300 cm^{-1} besitzen Diamantoide mehrere Raman-Banden. Das reine Vorläufermaterial der Probenserie des Harzes PF-R, ein resorbasiertes Polymer, zeigt ebenfalls einige Moden im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} sowie eine Mode bei 1440 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} (grün in Abbildung 5.4). Die Spektren der entsprechenden Harz-Proben konnten jedoch nur mit den Anregungswellenlängen 633 nm und 785 nm detektiert werden (Raman-Spektrum mit $\lambda_L = 633\text{ nm}$ im Anhang in Abbildung 24). Trotz des geringen Raman-Streuquerschnittes für $\lambda_L = 325\text{ nm}$ ist ein Beitrag in den Spektren aufgenommen mit der 325 nm-Laserlinie aber nicht auszuschließen. Außerdem befinden sich in dem Bereich zwischen ca. 1420 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} Schwingungsmoden von weiteren kettenartigen Polymeren wie Polyethylen (PE) bei z. B.

ca. 1420 cm^{-1} und 1440 cm^{-1} sowie *trans*-Polyacetylen (TPA) bei 1480 cm^{-1} (grün in Abbildung 5.4 und zugehöriges Raman-Spektrum von PE im Anhang in Abbildung 24) [218, 256, 262]. Letzteres besitzt eine Mode mit einer Frequenz von 1150 cm^{-1} , welche auch in den Raman-Spektren der aus Nanodiamant hergestellten Proben in Abbildung 5.2 vermutet wurde. Auch die Spektren der getemperten adamantanbasierten Proben weisen in diesem Wellenzahlbereich eine Schulter auf. In den Raman-Spektren der auf Harz und Pech basierenden Proben mit einer Kristallitgröße von 2 nm ist ebenfalls bei ca. 1150 cm^{-1} eine schwache Schulter und das Raman-Signal des TPA bei 1480 cm^{-1} mit ähnlich großer Intensität wie die der D-Bande zu erkennen (siehe Anhang Abbildung 25). Die Existenz von kettenartigen Verbindungen wie Polyethylen, *trans*-Polyacetylen und Resol in solch ungeordnetem Material ist plausibel und erklärt in Kombination mit weiteren Banden von verschiedenen hybridisierten Molekülen die breiten, überlappenden Banden.

Wie der obige Vergleich mit den verschiedenen Molekülbanden zeigt, bestehen die Raman-Spektren der thermisch behandelten Adamantan-Proben aus einer Überlagerung der Moden von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten sowie kettenförmigen Molekülen und ähneln stark den Spektren der pechbasierten Proben bei niedrigen Herstellungstemperaturen. Das reine sp^3 -hybridisierte Adamantan transformiert innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereichs zwischen 450 °C und 475 °C zu amorphem Kohlenstoff. Während der Temperaturbehandlung bis zu 525 °C scheinen die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffeinheiten wenig zu wachsen, da das Signal im Bereich der D-Bande nur wenig verschiebt (siehe Abbildung 4.22 und 5.8 im folgenden Kapitel). Die Intensität der Signale mit Ursprung in sp^2 -hybridisierten Verbindungen übersteigt mit zunehmender Temperatur die Raman-Signale der Diamantoide und Polymere. Dennoch ist die Verbreiterung der Raman-Banden auch hier der Kombination der Raman-Signale von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Molekülen sowie Polymerstrukturen zuzuschreiben. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) und Elektronenenergieverlust-Spektren (engl. electron energy loss spectroscopy, EELS) im rechten Teil von Abbildung 5.4 belegen die Existenz verschiedenartiger molekularer Strukturen in den getemperten Adamantan-Proben. In der Vergrößerung der HRTEM-Aufnahme sind durchaus kurze kettenartige molekulare Verbindungen mit Abmessungen von wenigen Nanometern und weitere Strukturen zu erkennen. Die EELS-Spektren (Kohlenstoff K-Kante) dreier verschiedener Stellen auf der Probe zeigen ein Signal bei 325 nm , welches typisch für sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff ist [266]. Weitere Details zu den HRTEM-Aufnahmen und EELS-Ergebnissen finden sich in Referenz 267.

5.3 Intensitätsverhältnis und Position der D- und G-Bande der aus sp^3 -hybridisierten Vorläufern hergestellten Kohlenstoffen

Im Folgenden werden die Details der Raman-Banden der verschiedenen Probenreihen auf Basis von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Vorläufern verglichen, um Gemeinsamkeiten darzulegen. Auch die getemperten Adamantan-Proben werden in den Vergleich miteinbezogen, da sie amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden können. Dazu war es nötig, die Kristallitgröße abzuschätzen, da die Probenmenge für eine WAXS-Analyse nicht ausreichte. Die Position der G- und D-Bande sowie das Intensitätsverhältnis I_D/I_G suggerieren L_a -Werte unterhalb des kleinsten durch WAXS ermittelten L_a -Wertes der pechbasierten Proben, welcher etwa 1 nm beträgt. Deshalb wurde der Verlauf der Positionen der D- und G-Bande als Funktion der Kristallitgröße L_a für kleine L_a angepasst und aus den Kurven der entsprechende L_a -Wert abgelesen. Beide Anpassungen ergeben L_a -Werte von höchstens 1 nm. Da das Maximum der G-Bande mit kleinerem Fehler ablesbar ist, werden im Weiteren die durch die Anpassung des Verlaufs der G-Bande ermittelten Werte verwendet. So lassen sich für die bei 475 °C, 500 °C und 525 °C hergestellten Proben die Kristallitgrößen 0,5 nm, 0,7 nm und 0,8 nm abschätzen. Diese Werte liegen in dem Größenbereich der Moleküle Coronen, Pyren und Anthracen, für welche die Position der D-Bande mit den Werten der adamantanbasierten Proben übereinstimmt. Abbildung 5.6 zeigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion von L_a für die aus dem Harz PF-R-, Pech LSPP-70-, Nanodiamant und Adamantan hergestellten Probenreihen. Im oberen Teil der Abbildung 5.6 sind die Daten für die Anregungswellenlänge 633 nm und im unteren für 325 nm dargestellt. Es ist jeweils die I_D/I_G -Kurve der empirischen Formeln nach Matthews *et al.* (durchgezogene Linien) bzw. Caçado *et al.* (gestrichelte Linien) für den Kristallitgrößenbereich $L_a > 2$ nm und nach Ferrari und Robertson für Kristallitgrößen $L_a < 2$ nm hinzugefügt [49–51]. In den Modellen von Matthews *et al.* und Caçado *et al.* sind unterschiedliche Vorfaktoren enthalten, welche auch in die Relation von Ferrari und Robertson eingesetzt werden (Linie mit kurzen Strichen bzw. gepunktete Linie; Details zu den empirischen Modellen siehe Kapitel 2.3.1.1). Für Messungen mit einer Anregungsenergie im ultravioletten Bereich ist der Vorfaktor der Formel von Matthews *et al.* ungültig, weshalb für die 325 nm-Laserlinie im unteren Teil der Abbildung 5.6 das Modell von Caçado *et al.* für $L_a > 2$ nm (gestrichelte Linie) und das Modell von Ferrari und Robertson mit dem Vorfaktor der Caçado-Formel für $L_a < 2$ nm (gepunktete Linie) dargestellt ist. So können auch die aus sp^3 -hybridisierten Vorläufern hergestellten Kohlenstoff-Proben mit den Modellen aus der Literatur verglichen werden.

Das I_D/I_G -Verhältnis für die Anregungswellenlänge 633 nm ist für thermisch behandelte Pech und Harze sehr unterschiedlich und lässt eine Einordnung der Nanodiamant-Proben in das Verhalten der nicht-graphitisierbaren Harze und graphitisierbaren Pech zu. Dabei verhält sich der Trend des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der nanodiamantbasierten Kohlenstoff-Proben mit Kristallitgrößen

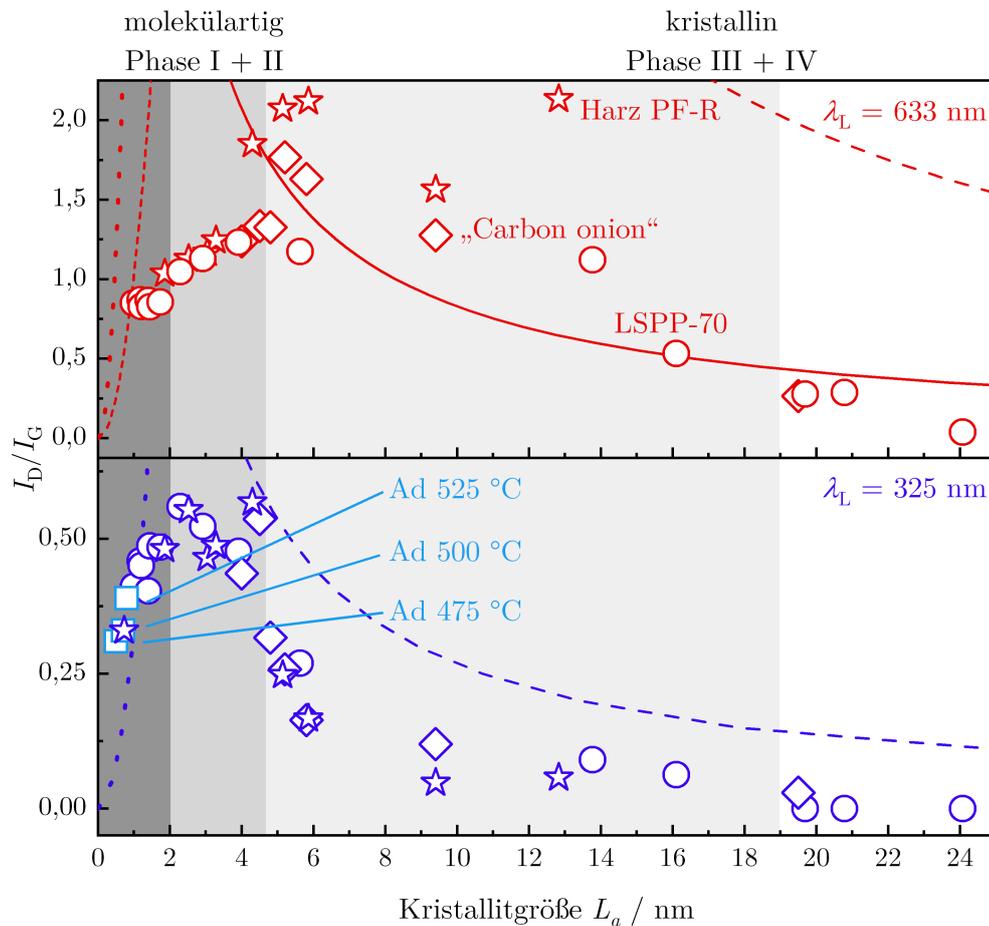


Abbildung 5.6: Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion von L_a der thermisch behandelten „Carbon onions“ (Diamant-Symbole), des Harzes PF-R (Sterne), des Pechs LSP-70 (Kreise) und des Adamantans (Quadrate). Oben: Die Verwendung der 633-nm-Linie zeigt die Ähnlichkeit der Struktur der thermisch behandelten „Carbon onions“ mit $L_a \leq 6$ nm mit den Proben auf Basis des Harzes. Unten: Durch Anregung mit der 325-nm-Linie sind keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenreihen zu erkennen. Im oberen und unteren Teil sind die empirischen Modelle von Cañado *et al.* und Matthews *et al.* durch gestrichelte bzw. durchgezogene Linien dargestellt. Die gepunktete Linie und die Linie mit kurzen Strichen zeigen das Modell von Ferrari und Robertson für den Kristallitgrößenbereich $L_a < 2$ nm mit den Vorfaktoren aus der Cañado (gepunktet) bzw. Matthews-Formel (kurze Striche).

bis zu 6 nm wie die nicht-graphitisierbaren Harze. Bei einer Kristallitgröße von 9 nm verschiebt sich das Intensitätsverhältnis I_D/I_G bereits Richtung I_D/I_G der pechbasierten Proben. Der Wert von I_D/I_G der „Carbon onion“-Probe, welche bei 3000 °C hergestellt wurde und eine Kristallitgröße von ca. 20 nm besitzt, gleicht jedoch dem Wert der pechbasierten Probe mit gleicher Kristallitgröße. Letztendlich sind die „Carbon onions“ also den graphitisierbaren Kohlenstoffen zuzuordnen. Diese Zuordnung wird auch durch die Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Herstellungstemperatur in Abbildung 4.2 bestätigt. Im oberen

Teil der Abbildung 5.6 ist das empirische Modell nach Matthews *et al.* durch die rote durchgezogene Linie dargestellt. Nur bei 16 nm stimmt die Kristallitgröße L_a aus den WAXS-Daten der pechbasierten Probe und bei 4 nm der L_a -Wert der aus dem Harz hergestellten Probe mit den Ergebnissen des Modells von Matthews *et al.* ohne nennenswerte Abweichung überein. Mit einer Abweichung von ca. 2 nm decken sich auch die aus I_D/I_G berechneten Kristallitgrößen der „Carbon onions“ im Bereich um etwa 5 nm und 6 nm mit den aus den WAXS-Daten bestimmten Kristallitgrößen. Die durch I_D/I_G ermittelten L_a -Werte der anderen Proben wären mit einem größeren Fehler behaftet. Wie schon in Kapitel 4.3.4 beschrieben, liegen die durch das Modell von Cançado *et al.* berechneten L_a -Werte (gestrichelte Linie) außerhalb des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G der analysierten Kohlenstoff-Proben. In Phase I und II (dunkel- und hellgrau unterlegt) kann das experimentell ermittelte I_D/I_G -Verhältnis im Bereich von $L_a < 2$ nm zunächst durch das empirische Modell von Ferrari und Robertson beschrieben werden. Bei 1,5 nm bis 2 nm wird das Modell allerdings schon ungenau und der Übergangsbereich kann durch keines der Modelle reproduziert werden.

Im unteren Teil von Abbildung 5.6 zeigen die abgebildeten Datenpunkte das Intensitätsverhältnis I_D/I_G der Raman-Spektren, welche mit der Anregungswellenlänge 325 nm aufgenommen wurden. Als erstes fällt auf, dass für alle Probenreihen ein identischer Kurvenverlauf zu erkennen ist. Die Datenpunkte liegen auf einer Kurve, da vermehrt Signale sp^3 -gebundener Strukturen detektiert werden und die sp^2 -hybridisierten Strukturen einen geringeren Streuquerschnitt bei Verwendung der 325 nm-Laserlinie besitzen [31, 51, 250, 251]. Somit ist die Detektion eines Raman-Spektrums für eine Anregungswellenlänge im ultravioletten Bereich nicht sensitiv für solche Strukturunterschiede und es ist kein Unterschied zwischen den nicht-graphitisierbaren Proben und den graphitisierbaren Kohlenstoffen zu beobachten. Die Werte der getemperten sp^3 -basierten Adamantan-Proben fügen sich in den Verlauf des I_D/I_G -Verhältnisses bei sehr kleinen Kristallitgrößen von ca. 1 nm ein. Weil die empirische Formel von Matthews *et al.* im ultravioletten Wellenlängenbereich nicht gültig ist, ist das empirische Modell von Cançado *et al.* für $L_a > 2$ nm und das Modell von Ferrari und Robertson mit dem Vorfaktor der Cançado-Formel für $L_a < 2$ nm im unteren Teil von Abbildung 5.6 dargestellt. Wie bereits bei Verwendung der 633 nm-Laserlinie sind die Ergebnisse der Ferrari-Robertson-Relation bei 1,5 nm bis 2 nm nicht mehr hinreichend genau. Oberhalb $L_a = 2$ nm zeigt das empirische Modell von Cançado *et al.* zwar denselben Trend wie die experimentellen Daten, die Werte stimmen aber nicht überein und lassen keine Bestimmung von L_a durch die Raman-Daten zu.

Wie bereits in Kapitel 2.3.1.2 und 4.3 erwähnt, wird die Intensität der D-Bande im Bereich von kleinen Kristallitgrößen bis zu 2 nm größer, weil die Anzahl der Sechsringe zunimmt [45–47, 51, 172]. Ausgehend von sp^3 -hybridisierten Vorläufern ist I_D also ein Maß für die Umformung von sp^3 - in sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffeinheiten. Hierfür stellen die getemperten Adamantan-Proben ein gutes Beispiel dar. Die Raman-Banden des Adamantan-Moleküls sind, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, nach der Transformation zu amorphem Kohlenstoff

bei 475 °C mit denen von verschiedenen sp^2 -strukturierten Molekülen überlagert. Mit steigender Tempertemperatur nimmt die Anzahl der sich formenden Sechsringe zu. Daraus resultiert immer deutlicher eine Art D-Bande, wie sie in amorphem Kohlenstoff und in nicht-graphitischem sowie graphitischem Kohlenstoff als defektinduzierte Raman-Bande detektiert wird [5, 45, 48, 63, 157].

Ein Vergleich des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G für die beiden Anregungswellenlängen 633 nm und 325 nm in Abbildung 5.6 zeigt, dass sich das Maximum von I_D/I_G der „Carbon onions“ in Phase I und II, wie auch bei den pech- und harzbasierten Proben in den molekülartigen Phasen, mit abnehmender Anregungswellenlänge zu kleineren Kristallitgrößen verschiebt. Wegen der verschiedenen HOMO-LUMO-Lücken der unterschiedlichen Moleküle befindet sich das Maximum für 633 nm bei $L_a = 5,2$ nm und für 325 nm bei $L_a = 4,5$ nm. Die HOMO-LUMO-Lücke wird mit abnehmendem L_a größer und somit befinden sich der elektronische Übergang kleiner Moleküle mit dem Anregungslicht im ultravioletten Bereich in Resonanz und die Intensität der D-Bande wird verstärkt. Dieser Effekt ist auch bei den aus Pech und Harz hergestellten Proben zu beobachten und wurde in Kapitel 4.3 beschrieben.

Sowohl das oben diskutierte Intensitätsverhältnis I_D/I_G in Abbildung 5.6 als auch die bereits in Kapitel 4.1, Abbildung 4.2 betrachtete Kristallitgröße L_a als Funktion der Herstellungstemperatur zeigen, dass sich die „Carbon onions“ bei Kristallitgrößen unterhalb von 6 nm (≤ 2100 °C) wie die nicht-graphitisierbaren Harze verhalten. Die Probe mit $L_a = 9$ nm (2500 °C) lässt Strukturen zwischen den nicht-graphitisierbaren Harz-Proben und den graphitisierbaren Pech-Proben vermuten. Erst anhand der Probe mit $L_a = 20$ nm (3000 °C) ist schließlich zu erkennen, dass es sich bei dem bei 3000 °C erhaltenem Produkt aus dem Nanodiamant-Vorläufer wahrscheinlich um graphitisierbaren Kohlenstoff handelt. Hier verhält sich das Intensitätsverhältnis I_D/I_G und die L_a -Tempertemperatur-Abhängigkeit der „Carbon onions“ wie die der graphitisierbaren Pech. Aufgrund der unterschiedlichen Vernetzungseigenschaften der verschiedenen Vorläuferverbindungen variiert auch die Ordnung in der Struktur der Kohlenstoffeinheiten stark mit der Art des Vorläufers. Da die graphitisierbaren Kohlenstoffe der Probenserie des LSPP-70 Pechs mit $L_a = 24$ nm (3000 °C) hochgeordnet sind und sich nur sehr wenige Rand- und Flächendefekte in den Graphenschichten befinden, ist auch I_D/I_G nahezu null. Bei den nicht-graphitisierbaren Harz-Proben PF-R mit $L_a > 6$ nm ist die Anzahl der Randdefekte, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben wurde, hoch und I_D/I_G somit vergleichsweise groß. Hier scheint die Anzahl der Defekte in den „Carbon onion“-basierten Proben zwischen der Defektanzahl in den harz- und pechbasierten Proben zu liegen, denn auch die Werte von I_D/I_G liegen zwischen denen der thermisch behandelten Pech und Harze.

Bereits zur Klassifizierung und zur Ermittlung der Kristallitgröße der Kohlenstoff-Proben basierend auf sp^2 -hybridisierten Vorläufern haben sich die Positionen der Raman-Banden als geeignet erwiesen (siehe Kapitel 4.4 und 4.5). Daher werden nun die G- und die D-Bande der Raman-Spektren der sp^3 -basierten

Kohlenstoff-Proben mit den Probenreihen synthetisiert aus Pech und Harz verglichen. Abbildung 5.7 zeigt im oberen Teil die Position der G-Bande bei Verwendung der 633 nm-Laserlinie und im unteren Teil bei Verwendung der 325 nm-Linie. Die rote und blaue Linie stellen die Berechnung der G-Banden-Position mit dem Campbell und Fauchet-Modell dar, welches bereits in Kapitel 4.4.1 vorgestellt wurde.

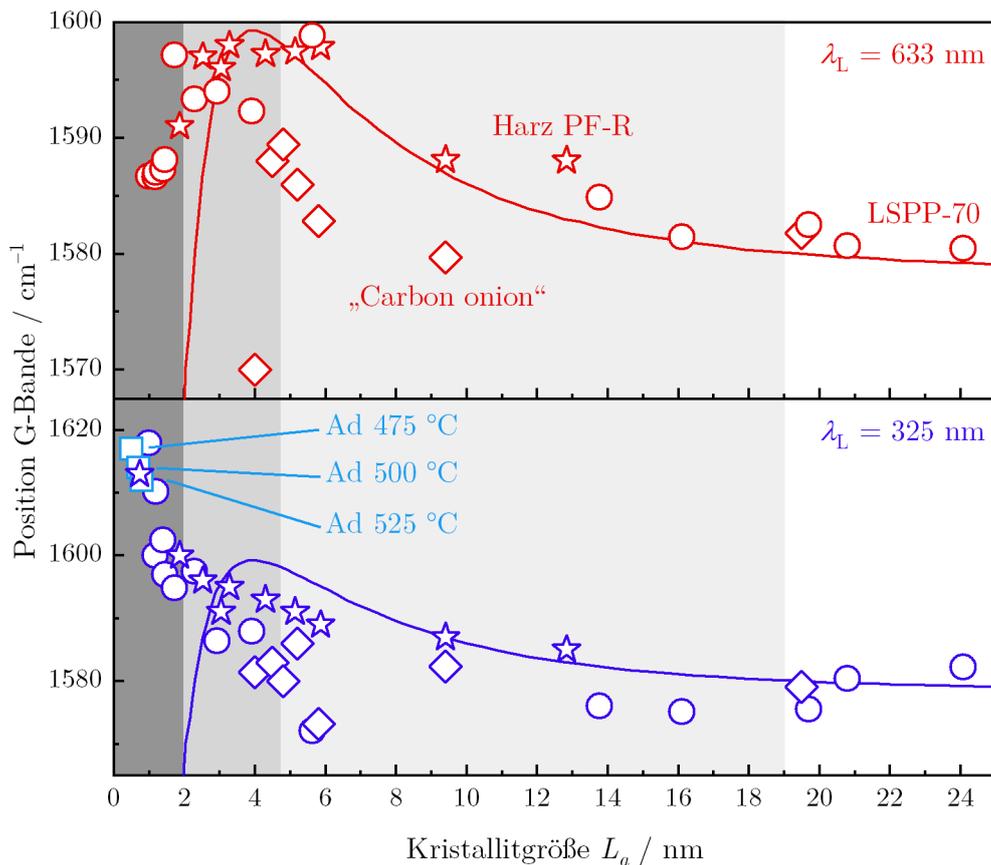


Abbildung 5.7: Position der G-Bande der thermisch behandelten „Carbon onions“ (Diamant-Symbole), der auf dem Pech LSPP-70 (Kreise) und Harz PF-R (Sterne) basierenden Proben sowie der aus Adamantan hergestellten Proben (Quadrate) als Funktion von L_a . Oben: Position der G-Bande mit Anregung der 633 nm-Laserlinie. Unten: Position der G-Bande mit der Anregungswellenlänge 325 nm. Die Ergebnisse des Campbell und Fauchet-Modells sind durch die rote bzw. blaue Linie gekennzeichnet.

Insgesamt ist sowohl für die Anregungswellenlänge 633 nm als auch 325 nm bei den „Carbon onions“ wie auch bei den auf Pech und Harz basierenden Proben der Trend zu höheren Wellenzahlen mit abnehmender Kristallitgröße im Bereich $4 \text{ nm} < L_a < 25 \text{ nm}$ zu erkennen. Grund dafür ist das „Phonon confinement“ aufgrund der abnehmenden Kristallitgröße und wurde in Kapitel 4.4.1 detailliert diskutiert. Die Position der G-Bande der „Carbon onion“-Probe mit einer Kristallitgröße von 20 nm stimmt mit dem Modell von Campbell und Fauchet, welches den Effekt des „Phonon confinements“ beschreibt, und den experimentellen Werten der Pech-Probenreihe überein. Bei kleinen Kristalliten unterhalb

4 nm ist keine G-Bande zu beobachten, weshalb sich für diesen Größenbereich keine Werte für die nanodiamantbasierte Probenserie in Abbildung 5.7 befinden. Für 633 nm und 325 nm zeigen die aus Nanodiamant hergestellten „Carbon onions“ Werte unterhalb denen der thermisch behandelten Pech- und Harze. Bei Verwendung der 633-nm-Laserlinie fällt auf, dass die Positionen der G-Bande insgesamt gegenüber den pech- und harzbasierten Proben sowie der theoretischen Kurve im Kristallitgrößenbereich zwischen 4 nm und einschließlich 10 nm um ca. 10 cm^{-1} rotverschoben sind. Der Trend folgt aber trotzdem dem Verlauf der Campbell und Fauchet-Kurve, welche die Daten der aus Pechen und Harzen präparierten Proben gut widerspiegelt. Wie anhand der Raman-Spektren und TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.2 bereits beschrieben wurde, ist die Rotverschiebung durch die Krümmung der sphärisch geformten Schichten aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, also gekrümmte und somit verspannte Graphenschichten, begründet. Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen variieren und führen zu einer Verschiebung der Raman-Moden [263, 264]. Im Raman-Spektrum der Probe mit einem L_a -Wert von 4 nm liegt die Position der G-Bande bei ca. 1570 cm^{-1} , also um ca. 25 cm^{-1} verschoben zu den Werten der pechbasierten Probe derselben Größe. Neben der Krümmung der sich hier bildenden sp^2 -strukturierten Schichten könnte die Inhomogenität Probe ein weiterer Grund für unterschiedliche Bindungslängen sein. Die Struktur dieser Probe beinhaltet gemischte Bereiche aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Strukturen neben rein sp^2 -hybridisierten Segmenten (siehe Abbildung 5.2). Eventuell sind diese beiden Effekte so stark, dass sie eine solch große Rotverschiebung hervorrufen.

Wird die Anregungswellenlänge 325 nm verwendet, stimmen die Werte der thermisch behandelten Pech- und Harze und „Carbon onions“ mit abnehmender Kristallitgröße bis zu ca. 6 nm gut überein und dieser Trend wird auch durch das Campbell und Fauchet-Modell wiedergegeben. Bei ca. 6 nm weicht die G-Banden-Position der thermisch behandelten Pech- und „Carbon onion“-Probe mit einem Wert von ca. 1575 cm^{-1} stark von den harzbasierten Proben und dem theoretischen Modell ab. Wie bereits anhand von Abbildung 5.2 beschrieben wurde, ist in dieser „Carbon onion“-Probe die Rotverschiebung aufgrund sphärischer Kohlenstoffschichten mit starker Krümmung maximal. Auch für die pechbasierte Probe mit $L_a = 6\text{ nm}$ tritt solch eine Verschiebung auf. Gekrümmte Strukturen sind in der aus Pech hergestellten Probe zwar nicht vollkommen auszuschließen, aber dann wäre auch eine Abweichung der Position der G-Bande für die Anregungswellenlänge 633 nm wie bei den „Carbon onions“ zu erwarten. Für $\lambda_L = 633\text{ nm}$ konnte dieser Effekt bei der pechbasierten Probe jedoch nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist die Rotverschiebung der G-Bande dieser Probe für $\lambda_L = 325\text{ nm}$ eher Strukturen, deren Raman-Bande mit kleinerer Anregungswellenlänge aufgrund von Resonanzeffekten verstärkt wird und Moden mit Frequenzen von etwa 1575 cm^{-1} , zuzuordnen. Eine genauere Erklärung ist an dieser Stelle jedoch nicht möglich und bedarf weiterer Untersuchungen. Bei 4 nm und 5 nm, dem Übergang von amorphem Kohlenstoff zu den nicht-graphitischen und graphitischen Kohlenstoffen, nähern sich die Positionen der G-Bande wieder denen der harzbasierten Proben an. Die G-Banden-Position der

Adamantan-Proben befinden sich bei 1612 cm^{-1} bis 1617 cm^{-1} und entsprechen damit den typischen Werten von Kristalliten mit Größen von ungefähr 1 nm. Dies bestätigt die Annahme eines großen Anteils von polyzyklischen Kohlenwasserstoffen wie Pyren in den Proben. Im Wesentlichen verhält sich die Position der G-Bande in Abhängigkeit der Kristallitgröße für alle Vorläufer, also sowohl sp^2 - als auch sp^3 -hybridisierte, ähnlich. Durch die zwiebelartige Struktur der „Carbon onions“ ist die G-Bande rot verschoben.

Die Position der D-Bande gibt einen weiteren Einblick in die Gemeinsamkeiten zwischen den verschiedenen Probenserien. In Abbildung 5.8 sind die Daten für die thermisch behandelten Pech, Harze, „Carbon onions“ und die Adamantan-Proben im oberen Teil für 633 nm und im unteren Teil für 325 nm dargestellt. Auch das Campbell und Fauchet-Modell ist jeweils als durchgezogene Linie gezeigt.

Wird mit 633 nm angeregt, ist die Position der D-Bande der Spektren der „Carbon onions“ mit Kristallitgrößen $L_a > 6\text{ nm}$ mit einer Rotverschiebung von ca. 10 cm^{-1} etwas unterhalb der Werte der aus Pech und Harz hergestellten Kohlenstoffe zu finden. Wie auch bei der G-Bande könnte die Rotverschiebung durch die Krümmung der Graphenschichten und somit einer Vergrößerung der Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen begründet sein. Zwischen 4 nm und 6 nm verschiebt die Position der D-Bande der „Carbon onions“ hin zu $L_a = 4\text{ nm}$ stark rot und erreicht bei 4 nm ca. 1310 cm^{-1} . Vermutlich sind zum einen die Krümmung und zum anderen die gemischten Bereiche aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Strukturen für die Verschiebung der D-Bande im Vergleich zu den bei höheren Temperaturen hergestellten „Carbon onions“ verantwortlich.

Wie auch bei den nicht-graphitischen und graphitischen harz- und pechbasierten Proben mit $L_a > 6\text{ nm}$ ist eine Aufspaltung der D-Bande zu sehen, wenn mit 325 nm angeregt wird (siehe auch Abbildung 4.22). Die experimentell ermittelten Werte der aufgespaltenen D-Bande lassen sich durch das Modell von Campbell und Fauchet reproduzieren und sind in Abbildung 5.8 durch blaue Linien dargestellt. Eine aus zwei Signalen bestehende D-Bande deutet darauf hin, dass die Struktur hochgeordnet ist und sich eine Bandstruktur wie in Graphen oder Graphit ausgebildet hat. Es sei erwähnt, dass die Anpassung der D-Bande der Probe mit $L_a = 9\text{ nm}$ qualitativ schlechter ist als die der Probe mit $L_a = 20\text{ nm}$ (siehe Anhang Abbildung 26). In der Probe mit $L_a = 9\text{ nm}$ ist die Ordnung der Graphenschichten noch relativ gering, aber dennoch so hoch, dass sich die Bandstruktur scheinbar beginnt auszubilden. Die Aufspaltung der D-Bande bestätigt die obige Interpretation der 2D-Bande in Kapitel 5.1, deren Form bei Kristalliten mit einer Größe zwischen 5 nm und 10 nm typisch für nicht-graphitischen und bei der Probe mit $L_a = 20\text{ nm}$ typisch für graphitischen Kohlenstoff ist. Auch sp^3 -basierte temperaturbehandelte Kohlenstoffe wandeln sich also in hochgeordnete hexagonal strukturierte Kohlenstoffe um. Bei Kristallitgrößen zwischen 4 nm und 6 nm liegen die Werte der D-Banden-Position der „Carbon onions“ überwiegend im Bereich der harzbasierten Kohlenstoffe bei 1412 cm^{-1} bis 1425 cm^{-1} . Die Positionen der D-Bande der aus dem Pech

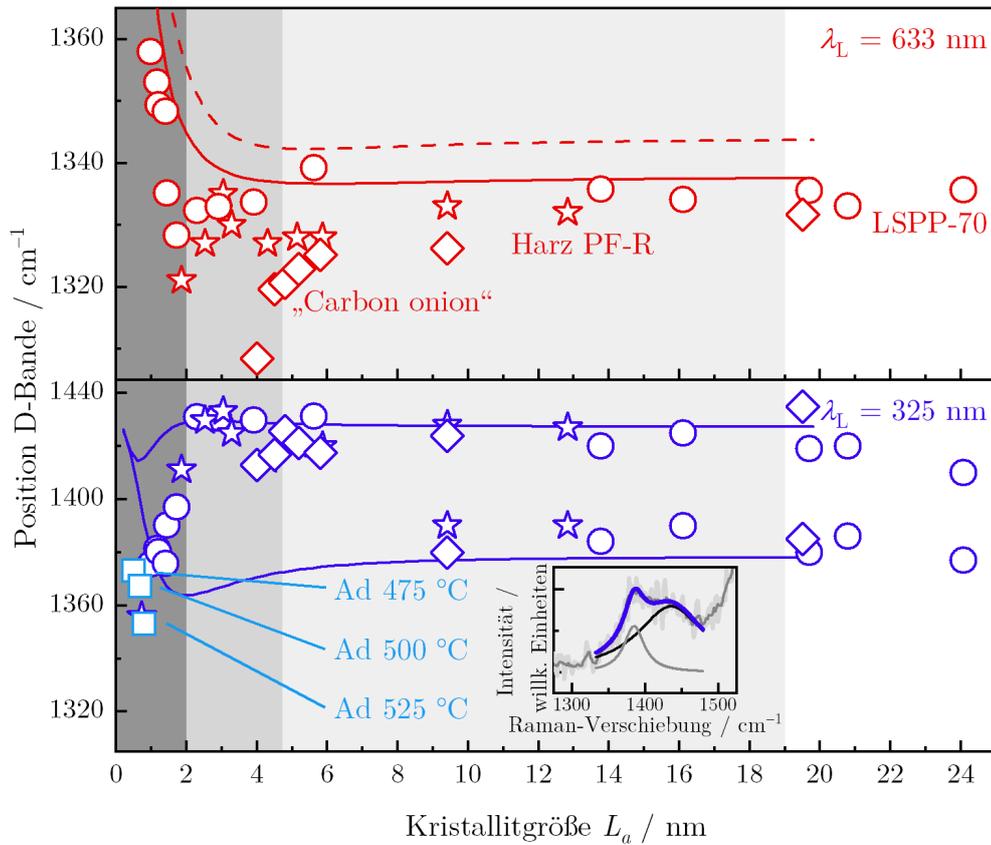


Abbildung 5.8: Position der D-Bande der thermisch behandelten „Carbon onions“ (Diamant-Symbole), der auf dem Pech LSPP-70 (Kreise) und Harz PF-R (Sterne) basierenden Proben sowie der aus Adamantan hergestellten Proben (Quadrate) als Funktion von L_a . Oben: Die Verwendung der 633 nm-Laserlinie zeigt erst zwischen $L_a = 4 \text{ nm}$ und 6 nm eine Abweichung der Position der D-Bande der thermisch behandelten „Carbon onions“ von den Harzen und Pechen. Unten: Position der D-Bande unter Verwendung der 325 nm-Linie, welche bei $L_a > 6 \text{ nm}$ eine Aufspaltung der D-Bande bei allen Probenreihen zeigt. Exemplarisch ist die Anpassung der D-Bande der nanodiamantbasierten Probe mit einer Tempertemperatur von $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ durch zwei Lorentzprofile gezeigt. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien zeigen das Ergebnis des Campbell und Fauchet-Modells, welches die Aufspaltung der D-Bande reproduziert. Experimentell ist die Aufspaltung für $\lambda_L = 633 \text{ nm}$ nicht auflösbar.

LSPP-70 hergestellten Proben liegen nur knapp darüber bei ca. 1430 cm^{-1} . Eine Zuordnung in diesem Größenbereich zu den nicht-graphitisierbaren Harzen ist hier also nicht eindeutig zu erkennen. Auch die Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Herstellungstemperatur in Abbildung 4.2 lässt ab Kristallitgrößen von ca. 5 nm ($1700 \text{ }^\circ\text{C}$) die strukturelle Ähnlichkeit zu den harzbasierten Proben bereits vermuten und bestätigt den Trend der D-Banden-Position. Auch die temperaturbehandelten Adamantan-Proben fügen sich in den Trend der D-Banden-Position ein. Aufgrund der fehlenden D-Bande in den Nanodiamant-Proben im Bereich $L_a < 4 \text{ nm}$ werden die Raman-Verschiebungen der Bande im Bereich der D-Mode in den Spektren der Adamantan-Proben mit denen

5.3 Charakteristika der Raman-Banden auf Basis sp^3 -hybridisierter Vorläufer

der aus Pechen und Harzen hergestellten Kohlenstoffen verglichen. Wie auch bei der pechbasierten Probe mit einer Kristallitgröße von 1 nm und der harzbasierten Probe mit $L_a \approx 0,7$ nm befindet sich die Position der D-Bande der drei adamantanbasierten Proben etwa bei 1352 cm^{-1} bis 1373 cm^{-1} . Wie auch schon die Position der G-Bande bestätigt das Verhalten der D-Bande den Ursprung der überlappenden Raman-Banden im Spektrum der aus Adamantan hergestellten Proben in Molekülen wie Pyren und Coronen (Vorläufer der Pechen), aber auch in kettenförmigen Strukturen wie in Resol (dem Vorläufer des Harzes PF-R).

Im Bereich der 4 nm bis 6 nm großen Kristallite konnten Fluktuationen der Position der G- und D-Bande beobachtet werden. Um den allgemeinen Trend der Raman-Banden besser vergleichen zu können, wurde die Differenz der Frequenz der G- und der D-Bande jeweils für die vier Probenserien sowie für das Campbell und Fauchet-Modell gebildet und ist in Abbildung 5.9 für die Anregungswellenlängen 633 nm und 325 nm dargestellt.

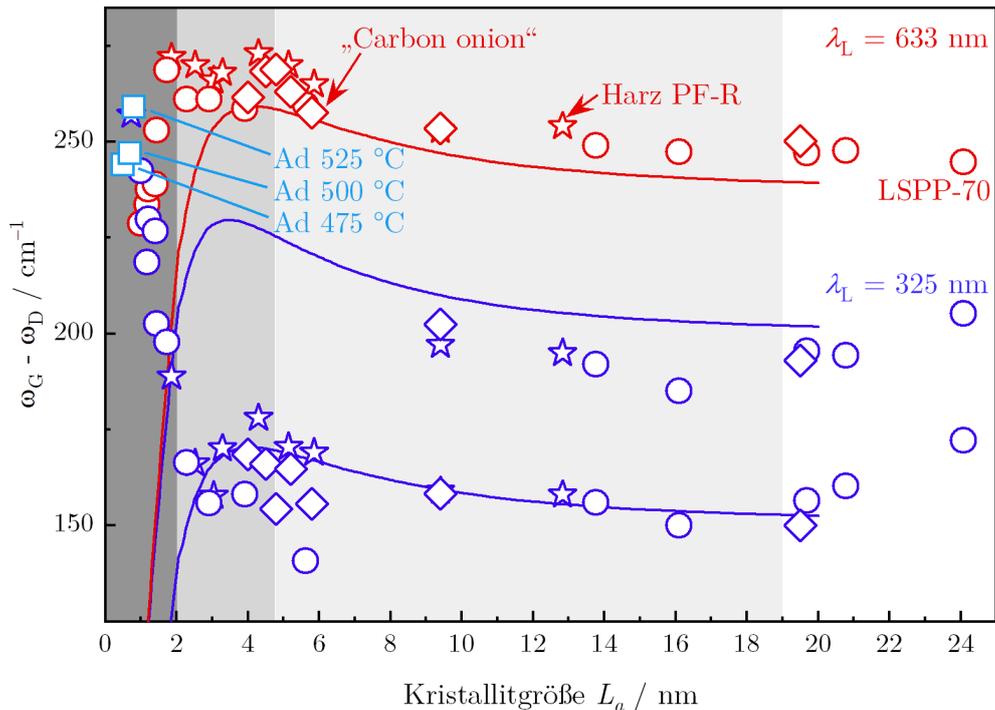


Abbildung 5.9: Die Differenz der Position der G- und der D-Bande zeigt sowohl für die Anregungswellenlänge 633 nm als auch 325 nm bei großen Kristallitgrößen $L_a > 4$ nm eine klare Abhängigkeit von L_a , welche für alle Probenserien einheitlich ist. Hier stimmen die Ergebnisse des Campbell und Fauchet-Modells mit den experimentellen Werten überein (durchgezogene Linien). Für $L_a < 4$ nm ist die theoretische Beschreibung durch das Modell von Campbell und Fauchet nicht mehr gültig.

Im Bereich kristalliner Kohlenstoffe mit Kristallitgrößen > 4 nm stimmen Experiment und Theorie für die Ergebnisse beider Anregungswellenlängen überein. Unterhalb 4 nm wird der Trend der experimentellen Daten für die Anregungswellenlänge 633 nm zwar weiterhin durch die theoretische Kurve wiedergegeben,

aber die Werte weichen voneinander ab. Dies ist plausibel, da das Campbell und Fauchet-Modell in diesem molekulartigen Bereich, in dem das langreichweitig geordnete hexagonale Kohlenstoffnetzwerk zerstört ist, nicht mehr gültig ist. Im Fall der Anregung mit der 325 nm-Laserlinie zeigen Experiment und Theorie im molekulartigen Bereich, wie auch bei der Position der D-Bande in Abbildung 5.8, sogar gegensätzliche Trends. Eine mögliche Erklärung ist der Einfluss der sp^3 -hybridisierten Bindungen, welche in den Berechnungen des Campbell und Fauchet-Modells nicht berücksichtigt wird, da es auf dem sp^2 -hybridisierten Graphen-Kristallgitter basiert. Das Verhalten der G-Bande, die bei Anregung mit Licht im ultravioletten Bereich im Gegensatz zur Anregung im sichtbaren Bereich für ungeordnete Strukturen mit steigendem Anteil tetraedrischer Bindungen blauverschiebt, ist bereits bekannt [222]. Ein Beispiel für solche sp^3 -hybridisierte Strukturen sind Diamantoide. Deren Raman-Banden sind auch etwas unterhalb der D-Bande der sp^2 -strukturierten Moleküle zu beobachten und können den Trend der Position der D-Bande als Funktion von L_a beeinflussen. Die HOMO-LUMO-Lücke der Diamantoide liegt typischerweise bei über 6 eV [265] und der Streuquerschnitt dieser Moleküle ist mit Anregung im ultravioletten Bereich im Vergleich zum Streuquerschnitt von sp^2 -hybridisierten Strukturen erhöht. Daher nimmt der Anteil der Raman-Banden sp^3 -hybridisierter Kohlenstoffeinheiten am Raman-Signal der analysierten amorphen Kohlenstoffe im Bereich der D-Bande zu. Im Anhang in Abbildung 20 ist der effektive Streuquerschnitt des Diamantoids Adamantan dargestellt.

Zusammenfassend betrachtet ließ sich durch die Analyse der Raman-Spektren der sp^3 -hybridisierten Vorläufer Nanodiamant und Adamantan deutlich der Übergang von sp^3 - zu sp^2 -hybridisierten Strukturen durch thermische Behandlung beobachten. Die nanodiamantbasierte Probe, welche bei 1100 °C hergestellt wurde, zeigt deutlich gemischte Strukturen aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffsegmenten, also eine inhomogene Struktur. Auch bei 1300 °C sind trotz hoher Intensität der D- und G-Bande, wenn auch schwach, weiterhin nanodiamanttypische Signale zu beobachten. Bei diesen Herstellungstemperaturen befindet sich also die Übergangsphase von Nanodiamant zu sp^2 -strukturierten Kohlenstoffen. Bei höheren Temperaturen bildet sich nicht-graphitischer und schließlich graphitischer Kohlenstoff. Aufgrund der Krümmung der sp^2 -hybridisierten Schalen weichen die Positionen der D- und G-Bande etwas von denen der aus Pech und Harz hergestellten Kohlenstoffe ab. Durch Temperaturbehandlung des Moleküls Adamantan, wandelt es sich bei 475 °C schlagartig von reinem Adamantan zu amorphen pechartigen Strukturen um. Die Positionen der Raman-Banden in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a verhalten sich im nicht-graphitischen und graphitischen Bereich wie die Proben, welche aus sp^2 -hybridisierten Vorläufern hergestellt wurden (Pech, Harze). Insgesamt ergab die Untersuchung der thermisch behandelten sp^3 -hybridisierten Vorläufer, dass das Verhalten der D- und G-Bande als Funktion von L_a vor allem im Bereich nicht-graphitischer und graphitischer Kohlenstoffstrukturen (Phase III und IV) unabhängig vom Bindungstyp des Ausgangsmaterials ist. Im Bereich molekulartiger Strukturen in Phase I und II mit Kristallitgrößen unterhalb 4 nm bis 6 nm können die Position der D- und G-Bande im Gegensatz zu Phase III und IV,

5.3 Charakteristika der Raman-Banden auf Basis sp^3 -hybridisierter Vorläufer

wie auch in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 für die pech- und harzbasierten Proben beobachtet und diskutiert wurde, nicht mehr mit dem theoretischen Modell von Campbell und Fauchet beschrieben werden.

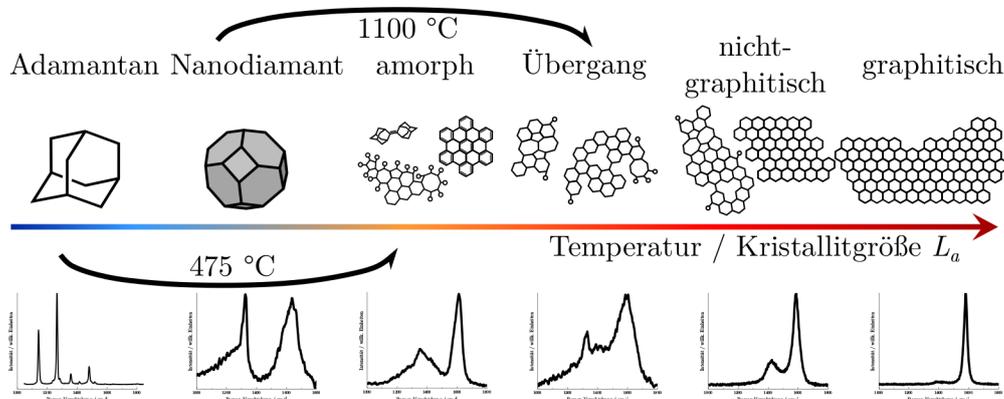


Abbildung 5.10: Der Übergang von sp^3 - zu sp^2 -hybridisierten Strukturen findet je nach Ausgangsmaterial bei unterschiedlichen Herstellungstemperaturen statt: Im Fall des Moleküls Adamantan bei 475 °C und Nanodiamant transformiert bei 1100 °C .

6 Transformation ausgedehnter sp^2 -hybridisierter Strukturen zu amorphem Kohlenstoff

Die bisherigen Ergebnisse beschreiben die strukturellen Veränderungen von kohlenstoffbasierten Materialien während einer Temperaturbehandlung. Dabei basierten die untersuchten Probenreihen zum einen auf verschiedenen sp^2 - und zum anderen auf sp^3 -hybridisierten Vorläuferverbindungen. Die Transformation molekulartiger zu kristallinen Strukturen erfolgte in vier Stufen: Phase I - amorpher Kohlenstoff, Phase II - Übergangsbereich, Phase III - nicht-graphitischer Kohlenstoff, Phase IV - graphitischer Kohlenstoff. Durch Umformungs- und Wachstumsprozesse wurden die Raman-Spektren beeinflusst. Anhand der Raman-Daten, welche mit den aus den WAXS-Diffraktogrammen ermittelten Kristallitgrößen L_a korreliert wurden, konnten die bisher untersuchten Proben klassifiziert werden. Außerdem konnten die L_a -Werte durch die Position der D- und G-Mode sowie die Linienform abgeschätzt werden. Doch ist diese Charakterisierungsmethode auch umgekehrt, also für die Transformation von kristallinen zu amorphen Kohlenstoff-Proben gültig? Zur Untersuchung dieser Fragestellung eignen sich Mechanokohlenstoffe. Dabei handelt es sich um Kohlenstoffe, die durch die Reaktion von Kalziumcarbid und Hexachlorbenzol zu Kohlenstoff und Kalziumchlorid während eines Mahlvorgangs in der Kugelmühle entstehen:



Durch die exotherme Reaktion von $\text{CaC}_2 + \text{C}_6\text{Cl}_6$ entstehen zunächst ausgedehnte Kohlenstoffsegmente. Je nachdem, welches Eduktverhältnis und welche Mahldauer gewählt wurde, wird das kristalline Netzwerk des entstandenen Kohlenstoffs mehr oder weniger zerstört [200]. Tendenziell nimmt die Kristallitgröße mit größer werdendem Verhältnis von CaC_2 zu C_6Cl_6 und steigender Mahldauer ab. Abbildung 6.1 zeigt die Transformation der Mechanokohlenstoffe und die Unklarheiten bei der Strukturbildung während der Umwandlung.

Die Kristallitgröße L_a wurde, wie auch für die zuvor analysierten Probenreihen, durch die Anpassung der WAXS-Diffraktogramme bestimmt. An dieser Stelle sind die Raman-Spektren der Mechanokohlenstoffe nicht gezeigt, da die Linienform der Raman-Banden derer der harz- und pechbasierten Kohlenstoffe sehr ähnlich ist. Eine Übersicht der Raman-Spektren der Mechanokohlenstoffe

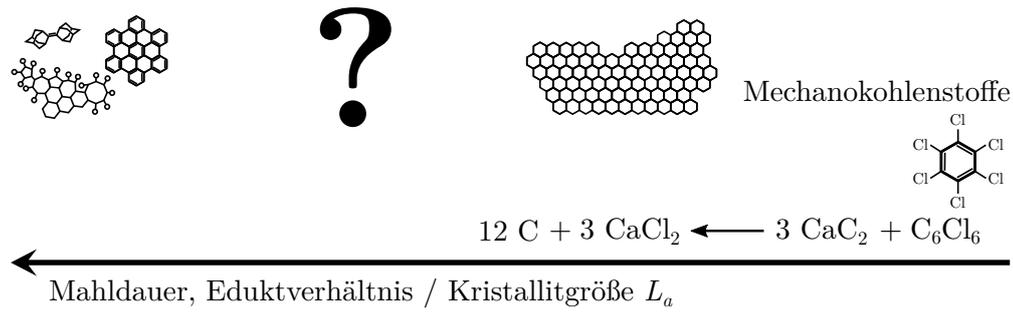


Abbildung 6.1: Im Kugelmühlprozess wandeln sich Mechanokohlenstoffe mit kristalliner Struktur in amorphe Kohlenstoffe um. Dabei stellt sich die Frage, ob die strukturellen Änderungen dem Schema der vier Phasen während der thermischen Umwandlung von amorphem zu graphitischem Kohlenstoff entsprechen.

ist im Anhang in Abbildung 27 und 28 zu finden. Im Folgenden werden das Intensitätsverhältnis I_D/I_G und die Positionen der D- und G-Bande mit den in Kapitel 4 und 5 beschriebenen pechbasierten Proben und den „Carbon onions“, welche aus Nanodiamanten hergestellt wurden, verglichen. Diese beiden Probenserien werden stellvertretend für die thermisch behandelten Kohlenstoff-Proben hergestellt aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Vorläufermaterialien ausgewählt.

Abbildung 6.2 zeigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G der pechbasierten Probenserie LSPP-70, der thermisch behandelten „Carbon onions“ und der Mechanokohlenstoffe: Oben exemplarisch für alle Laserlinien im sichtbaren Bereich für die Anregungswellenlänge 532 nm und unten für 325 nm.

Bei Verwendung der 532 nm-Laserlinie zeigen Mechanokohlenstoffe, die aus Pech hergestellten Proben und die thermisch behandelten „Carbon onions“ einen gemeinsamen Trend. Mit abnehmender Kristallitgröße L_a steigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G hin zu $L_a = 6$ nm an. Der I_D/I_G -Wert der Mechanokohlenstoff-Probe mit $L_a = 11,4$ nm (grau in Abbildung 6.2) weicht allerdings von diesem Verlauf ab und ist um 0,5 größer. Die Mahldauer der Proben mit einer Kristallitgröße von 11,4 nm und 11,5 nm beträgt für beide Proben 5 min, sie besitzen aber unterschiedliche Edukt-Massenverhältnisse ($\text{CaC}_2:\text{C}_6\text{Cl}_6 = 0,9$ und 2,25). Aufgrund dessen und der kurzen Durchmischung ist es möglich, dass die Defektstruktur der beiden Proben voneinander abweicht. Die Probe mit $L_a = 11,4$ nm enthält eine größere Defektanzahl, wie an dem höheren I_D/I_G -Wert erkennbar ist. Solch große Unterschiede des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G trotz gleicher Kristallitgröße konnten bereits zwischen den harz- und pechbasierten Proben in Kapitel 4.3.3 beobachtet werden. Offensichtlich ist die Interpretation von I_D/I_G und die darauf aufbauende Analyse der Materialstruktur nicht nur beim thermischen Kristallitwachstum, sondern auch beim mechanischen Zerkleinern der Kohlenstoffeinheiten während des Herstellungsprozesses problematisch.

Auch bei kleinen Kristallitgrößen mit $L_a \leq 6$ nm liegen die Werte der Mechanokohlenstoffe im Bereich des I_D/I_G -Verhältnisses des thermisch behandelten

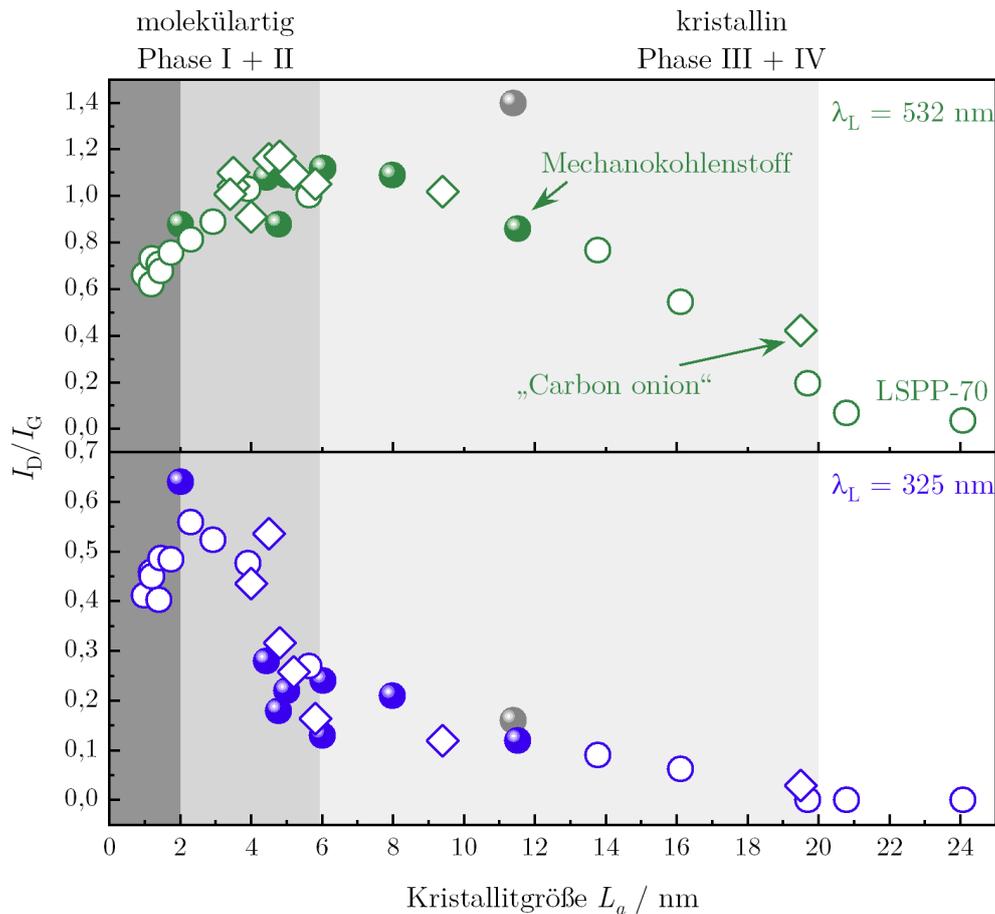


Abbildung 6.2: Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion der Kristallitgröße L_a der Mechanokohlenstoffe (Kugeln) zeigt für die Anregungswellenlängen 532 nm (oben) und 325 nm (unten) denselben Trend wie die Peche (offene Kreise) und „Carbon onions“ (Diamant-Symbole). Die Probe mit einer Kristallitgröße von 11,4 nm ist grau gekennzeichnet.

Pechs LSPP-70 und der „Carbon onions“ mit gleicher Kristallitgröße: I_D/I_G wird mit abnehmender Kristallitgröße kleiner. Unterhalb 6 nm nimmt der Wert des Intensitätsverhältnisses ab, da die Intensität der D-Bande in amorphem Kohlenstoff proportional zur Anzahl der sich formenden Kohlenstoff-Sechsringe ist [45–47, 51]. Wird das hexagonale Netzwerk zerstört, wird die Intensität der D-Bande und somit auch I_D/I_G kleiner. Der Vergleich mit den pechbasierten Proben zeigt, dass dies auch für die Mechanokohlenstoffe gilt. Die in der Kugelmühle zerstörten Kohlenstoffstrukturen beinhalten wahrscheinlich ähnliche molekulartige Strukturen wie die Probenserien des thermisch behandelten Pechs und der „Carbon onions“. Zwischen $L_a = 4$ nm und 6 nm schwanken die Werte ähnlich wie in der Übergangsphase der „Carbon onions“, insgesamt stimmt der Trend jedoch mit dem Verhalten der pechbasierten Proben und der „Carbon onions“ überein. Wie auch bei den aus Pech und Harz hergestellten Proben beobachtet werden konnte, unterteilt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G die Mecha-

kokohlenstoffe in einen molekulartigen Bereich mit $L_a < 4$ nm bis 6 nm und einen kristallinen Bereich mit $L_a > 6$ nm ein.

Für die Anregung im ultravioletten Bereich unterscheiden sich die I_D/I_G -Werte, wie auch bei den auf Pech, Harz und „Carbon onions“ basierenden Proben beobachtet werden konnte, kaum voneinander (unterer Teil in Abbildung 6.2). Der Streuquerschnitt der durch sp^2 -Bindungen dominierten Bereiche der unterschiedlich stark zerstörten Netzwerke ist unter Anregung mit der 325 nm-Laserlinie geringer als unter Anregung im sichtbaren Spektralbereich. Deshalb ist die Detektion mit einer Anregungswellenlänge im ultravioletten Bereich in Bezug auf die Unterschiede in der Defektstruktur nicht sensitiv.

Im Fall der thermisch behandelten sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Vorläufer lieferten die Positionen der D- und G-Bande eine geeignete Methode, um die Kohlenstoff-Proben zu klassifizieren und die Kristallitgröße L_a abzuschätzen (siehe Kapitel 4.4 und 4.5). Daher werden nun die Positionen der Raman-Banden der Mechanokohlenstoffe mit denen der aus Pech synthetisierten Probenserie LSPP-70 und den thermisch behandelten „Carbon onions“ verglichen. Abbildung 6.3 zeigt die Position der G-Bande im oberen Teil für die Anregungswellenlänge 532 nm und im unteren Teil für 325 nm. Auch die Berechnungen der Position der G-Bande mit dem Modell von Campbell und Fauchet sind durch grüne und blaue Linien dargestellt.

Bei Verwendung der 532 nm-Laserlinie zeigen die Mechanokohlenstoffe von großen zu kleinen Kristallitgrößen hin ein ähnliches Verhalten wie die „Carbon onions“. Bei Kristallitgrößen $L_a > 6$ nm ist kaum eine Veränderung in der Position der G-Bande, welche bei 1575 cm^{-1} bis 1577 cm^{-1} liegt, festzustellen. Wahrscheinlich nimmt das Kohlenstoffnetzwerk bei der Zerstörung durch den Prozess in der Kugelmühle ähnliche Strukturen wie die „Carbon onions“ an (siehe Kapitel 5.1). Das bedeutet, dass sich gekrümmte Graphenschichten oder auch Nanoröhren bilden, denn in solchen Strukturen ist eine Rotverschiebung der G-Bande gegenüber der Frequenz der G-Mode von ca. 1580 cm^{-1} in Graphen typisch [263, 264, 268]. Tatsächlich liefern Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen, welche in der Arbeit von Casco *et al.* vorgestellt wurden [200], einen Nachweis über gekrümmte Strukturen in den untersuchten Mechanokohlenstoffen. Wie auch schon bei Betrachtung des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G (siehe Abbildung 6.2) stellt die Probe mit $L_a = 11,4$ nm (graues Symbol in Abbildung 6.3) eine Ausnahme dar. Mit einem Wert von 1590 cm^{-1} weicht die Position der G-Bande dieser Probe von dem Trend der anderen Mechanokohlenstoffe ab. Grund dafür sind vermutlich die wenig gekrümmten Graphenschichten dieser Probe. Wie die TEM-Aufnahme zeigt [200], sind die Schichten eher zu langreichweitigen Bändern angeordnet und führen daher zu graphittypischen Frequenzen der G-Mode. Bei Kristallitgrößen zwischen 5 nm und 6 nm nimmt die Position der G-Bande der Mechanokohlenstoffe mit abnehmender Kristallitgröße zu und die Werte liegen im Bereich der pechbasierten Proben und des Campbell und Fauchet-Modells. Im Gegensatz dazu weicht die Position der G-Bande der Mechanokohlenstoffe wie auch die der „Carbon onions“ bei

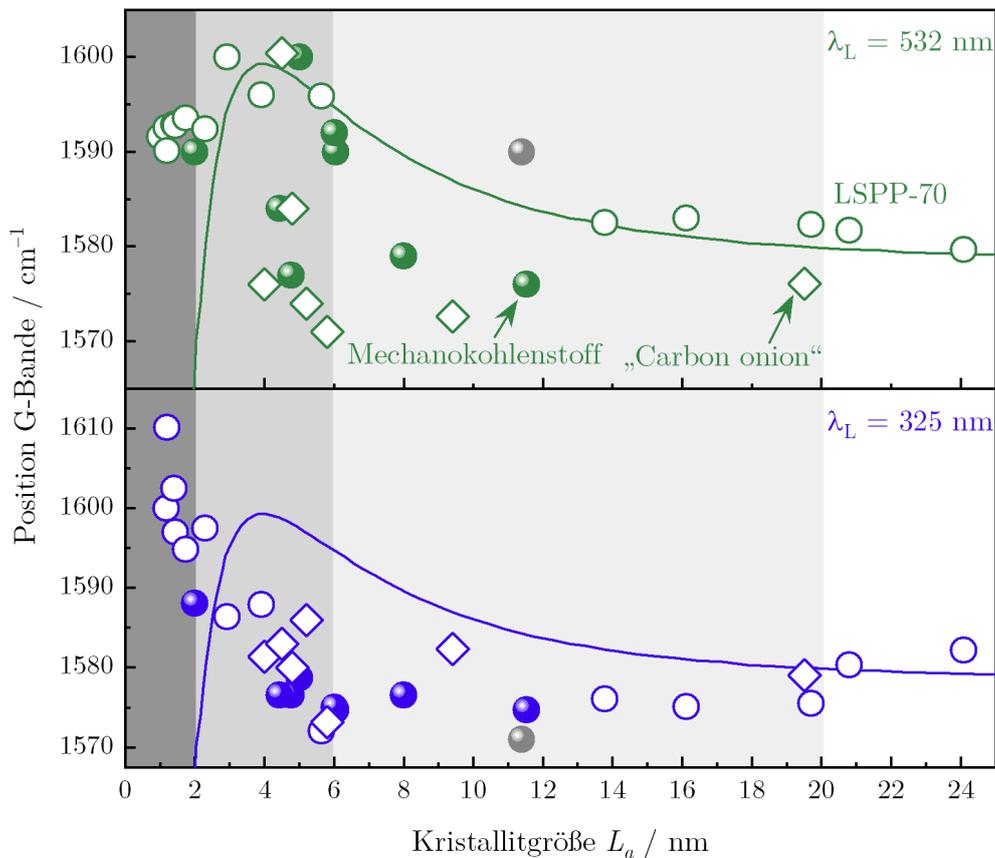


Abbildung 6.3: Position der G-Bande der Mechanokohlenstoffe (Kugeln), der „Carbon onions“ (Diamant-Symbole) und der aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Proben (Kreise) als Funktion der Kristallitgröße L_a . Oben: Die Position der G-Bande der Mechanokohlenstoffe fluktuiert ähnlich wie die der thermisch behandelten „Carbon onions“, wenn die 532-nm-Laserlinie verwendet wird. In Grau ist die Probe mit $L_a = 11,4\text{ nm}$ gekennzeichnet. Unten: Mit der Anregungswellenlänge 325 nm ist der Trend der pechbasierten Proben, „Carbon onions“ und Mechanokohlenstoffe ähnlich. Die durchgezogenen Linien repräsentieren jeweils die Ergebnisse des Modells von Campbell und Fauchet.

Kristallitgrößen zwischen 4 nm und 5 nm von denen der aus Pech hergestellten Proben sowie von dem theoretischen Modell von Campbell und Fauchet ab. Möglicherweise könnte zum einen eine gemischte Struktur aus verschiedenen Bindungsarten und -längen und zum anderen weiterhin gekrümmte sp^2 -hybridisierte Schichten zu dieser erneuten Rotverschiebung führen. Für eine starke Krümmung der Schichten sprechen auch in diesem Kristallitgrößenbereich die TEM-Aufnahmen in der Arbeit von Casco *et al.* [200]. Bei einer Kristallitgröße von 2 nm nimmt die Raman-Verschiebung der G-Bande Werte bei ca. 1590 cm^{-1} an, wie es für Kohlenstoff-Proben in diesem Kristallitgrößenbereich (Phase I und II) typisch ist und auch für die pech- und harzbasierten Proben beobachtet werden kann.

Bei Verwendung der 325-nm-Laserlinie folgt der Verlauf der kristallitgrößenab-

hängigen G-Banden-Position der Mechanokohlenstoffe den Werten der pechbasierten Proben sowie denen der thermisch behandelten „Carbon onions“ und nimmt mit abnehmendem L_a bis einschließlich in Phase I weiter zu. Die Position der G-Bande der Probe mit $L_a = 11,4$ nm unterscheidet sich im Gegensatz zu ihrer G-Banden-Position bei Anregung mit der 532 nm-Laserlinie nicht von dem Trend der anderen Mechanokohlenstoff-Proben. Vermutlich sind in der Probe mit $L_a = 11,4$ nm Strukturen mit Raman-Banden bei Wellenzahlen von ca. 1575 cm^{-1} enthalten, die bei der 325 nm-Laserlinie zu einem Resonanzeffekt führen und bei der 532 nm-Laserlinie nicht. Auch die G-Banden-Positionen der Mechanokohlenstoffe, „Carbon onions“ sowie der pechbasierten Probe mit $L_a \approx 6$ nm zeigen eine solche Abweichung bei einer Anregungswellenlänge von 325 nm im Vergleich zum Verlauf ihrer G-Banden-Position mit der 532 nm-Laserlinie. Für eine detailliertere Aufklärung des beobachteten Effekts müssten jedoch weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Wie bereits bei den aus Pech hergestellten Proben beobachtet werden konnte (Abbildung 4.21), liegen die mit der 325 nm-Laserlinie gemessenen Positionen der G-Bande der Mechanokohlenstoffe sowie der „Carbon onions“ insgesamt etwas unterhalb der Ergebnisse des Modells von Campbell und Fauchet (unterer Teil in Abbildung 6.3). Zwar stimmen die experimentellen Werte quantitativ nicht mit den berechneten überein, qualitativ wird der Trend der experimentell bestimmten Position der G-Bande jedoch durch die theoretisch ermittelten Werte wiedergegeben. Der Grund für die Verschiebung der G-Bande ist vermutlich zum einen die bereits in Kapitel 5.3 beschriebene Krümmung der Graphenschichten und zum anderen der Resonanzeffekt zwischen dem Licht im ultravioletten Spektralbereich und Strukturen mit entsprechender optischer Energielücke und Raman-Moden mit den beobachteten Frequenzen.

Ähnlichkeiten zwischen den „Carbon onions“ und den Mechanokohlenstoffen fallen auch bei der Betrachtung der Position der D-Bande in den zugehörigen Raman-Spektren auf. In Abbildung 6.4 sind im oberen Teil die Ergebnisse für die Anregungswellenlänge 532 nm und im unteren Teil die für 325 nm dargestellt.

Gemessen mit der Anregungswellenlänge 532 nm befindet sich die Position der D-Bande der Mechanokohlenstoffe in einem Wellenzahlbereich, der charakteristisch für Phase III und IV ist, also dem kristallinen Bereich mit $L_a > 6$ nm. Die Werte liegen dort maximal 5 cm^{-1} unterhalb derer der D-Banden-Position der auf Pech basierenden Proben und des Campbell und Fauchet-Modells. Dieses Verhalten wurde auch bei den „Carbon onions“ beobachtet und ist vermutlich wie die Verschiebung der G-Bande ebenfalls durch die Krümmung der Graphenschichten begründet. Bei $L_a \approx 6$ nm steigen die Werte an, fallen hin zu 4 nm jedoch wieder (Phase II). Ähnlich ist der Trend bei den pechbasierten Proben und den „Carbon onions“, nur liegt die Position der D-Bande der Mechanokohlenstoffe zwischen den Frequenzen der D-Mode der thermisch behandelten Peches und „Carbon onions“. Im Vergleich zu der Probe mit $L_a = 4$ nm ist die Position der D-Bande der Mechanokohlenstoff-Probe mit $L_a = 2$ nm um ca. 15 cm^{-1} blauverschoben. Dieses Verhalten ist typisch für amorphen Kohlenstoff (Phase I).

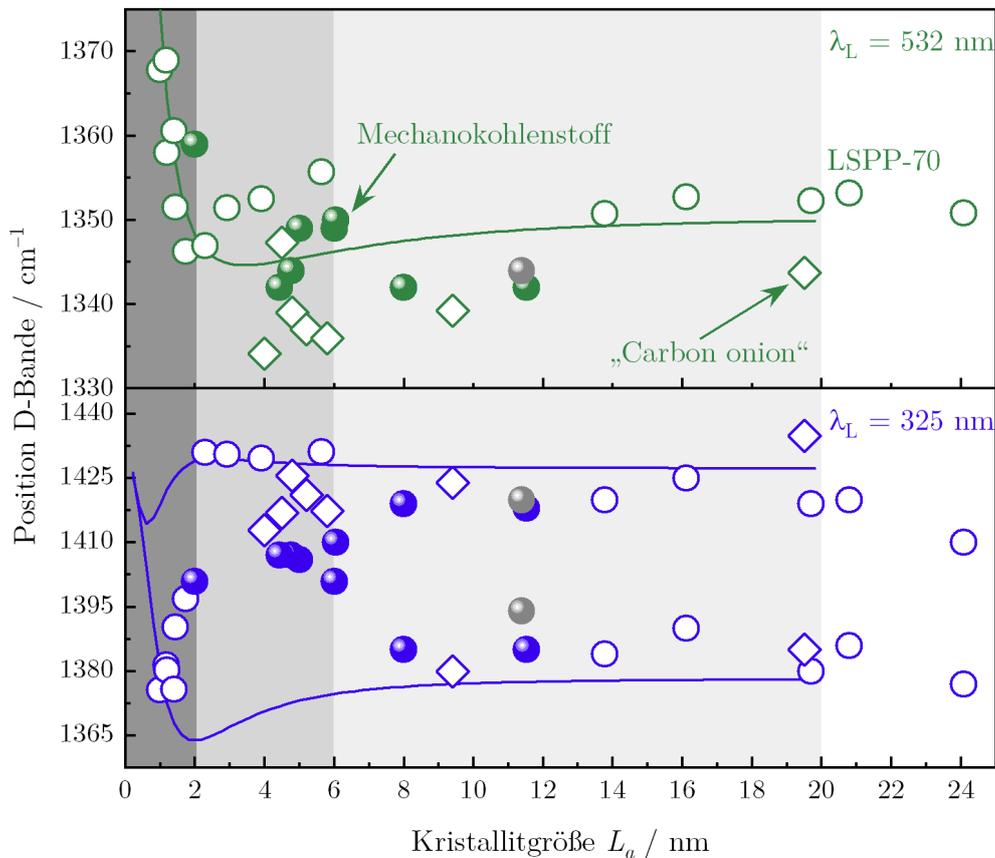


Abbildung 6.4: Position der D-Bande der Mechanokohlenstoffe (Kugeln), der „Carbon onions“ (Diamant-Symbole) und der aus dem Pech LSP-70 hergestellten Proben (Kreise) als Funktion der Kristallitgröße L_a . Oben: Bei Verwendung der 532-nm-Anregungswellenlänge folgt die Position der D-Bande der Mechanokohlenstoffe bei Kristallitgrößen $L_a > 6 \text{ nm}$ eher den Werten der „Carbon onions“, unterhalb 6 nm liegen die Werte zwischen denen des thermisch behandelten Pechs LSP-70 und der „Carbon onions“. Unten: Die Anregung mit 325 nm zeigt bei den Mechanokohlenstoffen mit $L_a > 6 \text{ nm}$ wie auch bei den anderen Probenreihen eine Aufspaltung der D-Bande. Nur die Mechanokohlenstoff-Probe mit $L_a = 11,4 \text{ nm}$ (in Grau gekennzeichnet) weicht von dem Trend ab. Die Ergebnisse des Campbell und Fauchet-Modells (grüne und blaue Linien) stimmen im Bereich großer L_a mit dem Experiment ein.

Ob sich im Mechanokohlenstoff, der in den Raman-Spektren Phase III und IV der thermischen Transformation entspricht, eine Bandstruktur ähnlich der in Graphit oder Graphen ausgebildet hat, lässt sich durch die Form der D-Bande bei Anregung mit der 325-nm-Laserlinie abschätzen. Die Anregung mit ultravioletter Strahlung erfolgt bei Wellenvektoren \mathbf{q} , die sich nicht in der unmittelbaren Nähe des K-Symmetriepunktes befinden. Aufgrund der asymmetrischen π - und π^* -Bänder in der Nähe des K-Punktes spaltet die D-Bande auf und die Position lässt sich durch Anpassung mit zwei Lorentzprofilen bestimmen. Im Fall der Pech-Probenreihe LSP-70 und der thermisch behandelten „Carbon onions“ konnte dies bereits beobachtet werden und wurde in Kapitel 4.4.2 und 5.3 diskutiert. Auch die D-Bande der Mechanokohlenstoffe lässt sich mit zwei

Lorentzprofilen anpassen, wenn auch die zwei Signale weniger ausgeprägt sind als beispielsweise bei den aus Pechen hergestellten Proben. Im Anhang sind die Anpassungen der D-Bande der Mechanokohlenstoffe in Abbildung 28 dargestellt und die Ergebnisse werden anhand des unteren Teils in Abbildung 6.4 beschrieben.

Die ermittelten Positionen der D-Bande der Proben mit $L_a = 8$ nm und 11,5 nm befinden sich bei 1385 cm^{-1} und 1419 cm^{-1} sowie 1385 cm^{-1} und 1418 cm^{-1} . Damit liegen die Positionen der zwei Signale der D-Bande der Mechanokohlenstoffe in demselben Bereich wie die Werte der pechbasierten Proben und der theoretisch ermittelten Werte des Campbell und Fauchet-Modells. Ein Vergleich mit der D-Bande der thermisch behandelten Pech und „Carbon onions“ zeigt, dass sich solch eine Aufspaltung allgemein für nicht-graphitische und graphitische Kohlenstoffe (Phase III und IV) mit $L_a > 6$ nm beobachten lässt. Die Position des niederfrequenten Signals der Mechanokohlenstoff-Probe mit einer Kristallitgröße von 11,4 nm (in Abbildung 6.4 grau markiert) weicht von diesem Trend leicht ab. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Bandstruktur etwas weniger ausgebildet ist als in der Probe mit $L_a = 11,5$ nm und somit die Aufspaltung der D-Bande geringer ist. Dass die Kristallitgröße gleich, die Bandstruktur jedoch unterschiedlich ist, lässt einen anderen Grad der Unordnung in der Struktur vermuten. Dafür spricht auch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G in Abbildung 6.2, welches auf eine größere Anzahl der Randdefekte hindeutet (siehe Kapitel 4.3.3). Bei Verwendung der 532 nm-Linie ist die Halbwertsbreite der G-Bande der Probe mit $L_a = 11,4$ nm mit 75 cm^{-1} größer als die der 11,5 nm-Probe mit 57 cm^{-1} (siehe Anhang Abbildung 27). Der Beobachtung in Kapitel 4.2.3 und 4.3.3 zufolge lässt auch dies auf höhere Unordnung in der Probe mit $L_a = 11,4$ nm schließen.

Des Weiteren ist an der Form der 2D-Bande erkennbar, wie stark die Graphenschichten in Stapeln geordnet sind. In Abbildung 27 im Anhang ist die Anpassung der 2D-Bande der Mechanokohlenstoffe dargestellt und an dieser Stelle werden die Ergebnisse diskutiert. Es wurden die Daten für die Anregungswellenlänge 532 nm analysiert, da hier der Streuquerschnitt für sp^2 -hybridisierte Bereiche größer ist und sich das Signal mit größerer Genauigkeit als mit Verwendung der 325 nm-Laserlinie untersuchen lässt. Die Anpassung der 2D-Bande der Mechanokohlenstoff-Probe mit $L_a = 11,4$ nm mit einem Lorentzprofil ist typisch für turbostratisch strukturierten Kohlenstoff und die große Halbwertsbreite von ca. 110 cm^{-1} weist auf eine eher willkürliche Orientierung der Schichten zueinander hin [5, 63, 209–212]. Dies bestätigen die Ergebnisse der Position der D-Bande und der Halbwertsbreite der G-Bande. Auch die 2D-Bande der Probe mit $L_a = 8$ nm und 11,5 nm können mit einem Lorentzprofil angepasst werden. Mit 92 cm^{-1} deutet die Halbwertsbreite der 2D-Bande der Probe mit $L_a = 8$ nm auf eine geordnetere Stapelung hin, ist aber größer als die typischen Werte von etwa 40 cm^{-1} bis 60 cm^{-1} für pechbasierte Proben mit gleichem L_a und einem hohen Ordnungsgrad der Stapelung (siehe Kapitel 4.2.2). Nur die Halbwertsbreite der 2D-Bande der Probe mit einer Kristallitgröße von 11,5 nm nähert sich diesen Werten mit 69 cm^{-1} an. Zwar konnte die 2D-Bande auch bei den meisten Proben mit $L_a = 4,4$ nm bis 6 nm detektiert werden, die Halb-

wertsbreiten sind jedoch größer als 115 cm^{-1} . Dies lässt auf eine sehr hohe Regellosigkeit in der Stapelung der Graphenschichten schließen und ist plausibel für solche Kristallitgrößen. Die Strukturen dieser Kohlenstoffe befinden sich im Grenzbereich zwischen der molekulartigen und der kristallinen Phase.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Mechanokohlenstoffe durch Raman-Spektroskopie und der Korrelation mit der durch WAXS ermittelten Kristallitgröße L_a stimmt mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen der aus Pechen und Harzen hergestellten Proben aus sp^2 -hybridisierten Vorläufern und den aus den sp^3 -strukturierten Nanodiamanten hergestellten „Carbon onions“ überein. Sowohl in der Kugelmühle zerkleinerte Kohlenstoffstrukturen als auch durch Temperaturbehandlung wachsende Kristallite zeigen in Abhängigkeit der Kristallitgröße L_a ein ähnliches Verhalten des Intensitätsverhältnisses $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ sowie der Positionen der D- und G-Bande. Dabei birgt die Interpretation von $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ wie bereits bei der Untersuchung der pech- und harzbasierten Proben Unklarheiten und ist nicht eindeutig. Die Positionen der Raman-Banden stellen eine geeignetere Charakterisierungsmethode dar. Das Verhalten der Position der G-Bande der Mechanokohlenstoffe ist eher den thermisch behandelten „Carbon onions“ zuzuordnen. Diese weisen etwas niedrigere Werte als die aus Pech und Harz hergestellten Proben auf. Die Position der D-Bande hängt in Phase III und IV weniger von der Vorläufer-Struktur ab, wodurch alle Probenreihen durch das Modell von Campbell und Fauchet beschrieben werden können. Durch Kombination der D- und G-Banden-Position und Betrachtung der Linienform lassen sich die Mechanokohlenstoffe wie die anderen Kohlenstoffe den verschiedenen Phasen I - IV zuordnen. Das in Kapitel 4.4.1 und 4.4.2 erarbeitete Modell scheint also unabhängig von der Herstellungsmethode der Kohlenstoff-Proben zu sein. In Abbildung 6.5 ist die Struktur der Kohlenstoffe in den verschiedenen Phasen während der Transformation der Mechanokohlenstoffe im Kugelmühlenprozess schematisch dargestellt.

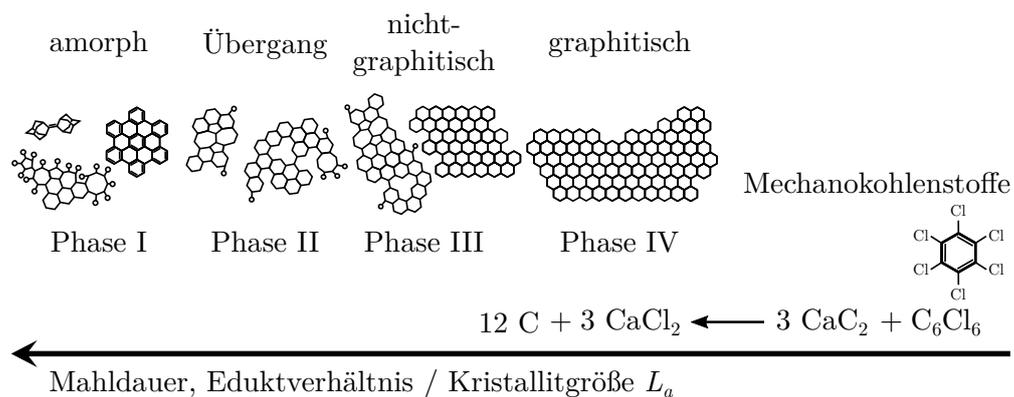


Abbildung 6.5: Die Einteilung in amorphen Kohlenstoff (Phase I), die Übergangsphase (Phase II), nicht-graphitischen (Phase III) und graphitischen Kohlenstoff (Phase IV) anhand der D- und G-Bande lässt sich auch auf ausgedehnte Kohlenstoffe, welche zerkleinert werden, anwenden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenstoff spielt in verschiedensten Anwendungen wie in Batterien und Superkondensatoren als Elektrodenmaterial eine wichtige Rolle [18–20]. Für die bestmögliche Funktion muss das aus Kohlenstoff bestehende Material eine spezifische Mikrostruktur aufweisen. Die Untersuchung der Mikrostruktur und die damit zusammenhängende Struktur-Eigenschafts-Beziehung sind also wesentlicher Bestandteil der Materialentwicklung. Doch gerade die Analyse der Mikrostruktur ist schwierig, da die benötigten Kohlenstoffe zumeist keine hochgeordnete Struktur wie ideales Graphit besitzen, sondern aus ungeordneten Strukturen aufgebaut sind und Defekte enthalten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Änderung der Mikrostruktur während der Umformung von amorphem Kohlenstoff zu graphitischem Kohlenstoff in Abhängigkeit der folgenden thermisch behandelten Vorläuferverbindungen untersucht: Pech, Harz, Stärke, pyrolytischer Kohlenstoff, Nanodiamant sowie Adamantan.

Ein wichtiger Parameter zur Analyse der Mikrostruktur ist die Kristallitgröße L_a . Sie charakterisiert die laterale Ausdehnung von hexagonal angeordneten Kohlenstoffsegmenten. Die Kristallitgröße wird in der Praxis häufig durch das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande I_D/I_G der Raman-Spektren der Kohlenstoff-Proben bestimmt, es wird also die Existenz einer entsprechenden Struktur-Eigenschafts-Beziehung postuliert. Jedoch finden sich in der Literatur für die Beziehung zwischen Kristallitgröße und I_D/I_G -Verhältnis nur verschiedene empirische Modelle, deren Allgemeingültigkeit bisher aber noch nicht untersucht wurde [48–51]. Aus diesem Grund wurden die Modelle aus der Literatur anhand der oben genannten thermisch behandelten Vorläufermaterialien überprüft. Dazu wurden die aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G bestimmten Kristallitgrößen mit den Kristallitgrößen L_a aus der Anpassung der Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme mit dem Modell von Ruland und Smarsly verglichen [40]. Nur bei wenigen Proben stimmte die Kristallitgröße aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G gemäß den Modellen in der Literatur mit der aus den Röntgendiffraktometrie-Experimenten ermittelten Kristallitgröße überein. Damit konnte nachgewiesen werden, dass die empirischen Formeln nicht allgemeingültig sind und nur in bestimmten Fällen angewendet werden können. Es gibt also keine fundamentale Struktur-Eigenschafts-Beziehung, die als Grundlage der Modelle dient. Zur Bestimmung der Kristallitgröße ist das Intensitätsverhältnis I_D/I_G also nicht geeignet. Es kann durch das Intensitätsverhältnis I_D/I_G jedoch eine grobe Einteilung der Kohlenstoffstrukturen in einen molekulartigen und einen kristallinen Bereich erfolgen. Dies ist für eine Charakterisierung

von Kohlenstoffen allerdings nicht ausreichend, weshalb in dieser Arbeit eine umfassende Klassifizierungsmöglichkeit von Materialien aus Kohlenstoff erarbeitet wurde.

Durch Korrelation der Ergebnisse der Position und der Linienform der D- und G-Bande der Raman-Spektren mit den Daten der Weitwinkel-Röntgenstreuung und der Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie können die verschiedenen Kohlenstoffe während der Karbonisierung und Graphitisierung charakterisiert werden. Die Untersuchung von harz- und pechbasierten Kohlenstoff-Proben lässt eine Einteilung der Kohlenstoffstrukturen in vier Phasen zu. Es stellte sich heraus, dass neben der amorphen Phase I auch eine Übergangsphase II existiert. Die Struktur ist in beiden Phasen molekulartig. In Phase II finden je nach Harz- oder Pech-Vorläuferverbindung verschiedene Umformungsprozesse statt, die sich in der Art und dem Grad der strukturellen Ordnung unterscheiden und sich im Raman-Spektrum widerspiegeln. Darauf folgen mit fortschreitender thermischer Behandlung die kristalline Phase III und je nach Graphitisierbarkeit der Vorläuferverbindung Phase IV, in denen sich nicht-graphitischer und graphitischer Kohlenstoff bildet. Durch die Analyse der freien Elektronen mittels Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie konnten die Phasen validiert werden.

Außerdem wurde gezeigt, dass durch die Analyse der Linienform und der Position der D- und G-Bande des Raman-Spektrums der Proben mit den sp^2 -hybridisierten Vorläuferverbindungen Pech und Harz die Kristallitgröße L_a abgeschätzt werden kann. Im kristallinen Bereich (Phase III und IV) lassen die Ergebnisse eine Verwendung der experimentellen und auch deren theoretische Beschreibung als Vergleichskurve für die Raman-Spektren unbekannter Kohlenstoff-Proben zu. Die theoretischen Werte der Positionen der Raman-Banden wurden durch das kristallitgrößenabhängige Modell von Campbell und Fauchet, welches den Effekt des „Phonon confinement“ in kleiner werdenden Kristalliten beschreibt, bestimmt. Im molekulartigen Bereich (Phase I und II) müssen zur Abschätzung der Kristallitgröße Vergleichskurven aus den experimentell bestimmten Werten verwendet werden.

Es stellte sich zu Beginn der Arbeit die Frage, ob auch sp^3 -hybridisierte Bindungen in Kohlenstoffstrukturen wie die der pech- und harzbasierten Kohlenstoffe enthalten sind und wie sie die Umwandlungsprozesse sowie die Raman-Spektren beeinflussen. Die Ergebnisse dazu können wie folgt zusammengefasst werden: Nicht nur verschiedene sp^2 -hybridisierte molekulartige Strukturen, sondern auch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffstrukturen bilden sich während der Transformationsprozesse in Phase I und II und tragen zu den komplexen Raman-Spektren bei. Dies bestätigte die Untersuchung von thermisch behandeltem Adamantan und Nanodiamant. Adamantan wandelt sich bei 475 °C in amorphen Kohlenstoff (Phase I), dessen Raman-Spektrum mit den Spektren der pechbasierten Proben große Ähnlichkeiten besitzen, um. Es konnte also die Existenz von Raman-Banden sp^3 -hybridisierter Strukturen in den Spektren von amorphem Kohlenstoff nachgewiesen werden. Die nanodiamantbasierten

Proben lassen sich wie auch die Proben auf Basis sp^2 -hybridisierter Vorläuferverbindungen während der Temperaturbehandlung in vier Phasen einteilen. Dabei transformiert Nanodiamant bei 1100 °C in eine Übergangsphase (Phase II) bestehend aus Nanodiamant und ungeordneten sp^2 -hybridisierten Strukturen. Durch weitere thermische Behandlung bilden sich in Phase III und IV aus den nanodiamantbasierten Proben „Carbon onions“, welche sp^2 -strukturierte Schalen, die sich aus den sp^3 -hybridisierten Nanodiamanten formen, enthalten. Wegen der Krümmung der Schalen liegen die kristallitgrößenabhängigen Positionen der G-Bande etwas unterhalb der G-Banden-Position der pech- und harzbasierten Proben. Für solche gekrümmten sp^2 -hybridisierten Strukturen können nicht die Vergleichskurven der aus Pech und Harz hergestellten Proben zur Abschätzung der Kristallitgröße herangezogen werden, sondern es muss der Verlauf der G-Banden-Position der „Carbon onions“ als Vergleichskurve verwendet werden. Die Klassifizierung in vier Phasen konnte außerdem durch die Analyse der Raman-Spektren von Mechanokohlenstoffen verifiziert werden. Anstelle von thermisch induziertem Kristallitwachstum entstehen bei der Herstellung der Mechanokohlenstoff-Probenserie in einem Kugelmühlenprozess durch eine mechanisch initiierte Reaktion zu Beginn ausgedehnte graphitähnliche Kohlenstoffe, deren Kristallite durch den weiteren Mahlprozess zerkleinert werden. Dabei zeigte sich, dass auch hier die Umformung in verschiedenen Phasen erfolgt und die Position der D- und G-Bande sowie die Linienform der Raman-Banden bestimmt. Der Übergang zwischen den Phasen I bis IV der aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Vorläufern hergestellten Kohlenstoffe sowie der Mechanokohlenstoffe ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt. Die hier zusammengefassten Ergebnisse beantworten die anfangs in der Motivation dieser Arbeit gestellten Fragen insbesondere nach der Eignung der Raman-Spektroskopie als Analysemethode zur Untersuchung der Mikrostruktur von Kohlenstoffen: Eine Klassifizierung von Kohlenstoffen und eine Abschätzung der Kristallitgröße L_a durch die Raman-Spektren ist möglich, wenn die Art des Vorläufermaterials bekannt ist. Dann können die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen und theoretisch ermittelten Daten als Vergleichskurven verwendet und Proben mit unbekannter Struktur und Kristallitgröße charakterisiert werden.

Um auch Kohlenstoff-Proben aus Vorläuferverbindungen anderer Art als die hier vorgestellten Ausgangsmaterialien möglichst unkompliziert durch Raman-Spektroskopie charakterisieren zu können, müssten noch weitere Probenserien, wie beispielsweise bis 3000 °C thermisch behandelte Stärke, untersucht werden. So kann festgestellt werden, für welche Arten von Vorläufern eine bestimmte Vergleichskurve gültig ist, und die Untersuchung der Mikrostruktur von Kohlenstoff-Proben vereinfacht werden. Da keine Mechanokohlenstoff-Proben im Kristallitgrößenbereich von Phase IV untersucht werden konnten, wäre auch die Analyse solcher Proben eine Möglichkeit die gewonnenen Erkenntnisse weiter zu vertiefen. Des Weiteren ist eine genauere Analyse des Übergangsbereichs der thermisch behandelten Nanodiamanten zu den „Carbon onions“ zwischen 700 °C und 1100 °C für zukünftige Untersuchungen denkbar. Ebenfalls interessant ist die Analyse von graphitisierten „Carbon onions“ und pechbasierten

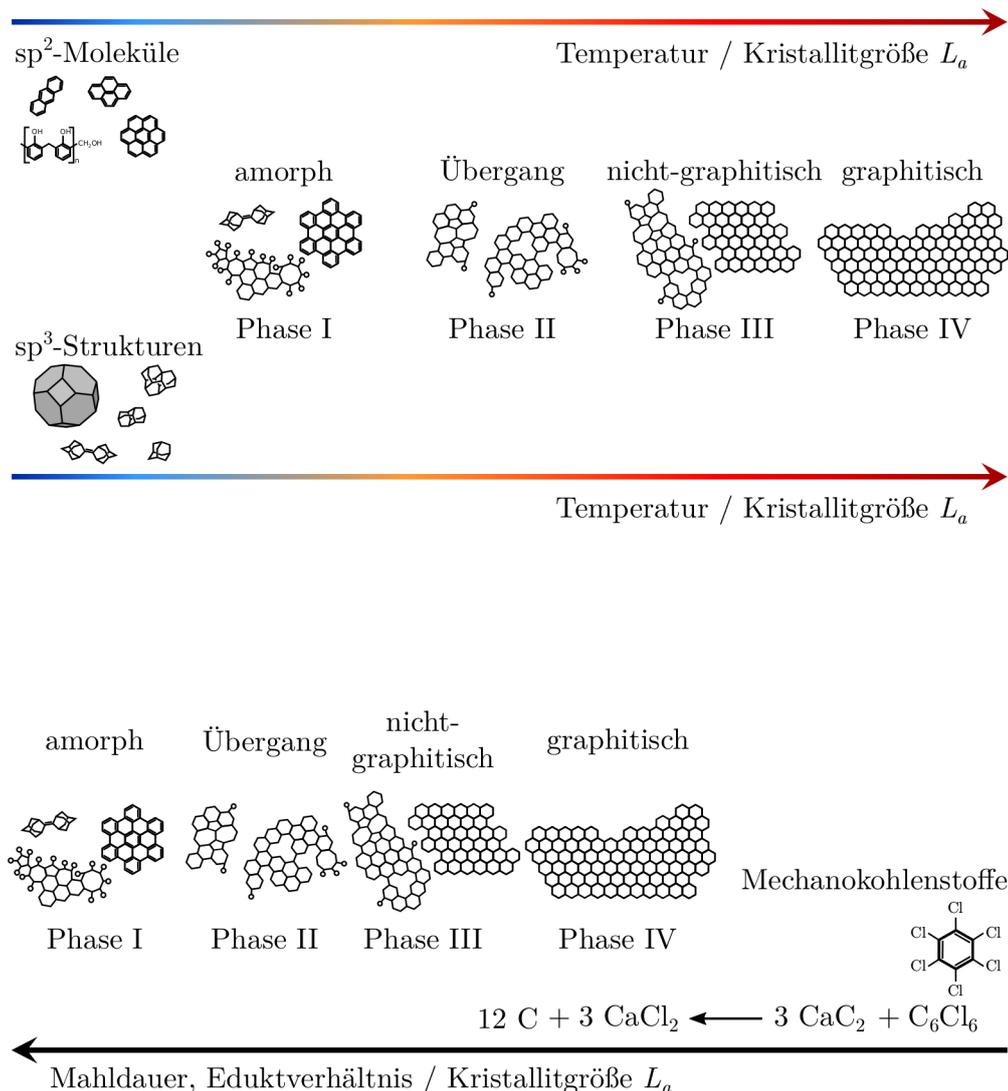


Abbildung 7.1: Während der thermischen Behandlung durchlaufen Kohlenstoffe auf Basis sp^2 - und sp^3 -hybridisierter Vorläufer bis zu vier Phasen: I - amorph, II - Übergangsphase, III - nicht-graphitisch, IV - graphitisch. In Mechanokohlenstoffen erfolgt die Transformation in umgekehrter Reihenfolge.

Kohlenstoffen, welche in einem Kugelmöhlenprozess zerkleinert werden. Hier stellt sich die Frage, ob auch während der Umformung von großen zu kleinen Kristalliten dieselben Effekte beobachtet werden können wie in umgekehrter Reihenfolge von kleinen zu großen Kristalliten. Außerdem bieten gekrümmte sp^2 -hybridisierte Bänder wie in den „Carbon onions“ in Kombination mit struktureller Unordnung eine Grundlage für weitere Untersuchungen der Raman-Spektren mit Anregungswellenlängen im ultravioletten Bereich.

Die sphärisch gekrümmten hexagonal strukturierten Bänder in den „Carbon onion“-Proben stellen bereits eine Form von Zugspannung in graphenbasierten Strukturen dar. Bezüglich der Veränderung der Positionen der Raman-Banden sind jedoch noch weitere Untersuchungen im Hinblick auf Einflüsse wie Druck- und Zugspannungen, Interkalationen und geladene Verunreinigungen interessant. Für Graphen gibt es dazu bereits Veröffentlichungen [154, 227–229, 240–244]. Für pulverförmige nicht-graphitische Kohlenstoffe, welche in dieser Arbeit analysiert wurden, sind hier beispielsweise *in situ* Raman-Messungen unter hydrostatischem Druck denkbar.

Außerdem könnte eine Korrelation von weiteren Strukturparametern aus der Anpassung der Weitwinkel-Röntgendiffraktogramme mit den Raman-Spektren Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Möglicherweise könnte so auf weitere Charakteristika der Raman-Spektren geschlossen werden. Beispielsweise wäre die Betrachtung des Parameters für die Vorzugsorientierung von Graphenschichten als Funktion der Halbwertsbreite der Raman-Banden interessant.

Literaturverzeichnis

- [1] Ars interviews Millie Dresselhaus, the Queen of Carbon. Online, 2015. URL <https://arstechnica.com/science/2015/07/ars-interview-millie-dresselhaus-the-queen-of-carbon/> Zugriff 2020.
- [2] MIT News Office: Obama honors Mildred Dresselhaus with Enrico Fermi Award. Online, 2012. URL <https://news.mit.edu/2012/obama-honors-mildred-dresselhaus-0112> Zugriff 2020.
- [3] H. O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*. Noyes Publications, 1993. ISBN 0-8155-1339-9.
- [4] E. Fitzer, M. Heine, Editor: A. R. Bunsell. *Composite materials series 2, Fibre reinforcements for composite materials*. Elsevier Science Publishers B. V., 1988. ISBN 0-444-42801-1. doi:10.1002/jctb.280480318.
- [5] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. ISBN 978-3-527-40811-5. doi:10.1002/9783527632695.
- [6] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985. doi:10.1038/318162a0.
- [7] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71(9):622–634, 1947. doi:10.1103/PhysRev.71.622.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004. doi:10.1126/science.1102896.
- [9] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991. doi:10.1038/354056a0.
- [10] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993. doi:10.1038/363603a0.
- [11] E. Fitzer, K.-H. Köchling, H. P. Boehm, H. Marsh. Recommended terminology for the description of carbon as a solid. *Pure Appl. Chem.*, 67(3):473–506, 1995. doi:10.1351/pac199567030473.
- [12] A. Oberlin. Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22(6):521–541, 1984. doi:10.1016/0008-6223(84)90086-1.

- [13] P. Adelhelm, K. Cabrera, B. M. Smarsly. On the use of mesophase pitch for the preparation of hierarchical porous carbon monoliths by nanocasting. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 13:015010, 2012. doi:10.1088/1468-6996/13/1/015010.
- [14] Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier. Synthesis of hierarchically porous carbon monoliths with highly ordered microstructure and their application in rechargeable lithium batteries with high-rate capability. *Adv. Funct. Mater.*, 17:1873–1878, 2007. doi:10.1002/adfm.200601152.
- [15] M. O. Loeh, F. Badaczewski, M. von der Lehr, R. Ellinghaus, S. Dobrotka, J. Metz, B. M. Smarsly. Hard-templating of carbon using porous SiO₂ monoliths revisited - Quantitative impact of spatial confinement on the microstructure evolution. *Carbon*, 129:552–563, 2018. doi:10.1016/j.carbon.2017.12.044.
- [16] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp. Carbon properties and their role in supercapacitors. *J. Power Sources*, 157(1):11–27, 2006. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.065.
- [17] D. M. Spradling, R. A. Guth. Carbon foams. *Adv. Mater. Process*, 161(11):29–31, 2003.
- [18] H. Nishihara, T. Kyotani. Templated nanocarbons for energy storage. *Adv. Mater.*, 24(23):4473–4498, 2012. doi:10.1002/adma.201201715.
- [19] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su. Rechargeable lithium-sulfur batteries. *Chem. Rev.*, 114(23):11751–11787, 2014. doi:10.1021/cr500062v.
- [20] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkowska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel. A cubic ordered, mesoporous carbide-derived carbon for gas and energy storage applications. *Carbon*, 48(14):3987–3992, 2010. doi:10.1016/j.carbon.2010.06.058.
- [21] L. Wang, F. Sun, J. Gao, X. Pi, Z. Qu, G. Zhao. Adjusting the porosity of coal-based activated carbons based on a catalytic physical activation process for gas and liquid adsorption. *Energy Fuels*, 32(2):1255–1264, 2018. doi:10.1021/acs.energyfuels.7b03211.
- [22] J. Li, R. Lu, B. Dou, C. Ma, Q. Hu, Y. Liang, F. Wu, S. Qiao, Z. Hao. Porous graphitized carbon for adsorptive removal of benzene and the electrothermal regeneration. *Environ. Sci. Technol.*, 46(22):12648–12654, 2012. doi:10.1021/es303069j.
- [23] Europäische Kommission: Report on critical raw materials for the EU - Critical raw materials profiles. Online, 2015. URL <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/11911/attachments/1/translations/en/renditions/native> Zugriff 2020.

- [24] R. Kumar, S. R. Dhakate, R. B. Mathur. The role of ferrocene on the enhancement of the mechanical and electrochemical properties of coal tar pitch-based carbon foams. *J. Mater. Sci.*, 48:7071–7080, 2013. doi:10.1007/s10853-013-7518-z.
- [25] T.-H. Ko, W.-S. Kuo, Y.-H. Chang. Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81(5):1084–1089, 2001. doi:10.1002/app.1530.
- [26] K. Jurkiewicz, M. Pawlyta, D. Zygadło, D. Chrobak, S. Duber, R. Wrzalik, A. Ratuszna, A. Burian. Evolution of glassy carbon under heat treatment: correlation structure-mechanical properties. *J. Mater. Sci.*, 53:3509–3523, 2018. doi:10.1007/s10853-017-1753-7.
- [27] C. Vaalma, G. A. Giffin, D. Buchholz, S. Passerini. Non-aqueous K-ion battery based on layered $K_{0.3}MnO_2$ and hard carbon/Carbon black. *J. Electrochem. Soc.*, 163(7):A1295–A1299, 2016. doi:10.1149/2.0921607jes.
- [28] E. M. Lotfabad, J. Ding, K. Cui, A. Kohandehghan, W. P. Kalisvaart, M. Hazelton, D. Mitlin. High-density sodium and lithium ion battery anodes from banana peels. *ACS Nano*, 8(7):7115–7129, 2014. doi:10.1021/nm502045y.
- [29] J. Cebik, J. K. McDonough, F. Peerally, R. Medrano, I. Neitzel, Y. Gogotsi, S. Osswald. Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation. *Nanotechnology*, 24(20):1–10, 2013. doi:10.1088/0957-4484/24/20/205703.
- [30] M. Zeiger, N. Jäckel, V. N. Mochalin, V. Presser. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. *J. Mater. Chem. A*, 4:3172–3196, 2016. doi:10.1039/c5ta08295a.
- [31] O. O. Mykhaylyk, Y. M. Solonin, D. N. Batchelder, R. Brydson. Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy. *J. Appl. P*, 97(7):074302, 2005. doi:10.1063/1.1868054.
- [32] D. Weingarth, M. Zeiger, N. Jäckel, M. Aslan, G. Feng, V. Presser. Graphitization as a universal tool to tailor the potential-dependent capacitance of carbon supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 4:1400316, 2014. doi:10.1002/aenm.201400316.
- [33] R. H. Hurt, M. Monthieux, A. Kane. Toxicology of carbon nanomaterials: Status, trends, and perspectives on the special issue. *Carbon*, 44:1028–1033, 2006. doi:10.1016/j.carbon.2005.12.023.
- [34] R. E. Franklin. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 209:196–218, 1951. doi:10.1098/rspa.1951.0197.

- [35] R. E. Franklin. The structure of graphitic carbons. *Acta Cryst.*, 4:253–261, 1951. doi:10.1107/S0365110X51000842.
- [36] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2(2):65–71, 1969. doi:10.1107/S0021889869006558.
- [37] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918:98–100, 1918.
- [38] A. L. Patterson. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 56:978, 1939. doi:10.1103/PhysRev.56.978.
- [39] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2. Edition, 2009. ISBN 978-3-8351-0166-1. doi:10.1007/978-3-8349-9434-9.
- [40] W. Ruland, B. Smarsly. X-Ray scattering of non-graphitic carbon: an improved method of evaluation. *J. Appl. Cryst.*, 35:624–633, 2002. doi:10.1107/S0021889802011007.
- [41] K. Faber, F. Badaczewski, W. Ruland, B. M. Smarsly. Investigation of the microstructure of disordered, non-graphitic carbons by an advanced analysis method for wide-angle X-ray scattering. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640(15):3107–3117, 2014. doi:10.1002/zaac.201400210.
- [42] D. Chung. Mildred S. Dresselhaus. *Nature*, 543(316), 2017. doi:10.1038/543316a.
- [43] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, D. D. L. Chung. Lattice vibrations in graphite and intercalation compounds of graphite. *Mater. Sci. Eng.*, 31:141–152, 1977. doi:10.1016/0025-5416(77)90027-1.
- [44] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 88(2):027401, 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.88.027401.
- [45] A. C. Ferrari, D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8:235–246, 2013. doi:10.1038/NNANO.2013.46.
- [46] M. Rigolio, C. Castiglioni, G. Zerbi, F. Negri. Density functional theory prediction of the vibrational spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons: effect of molecular symmetry and size on Raman intensities. *J. Mol. Struct.*, 563–564:79–87, 2001. doi:10.1016/S0022-2860(00)00953-4.

-
- [47] C. Castiglioni, F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi. Raman activation in disordered graphites of the A_1' symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line. *J. Chem. Phys.*, 115(8):3769–3778, 2001. doi:10.1063/1.1381529.
- [48] F. Tuinstra, J. L. Koenig. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, 53(3):1126–1130, 1970. doi:10.1063/1.1674108.
- [49] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, M. Endo. Origin of dispersive effects of the Raman D band on carbon materials. *Phys. Rev. B*, 59(10):6585–6588, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.59.R6585.
- [50] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M. A. Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 88(16):163106, 2006. doi:10.1063/1.2196057.
- [51] A. C. Ferrari, J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61(20):14095–14107, 2000. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [52] A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Mater.*, 6:183–191, 2007. doi:10.1038/nmat1849.
- [53] R. Basu, N. Skaggs, S. Shalov, P. Brereton. Evidence of nanodiamond-self-assembly in a liquid crystal, and the consequent impacts on the liquid crystal properties. *AIP Advances*, 7(7):075008, 2017. doi:10.1063/1.4993455.
- [54] Graphit Kropfmühl. URL <https://graphit-bbw.de/ueber-graphit/> Zugriff 2020.
- [55] Diamant. URL <https://www.gia.edu/diamond> Zugriff 2020.
- [56] P. M. Fauchet, I. H. Campbell. Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors. *Crit. Rev. Solid State*, 14(sup1):s79–101, 1988. doi:10.1080/10408438808244783.
- [57] I. H. Campbell, P. M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun.*, 58(10):739–741, 1986. doi:10.1016/0038-1098(86)90513-2.
- [58] G. A. Zickler, B. Smarsly, N. Gierlinger, H. Peterlik, O. Paris. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, 44(15):3239–3246, 2006. doi:10.1016/j.carbon.2006.06.029.
- [59] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. Report by a subgroup of the international committee for characterization and terminology of carbon and graphite on suggestions for rules for the nomenclature and terminology

- of graphite intercalation compounds. *Synth. Met.*, 11(6):363–371, 1985. doi:10.1016/0379-6779(85)90068-2.
- [60] H. P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Pure & Appl. Chem.*, 66(9):1893–1901, 1994. doi:10.1351/pac199466091893.
- [61] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Phys. Rev.*, 109(2):272–279, 1958. doi:10.1103/PhysRev.109.272.
- [62] G. Ulbricht. *2-dimensionaler Ladungsträgertransport in Graphen und ein-kristallinen organischen Halbleitern*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, 2008.
- [63] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.*, 473(5-6):51–87, 2009. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [64] H. Aoki, M. S. Dresselhaus. *Physics of graphene*. Springer International Publishing, 2014. ISBN 978-3-319-02632-9. doi:10.1007/978-3-319-02633-6.
- [65] Juan Manuel Guerra-Castro. *Ab initio Description of Materials Properties: An Application to Thermoelectric and Raman Scattering Phenomena*. Dissertation, Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2019. URL <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2019/14736/> Zugriff 2020.
- [66] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197–200, 2005. doi:10.1038/nature04233.
- [67] A. Castro Neto, F. Guinea, N. M. Peres. Drawing conclusions from graphene. *Phys. World*, 19(11):33–37, 2006. doi:10.1088/2058-7058/19/11/34.
- [68] A. Krüger. *Carbon materials and nanotechnology*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. ISBN 978-3-527-31803-2. doi:10.1002/9783527629602.
- [69] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kima, H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.*, 146(9-10):351–355, 2008. doi:10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [70] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, A. K. Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 100(016602), 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.100.016602.

- [71] H. P. Boehm., A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann. Dünnsche Kohlenstoff-Folien. *Z. Naturforsch. B*, 17(3):150–153, 1962. doi:10.1515/znb-1962-0302.
- [72] D. Reddy, L. F. Register, G. D. Carpenter, S. K. Banerjee. Graphene field-effect transistors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44(313001):1–20, 2011. doi:10.1088/0022-3727/44/31/313001.
- [73] Y. Wu, Y.-m. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, P. Avouris. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon. *Nature*, 472:74–78, 2011. doi:10.1038/nature09979.
- [74] M. B. Lerner, F. Matsunaga, G. Hee Han, S. Ju Hong, J. Xi, A. Crook, J. M. Perez-Aguilar, Y. Woo Park, J. G. Saven, R. Liu, A. T. Charlie Johnson. Scalable production of highly sensitive nanosensors based on graphene functionalized with a designed G protein-coupled receptor. *Nano Lett.*, 14(5):2709–2714, 2014. doi:10.1021/nl5006349.
- [75] M. Engel, M. Steiner, A. Lombardo, A. C. Ferrari, H. v. Löhneysen, P. Avouris, R. Krupke. Light–matter interaction in a microcavity-controlled graphene transistor. *Nat. Commun.*, 3(906):1–6, 2012. doi:10.1038/ncomms1911.
- [76] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54(17954):24, 1996. doi:10.1103/PhysRevB.54.17954.
- [77] G. J. Stec, A. Lauchner, Y. Cui, P. Nordlander, N. J. Halas. Multicolor electrochromic devices based on molecular plasmonics. *ACS Nano*, 11(3):3254–3261, 2017. doi:10.1021/acsnano.7b00364.
- [78] Z. Ji, S. K. Doorn, M. Sykora. Electrochromic graphene molecules. *ACS Nano*, 9(4):4043–4049, 2015. doi:10.1021/acsnano.5b00093.
- [79] C. Castiglioni, C. Mapelli, F. Negri, G. Zerbi. Origin of the D line in the Raman spectrum of graphite: A study based on Raman frequencies and intensities of polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *J. Chem. Phys.*, 114(2):963–974, 2001. doi:10.1063/1.1329670.
- [80] J. W. McClure. Analysis of multicarrier galvanomagnetic data for graphite. *Phys. Rev.*, 112(3):715–721, 1958. doi:10.1103/PhysRev.112.715.
- [81] J. Heremans, C. H. Olk, G. L. Eesley, J. Steinbeck, G. Dresselhaus. Observation of metallic conductivity in liquid carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 60(5):452, 1988. doi:10.1103/PhysRevLett.60.452.
- [82] B. Partoens, F. M. Peeters. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys. Rev. B*, 74(7):075404, 2006. doi:10.1103/PhysRevB.74.075404.

- [83] A. G. Marinopoulos, L. Reining, A. Rubio, V. Olevano. *Ab initio* study of the optical absorption and wave-vector-dependent dielectric response of graphite. *Phys. Rev. B*, 69(24):245419, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.245419.
- [84] C. A. Coulson, R. Taylor. Studies in graphite and related compounds I: Electronic band structure in graphite. *Proc. Phys. Soc. A*, 65(10):815–825, 1952. doi:10.1088/0370-1298/65/10/305.
- [85] R. C. Tatar, S. Rabii. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study. *Phys. Rev. B*, 25(6):4126–4141, 1982. doi:10.1103/PhysRevB.25.4126.
- [86] W. H. Bragg, W. L. Bragg. The structure of the diamond. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 89(610):277–291, 1913. doi:10.1098/rspa.1913.0084.
- [87] M. N. R. Ashfold, P. W. May, C. A. Rego, N. M. Everitt. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. *Chem. Soc. Rev.*, 23:21–30, 1994. doi:10.1039/CS9942300021.
- [88] G. S. Painter, D. E. Ellis, A. R. Lubinsky. *Ab initio* calculation of the electronic structure and optical properties of diamond using the discrete variational method. *Phys. Rev. B*, 4(10):3610–3622, 1971. doi:10.1103/PhysRevB.4.3610.
- [89] M. Zeiger, N. Jäckel, D. Weingarth, V. Presser. Vacuum or flowing argon: What is the best synthesis atmosphere for nanodiamond-derived carbon onions for supercapacitor electrodes? *Carbon*, 94:504–517, 2015. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.028.
- [90] H. Decker. Wege zur Synthese des Diamanten. *Z. Angew. Chem.*, 37(41):795, 1924. doi:10.1002/ange.19240374102.
- [91] H. Kleinfeller W. Frercks. Versuche zum Aufbau „diamantoider“ Stoffe. *J. prakt. Chem.*, 138(6,8):184–206, 1933. doi:10.1002/prac.19331380604.
- [92] R. A. Alexander, C. E. Knight, D. D. Whitehurst US Patent Nr. 4952749, Nr. 4952747 (1990); R. D. Partridge, D. D. Whitehurst US Patent Nr. 5080776 (1992); A. S. Cullick, R. E. Roach US Patent Nr. 5016712 (1991); A. S. Cullick US Patent Nr. 5245104 (1993).
- [93] S. Landa, V. Macháček. Sur l’adamantane, nouvel hydrocarbure extrait du naphthe. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 5:1–5, 1933. doi:10.1135/cccc19330001.
- [94] S. Hála, S. Landa, V. Hanuš. Isolierung von Tetracyclo[6.3.1.0^{2,6}.0^{5,10}]dodecan und Pentacyclo[7.3.1.14,12.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradecan (Diamantan) aus Erdöl. *Angew. Chem.*, 78(23):1060–1061, 1966. doi:10.1002/ange.19660782309.
- [95] J. E. Dahl, S. G. Liu, R. M. K. Carlson. Isolation and structure of higher diamondoids, nanometer-sized diamond molecules. *Science*, 299(5603):96–99, 2003. doi:10.1126/science.1078239.

- [96] L. Wanka, K. Iqbal, P. R. Schreiner. The lipophilic bullet hits the targets: Medicinal chemistry of adamantane derivatives. *Chem. Rev.*, 113:3516–3604, 2013. doi:10.1021/cr100264t.
- [97] H. Schwertfeger, A. A. Fokin, P. R. Schreiner. „Diamonds are a chemists best friend“: die großen Geschwister des Adamantans. *Angew. Chem.*, 120:1038–1053, 2008. doi:10.1002/ange.200701684.
- [98] S.-S. Tzeng, Y.-G. Chr. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis. *Mater. Chem. Phys.*, 73(2-3):162–169, 2002. doi:10.1016/S0254-0584(01)00358-3.
- [99] Z.-j. Liu, Q.-g. Guo, L. Liu, J.-l. Shi, G.-t. Zhai. Influence of filler type on the performance and microstructure of a carbon/graphite material. *New Carbon Mater.*, 25(4):313–316, 2010. doi:10.1016/S1872-5805(09)60035-4.
- [100] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé. Regenerative laminar pyrocarbon. *Carbon*, 40(15):2931–2945, 2002. doi:10.1016/S0008-6223(02)00230-0.
- [101] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, P. Weisbecker, G. L. Vignoles, M. Monthieux. Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2-5 nm range. *Appl. Phys. A*, 114:759, 2014. doi:10.1007/s00339-013-7671-x.
- [102] G. M. Jenkins, K. Kawamura. Structure of glassy carbon. *Nature*, 231(175-176), 1971. doi:10.1038/231175a0.
- [103] P. J. F. Harris, S. C. Tsang. High-resolution electron microscopy studies of non-graphitizing carbons. *Philos. Mag. A*, 76(3):667–677, 1997. doi:10.1080/01418619708214028.
- [104] K. Jurkiewicz, S. Duber, H. E. Fischer, A. Burian. Modelling of glass-like carbon structure and its experimental verification by neutron and X-ray diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 50:36–48, 2017. doi:10.1107/S1600576716017660.
- [105] P. J. F. Harris. Structure of non-graphitising carbons. *Int. Mater. Rev.*, 42(5):206–218, 1997. doi:10.1179/imr.1997.42.5.206.
- [106] M. O. Loeh, F. Badaczewski, K. Faber, S. Hintner, M. F. Bertino, P. Mueller, J. Metz, B. M. Smarsly. Analysis of thermally induced changes in the structure of coal tar pitches by an advanced evaluation method of X-ray scattering data. *Carbon*, 109:823–835, 2016. doi:10.1016/j.carbon.2016.08.031.
- [107] B. Li, F. Dai, Q. Xiao, L. Yang, J. Shen, C. Zhang, M. Cai. Activated carbon from biomass transfer for high-energy density lithium-ion supercapacitors. *Adv. Energy Mater.*, 6(18):1600802, 2016. doi:10.1002/aenm.201600802.

- [108] Y. Liu, B. Huang, X. Lin, Z. Xie. Biomass-derived hierarchical porous carbons: boosting the energy density of supercapacitors via an ionothermal approach. *J. Mater. Chem. A*, 5(25):13009–13018, 2017. doi:10.1039/C7TA03639F.
- [109] C. Marino, J. Cabanero, M. Povia, C. Villevieille. Biowaste lignin-based carbonaceous materials as anodes for Na-Ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 165(7):A1400–A1408, 2018. doi:10.1149/2.0681807jes.
- [110] V. N. Tsaneva, W. Kwapinski, X. Teng, B. A. Glowacki. Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy. *Carbon*, 80:617–628, 2014. doi:10.1016/j.carbon.2014.09.005.
- [111] S. Yamauchi, Y. Kurimoto. Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters. *J. Wood Sci.*, 49:235, 2003. doi:10.1007/s10086-002-0462-1.
- [112] V. Markovic, H. Marsh. Structure and formation of needle-coke in the delayed coker. *Ext. Abstr. Intern. Symp. on Carbon , Toyohashi, Japan; Carbon Society of Japan, Tokyo*, 33, 1982.
- [113] H. Marsh. *Introduction to carbon science*. Butterworth-Heinemann, 1989. ISBN 978-0-408-03837-9. doi:10.1016/C2013-0-04111-4.
- [114] Y. Martín, R. García, P. Keating, C. E. Snape, S. R. Moinelo. A study of the polymerization and condensation reactions during the heat treatment of pitches under gas-blowing conditions. *Energy Fuels*, 14(2):380–392, 2000. doi:10.1021/ef9901443.
- [115] D. Joseph, A. Oberlin. Oxidation of carbonaceous matter—I: Elemental analysis (C, H, O) and IR spectrometry. *Carbon*, 21(6):559–564, 1983. doi:10.1016/0008-6223(83)90239-7.
- [116] F. G. Emmerich. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons. *Carbon*, 33(12):1709–1715, 1995. doi:10.1016/0008-6223(95)00127-8.
- [117] B. E. Warren. X-ray diffraction study of carbon black. *J. Chem. Phys.*, 2(9):551, 1934. doi:10.1063/1.1749528.
- [118] B. E. Warren. X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys. Rev.*, 59(9):693, 1941. doi:10.1103/PhysRev.59.693.
- [119] J. Biscoe, B. E. Warren. An X-ray study of carbon black. *J. Appl. Phys.*, 13:364, 1942. doi:10.1063/1.1714879.
- [120] C. R. Houska, B. E. Warren. X-ray study of the graphitization of carbon black. *J. Appl. Phys.*, 25(12):1503–1509, 1954. doi:10.1063/1.1702373.
- [121] B. E. Warren, P. Bodenstein. The diffraction pattern of fine particle carbon blacks. *Acta Cryst.*, 18:282, 1965. doi:10.1107/S0365110X65000609.
- [122] J. Goma, M. Oberlin. Graphitization of thin carbon films. *Thin Solid Films*, 65(2):221–232, 1980. doi:10.1016/0040-6090(80)90256-4.

-
- [123] R. J. Nemanich, S. A. Solin. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys. Rev. B*, 20(2):392–401, 1979. doi:10.1103/PhysRevB.20.392.
- [124] G. Papole, W. W. Focke, N. Manyala. Characterization of medium-temperature Sasol–Lurgi gasifier coal tar pitch. *Fuel*, 98:243–248, 2012. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.002.
- [125] Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organization for Applied Scientific Research. Study on the review of the list of critical raw materials - Final report. Online, 2017. doi:10.2873/876644.
- [126] C. Berry. Graphite: Anatomy of a bull market. Graphite Express Conference Vancouver, 2012. URL <http://resourceclips.com/resource-express-graphite-conference/> Zugriff 2020.
- [127] B. Reuter. Assessment of sustainability issues for the selection of materials and technologies during product design: a case study of lithium-ion batteries for electric vehicles. *Int. J. Interact. Des. Manuf.*, 10(3):217–227, 2016. doi:10.1007/s12008-016-0329-0.
- [128] S. Bobba, S. Carrara, J. Huisman, F. Mathieux, C. Pavel. European Commission, Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU - a foresight study. Online, 2020. doi:10.2873/58081.
- [129] D. W. Olson. *2010 Minerals yearbook, Graphite*, 1–10. United States Geological Survey, 2012.
- [130] M. Steinrötter. Carbon-based anodes - A „rare earth“ situation. *Batteries and Energy Storage Technologies*, 65–75, 2011.
- [131] J. Roberts, J. Elliott, S. Lismore-Scott. Graphite juniors should not ignore traditional markets – panel. Industrial Minerals Graphite 2011 conference, 2011. URL <https://www.indmin.com/Article/2950761/Channel/19575/Graphite-juniors-should-not-ignore-traditional-marketspanel.html> Zugriff 2020.
- [132] Industrial Minerals, Graphite Market Brief. URL <https://www.indmin.com/Graphite.html> Zugriff 2020.
- [133] United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. Online, 2020. URL <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries> Zugriff 2020.
- [134] Roskill. Graphite: The race for non-Chinese spherical graphite heats up, 2019. URL <https://roskill.com/news/graphite-the-race-for-non-chinese-spherical-graphite-heats-up/> Zugriff 2020.
- [135] Deloitte Sustainability, British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Netherlands Organization for Applied Scientific Research. Study on the review of the list of critical raw materials - Critical raw materials factsheets. Online, 2017. doi:10.2873/398823.

- [136] Focus Graphite, 2020. URL <https://www.focusgraphite.com/technology/> Zugriff 2020.
- [137] K. Amine, I. Belharouak, Z. Chen, T. Tran, H. Yumoto, N. Ota, S.-T. Myung, Y.-K. Sun. Nanostructured anode material for high-power battery system in electric vehicles. *Adv. Mater.*, 22(28):3052–3057, 2010. doi:10.1002/adma.201000441.
- [138] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 142(5):1431–1435, 1995. doi:10.1149/1.2048592.
- [139] J. Gao, C. Jiang, J. Ying, C. Wan. Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 155(2):364–367, 2006. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.04.008.
- [140] B. Fadeel, C. Bussy, S. Merino, E. Vázquez, E. Flahaut, F. Mouchet, L. Evariste, L. Gauthier, A. J. Koivisto, U. Vogel, C. Martín, L. G. Delogu, T. Buerki-Thurnherr, P. Wick, D. Beloin-Saint-Pierre, R. Hischier, M. Pelin, F. Candotto Carniel, M. Tretiach, F. Cesca, F. Benfenati, D. Scaini, L. Ballerini, K. Kostarelos, M. Prato, A. Bianco. Safety assessment of graphene-based materials: Focus on human health and the environment. *ACS Nano*, 12:10582–10620, 2018. doi:10.1021/acsnano.8b04758.
- [141] A. Magrez, S. Kasas, V. Salicio, N. Pasquier, J. Won Seo, M. Celio, S. Catticas, B. Schwaller, L. Forró. Cellular toxicity of carbon-based nanomaterials. *Nano Lett.*, 6(6):1121–1125, 2006. doi:10.1021/nl060162e.
- [142] C. A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch, A. Maynar, W. A. H. Wallace, A. Seaton, V. Stone, S. Brown, W. MacNee, K. Donaldson. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study. *Nat. Nanotechnol.*, 3:423–428, 2008. doi:10.1038/nnano.2008.111.
- [143] E. D. Kuempel, M. C. Jaurand, P. Møller, Y. Morimoto, N. Kobayashi, K. E. Pinkerton, L. M. Sargent, R. C. Vermeulen, B. Fubini, A. B. Kane. Evaluating the mechanistic evidence and key data gaps in assessing the potential carcinogenicity of carbon nanotubes and nanofibers in humans. *Crit. Rev. Toxicol.*, 47(1):1–58, 2017. doi:10.1080/10408444.2016.1206061.
- [144] V. E. Kagan, N. V. Konduru, W. Feng, B. L. Allen, J. Conroy, Y. Volkov, I. I. Vlasova, N. A. Belikova, N. Yanamala, A. Kapralov, Y. Y. Tyurina, J. Shi, E. R. Kisin, A. R. Murray, J. Franks, D. Stolz, P. Gou, J. Klein-Seetharaman, B. Fadeel, A. Star, A. A. Shvedova. Carbon nanotubes degraded by neutrophil myeloperoxidase induce less pulmonary inflammation. *Nat. Nanotechnol.*, 5:354–359, 2010. doi:10.1038/nnano.2010.44.
- [145] A. Smekal. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*, 11:873–875, 1923. doi:10.1007/BF01576902.

-
- [146] C. V. Raman, K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048):501–502, 1928. doi:10.1038/121501c0.
- [147] C. V. Raman. A new radiation. *Indian J. Phys.*, 387–398, 1928.
- [148] C. V. Raman. Nobelpreis für Physik „für seine Arbeiten über die Diffusion des Lichtes und die Entdeckung des nach ihm benannten Effekts“. URL <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1930/summary/> Zugriff 2020.
- [149] D. A. Long. *Raman spectroscopy*. McGraw-Hill International Book Company, 1977. ISBN 0-07-038675-7.
- [150] P. Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors, Physics and materials properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 4. Edition, 2010. ISBN 978-3-642-00709-5. doi:10.1007/978-3-642-00710-1.
- [151] H. Kuzmany. *Solid-state spectroscopy, An introduction*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2. Edition, 2009. ISBN 978-3-642-01478-9.
- [152] W. Hayes, R. Loudon. *Scattering of light by crystals*. John Wiley & Sons, Inc., 1978. ISBN 0-471-03191-7.
- [153] W. Kohn. Image of the Fermi surface in the vibration spectrum of a metal. *Phys. Rev. Lett.*, 2(9):393, 1959. doi:10.1103/PhysRevLett.2.393.
- [154] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson. Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 93(18):185503–1, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.185503.
- [155] I. Milošević, N. Kepčija, E. Dobardžić, M. Damnjanović, M. Mohr, J. Maultzsch, C. Thomsen. Kohn anomaly in graphene. *Mater. Sci. Eng. B*, 176(6):510–511, 2011. doi:10.1016/j.mseb.2010.11.004.
- [156] G. Socrates. *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons, Ltd, 3. Edition, 2004. ISBN 978-0-470-09307-8.
- [157] R. Vidano, D. B. Fischbach. New lines in the Raman spectra of carbon and graphite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(1-2):13–17, 1978. doi:10.1111/j.1151-2916.1978.tb09219.x.
- [158] C. Mapelli, C. Castiglioni, G. Zerbi, K. Müllen. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 60(18):12710–12725, 1999. doi:10.1103/PhysRevB.60.12710.
- [159] C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi. Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362(1824):2425–2459, 2004. doi:10.1098/rsta.2004.1448.
- [160] J.-A. Yan, W. Y. Ruan, M. Y. Chou. Phonon dispersions and vibrational properties of monolayer, bilayer, and trilayer graphene: Density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 77:12540–1, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.125401.

- [161] S. Reich, C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362:2271, 2004. doi:10.1098/rsta.2004.1454.
- [162] D. Li, D. Zhan, J. Yan, C. Sun, Z. Li, Z. Ni, L. Liu, Z. Shen. Thickness and stacking geometry effects on high frequency overtone and combination Raman modes of graphene. *J. Raman Spectrosc.*, 44:86, 2013. doi:10.1002/jrs.4156.
- [163] Y. Kawashima, G. Katagiri. Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite. *Phys. Rev. B*, 52(14):10053–10059, 1995. doi:10.1103/PhysRevB.52.10053.
- [164] F. Herziger, C. Tyborski, O. Ochedowski, M. Schleberger, J. Maultzsch. Double-resonant LA phonon scattering in defective graphene and carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 90(245431), 2014. doi:10.1103/PhysRevB.90.245431.
- [165] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, B. R. A. Neves, M. S. S. Dantas, A. Jorio. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges. *Phys. Rev. Lett.*, 93(247401), 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.247401.
- [166] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:1276–1290, 2007. doi:10.1039/b613962k.
- [167] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. S. Novoselov, D. M. Basko, A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Lett.*, 9(4):1433–1441, 2009. doi:10.1021/nl8032697.
- [168] A. K. Gupta, T. J. Russin, H. R. Gutiérrez, P. C. Eklund. Probing graphene edges via Raman scattering. *ACS Nano*, 3(1):45–52, 2008. doi:10.1021/nm8003636.
- [169] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *J. Non Cryst. Sol.*, 227-230:1083–1086, 1998. doi:10.1016/S0022-3093(98)00349-4.
- [170] T. P. Mernagh, R. P. Cooney, R. A. Johnson. Raman spectra of Graphon carbon black. *Carbon*, 22:39, 1984.
- [171] D. S. Knight, W. B. White. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.*, 4(2):385–393, 1989. doi:10.1557/JMR.1989.0385.
- [172] J. Robertson, E. P. O’Reilly. Electronic and atomic structure of amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 35(6):317–374, 1987. doi:10.1103/PhysRevB.35.2946.
- [173] M. Chhowalla, A. C. Ferrari, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga. Evolution of sp^2 bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 76(11):1419–1421, 2000. doi:10.1063/1.126050.

- [174] A. Jorio, M. M. Lucchese, F. Stavale, C. A. Achete. Raman spectroscopy study of Ar⁺ bombardment in highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Status Solidi B*, 246(11-12):2689–2692, 2009. doi:10.1002/pssb.200982314.
- [175] M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, C. Vilani, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5):1592–1597, 2010. doi:10.1016/j.carbon.2009.12.057.
- [176] L. G. Cançado, A. Jorio, E. H. Martins Ferreira, F. Stavale, C. A. Achete, R. B. Capaz, M. V. O. Moutinho, A. Lombardo, T. S. Kulmala, A. C. Ferrari. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett.*, 11(8):3190, 2011. doi:10.1021/nl201432g.
- [177] L. G. Cançado, M. Gomes da Silva, E. H. Martins Ferreira, F. Hof, K. Kampioti, K. Huang, A. Pénicaud, C. A. Achete, R. B. Capaz, A. Jorio. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Mater.*, 4:025039, 2017. doi:10.1088/2053-1583/aa5e77.
- [178] A. Jorio, M. M. Lucchese, F. Stavale, E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete. Raman study of ion-induced defects in N-layer graphene. *J. Phys. Condens. Matter*, 22(334204), 2010. doi:10.1088/0953-8984/22/33/334204.
- [179] E. H. Martins Ferreira, M. V. O. Moutinho, F. Stavale, M. M. Lucchese, R. B. Capaz, C. A. Achete, A. Jorio. Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder. *Phys. Rev. B*, 82(12):125429, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.82.125429.
- [180] J. Ribeiro-Soares, M. E. Oliveros, C. Garin, M. V. David, L. G. P. Martins, C. A. Almeida, E. H. Martins-Ferreira, K. Takai, T. Enoki, R. Magalhães-Paniago, A. Malachias, A. Jorio, B. S. Archanjo, C. A. Achete, L. G. Cançado. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon*, 95:646–652, 2015. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.020.
- [181] B. E. Warren, B. L. Averbach. The separation of cold-work distortion and particle size broadening in X-ray patterns. *J. Appl. Phys.*, 23(4):497–498, 1952. doi:10.1063/1.1702234.
- [182] B. E. Warren, B. L. Averbach. The effect of cold-work distortion on X-ray patterns. *J. Appl. Phys.*, 21:595–599, 1950. doi:10.1063/1.1699713.
- [183] W. Ruland. Fourier transform methods for random-layer line profiles. *Acta Cryst.*, 22:615–623, 1967. doi:10.1107/S0365110X67001252.
- [184] R. Perret, W. Ruland. Profile analysis of random-layer lines. *J. Appl. Cryst.*, 1(257-262), 1968. doi:10.1107/S0021889868005455.

- [185] H. Shi, J. N. Reimers, J. R. Dahn. Structure-refinement program for disordered carbons. *J. Appl. Cryst.*, 26:827, 1993. doi:10.1107/S0021889893003784.
- [186] E. K. Zavoisky. Paramagnetic relaxation of liquid solutions for perpendicular fields. *J. Phys.*, 9:211–216, 1945.
- [187] P. H. Rieger. *Electron spin resonance*. The Royal Society of Chemistry, 2007. ISBN 978-0-85404-355-2.
- [188] E. Duin. *Short-short introduction to EPR spectroscopy*. URL <http://webhome.auburn.edu/~duinedu/> Zugriff 2020.
- [189] F. Schneider, M. Plato. *Elektronenspin-Resonanz, Experimentelle Technik*. Verlag Karl Thiemig KG, 1971.
- [190] G. Palmer. The electron paramagnetic resonance of metalloproteins. *Biochem. Soc. Trans.*, 13(3):548–560, 1985. doi:10.1042/bst0130548.
- [191] F. J. Dyson. Electron spin resonance absorption in metals. II. Theory of electron diffusion and the Skin effect. *Phys. Rev.*, 98(2):349–359, 1955. doi:10.1103/PhysRev.98.349.
- [192] G. Feher, A. F. Kip. Electron spin resonance absorption in metals. I. Experimental. *Phys. Rev.*, 98(2):337–348, 1955. doi:10.1103/PhysRev.98.337.
- [193] E. Zhecheva, R. Stoyanova, J. M. Jimenez-Mateos, R. Alcantara, P. Lavela, J. L. Tirado. EPR study on petroleum cokes annealed at different temperatures and used in lithium and sodium batteries. *Carbon*, 40(13):2301–2306, 2002. doi:10.1016/S0008-6223(02)00121-5.
- [194] F. G. Emmerich, C. Rettori, C. A. Luengo. ESR in heat treated carbons from the endocarp of Babassu coconut. *Carbon*, 29(3):305–311, 1991. doi:10.1016/0008-6223(91)90198-R.
- [195] K. Kawamura. Electron spin resonance behavior of pitch-based carbons in the heat treatment temperature range of 1100 - 2000 °C. *Carbon*, 36(7-8):1227–1230, 1998. doi:10.1016/S0008-6223(98)00103-1.
- [196] F. Badaczewski, M. O. Loeh, T. Pfaff, S. Dobrotka, D. Wallacher, D. Clemens, J. Metz, B.M. Smarsly. Peering into the structural evolution of glass-like carbons derived from phenolic resin by combining small-angle neutron scattering with an advanced evaluation method for wide-angle X-ray scattering. *Carbon*, 141:169–181, 2019. doi:10.1016/j.carbon.2018.09.025.
- [197] GESTIS-Stoffdatenbank Eintrag: Pech. URL [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0) Zugriff 2020.

-
- [198] M. O. Loeh. *Analysis of the effect of temperature treatment on the carbon microstructure of pitches*. Master-Thesis, Institut für Physikalische Chemie der Justus-Liebig-Universität Giessen, 2013.
- [199] B. Farbos, P. Weisbecker, H. E. Fischer, J.-P. Da Costa, M. Lalanne, G. Chollon, C. Germain, G. L. Vignoles, J.-M. Leyssale. Nanoscale structure and texture of highly anisotropic pyrocarbons revisited with transmission electron microscopy, image processing, neutron diffraction and atomistic modeling. *Carbon*, 80:472–489, 2014. doi:10.1016/j.carbon.2014.08.087.
- [200] M. E. Casco, F. Badaczewski, S. Grätz, A. Tolosa, V. Presser, B. M. Smarsly, L. Borchardt. Mechanochemical synthesis of porous carbon at room temperature with a highly ordered sp² microstructure. *Carbon*, 139:325–333, 2018. doi:10.1016/j.carbon.2018.06.068.
- [201] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21(39):395502, 2009. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [202] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la-Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, S. Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter*, 29(46):465901, 2017. doi:10.1088/1361-648X/aa8f79.
- [203] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [204] W. Li, G. Cheng, Y. Liang, B. Tian, X. Liang, L. Peng, A. R. Hight Walker, D. J. Gundlach, N. V. Nguyen. Broadband optical properties of graphene by spectroscopic ellipsometry. *Carbon*, 99:348–353, 2016. doi:10.1016/j.carbon.2015.12.007.

- [205] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damnjanović, A. Bosak, M. Krisch, C. Thomsen. Phonon dispersion of graphite by inelastic X-ray scattering. *Phys. Rev. B*, 76:035439, 2007. doi:10.1103/PhysRevB.76.035439.
- [206] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, P. Ordejón. Phonon dispersion in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 92:075501, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.92.075501.
- [207] B. K. Kakati, D. Deka. Differences in physico-mechanical behaviors of resol(e) and novolac type phenolic resin based composite bipolar plate for proton exchange membrane (PEM) fuel cell. *Electrochim. Acta*, 52(7330-7336):25, 2007. doi:10.1016/j.electacta.2007.06.021.
- [208] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.*, 10(3):751–758, 2010. doi:10.1021/nl904286r.
- [209] L. G. Cançado, M. A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L. O. Ladeira, A. Gruneis, A. G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in two-dimensional graphite. *Phys. Rev. B*, 66(3):035415, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.66.035415.
- [210] L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, N. L. Speziali, A. Jorio, M. A. Pimenta. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon*, 46(2):272–275, 2008. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.015.
- [211] L. G. Cançado, A. Reina, J. Kong, M. S. Dresselhaus. Geometrical approach for the study of G' band in the Raman spectrum of monolayer graphene, bilayer graphene, and bulk graphite. *Phys. Rev. B*, 77(24):245408, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.77.245408.
- [212] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, Da Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. The Raman fingerprint of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 97:187401, 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [213] I. C. Lewis, L. S. Singer. Electron spin resonance study of the reaction of aromatic hydrocarbons with oxygen. *J. Phys. Chem.*, 85(4):354–360, 1981. doi:10.1021/j150604a011.
- [214] R. C. Barklie. Characterisation of defects in amorphous carbon by electron paramagnetic resonance. *Diam. Relat. Mater.*, 12(8):1427–1434, 2003. doi:10.1016/S0925-9635(03)00004-9.
- [215] M. Kempiński, P. Florczak, S. Jurga, M. Śliwińska Bartkowiak, W. Kempiński. The impact of adsorption on the localization of spins in graphene oxide and reduced graphene oxide, observed with electron paramagnetic resonance. *Appl. Phys. Lett.*, 111(8):084102, 2017. doi:10.1063/1.4996914.

- [216] C. I. Smith, H. Miyaoka, T. Ichikawa, M. O. Jones, J. Harmer, W. Ishida, P. P. Edwards, Y. Kojima, H. Fuji. Electron spin resonance investigation of hydrogen absorption in ball-milled graphite. *J. Phys. Chem. C*, 113(14):5409–5416, 2009. doi:10.1021/jp809902r.
- [217] S. S. Rao, A. Stesmans, K. Keunen, D. V. Kosynkin, A. Higginbotham, J. M. Tour. Unzipped graphene nanoribbons as sensitive O₂ sensors: Electron spin resonance probing and dissociation kinetics. *Appl. Phys. Lett.*, 98:083116, 2011. doi:10.1063/1.3559229.
- [218] V. Yu. Osipov, A. V. Baranov, V. A. Ermakov, T. L. Makarova, L. F. Chungong, A. I. Shames, K. Takai, T. Enoki, Y. Kaburagi, M. Endo, A. Ya. Vul'. Raman characterization and UV optical absorption studies of surface plasmon resonance in multishell nanographite. *Diam. Relat. Mater.*, 20(2):205–209, 2011. doi:10.1016/j.diamond.2010.12.006.
- [219] E. Di Donato, M. Tommasini, G. Fustella, L. Brambilla, C. Castiglioni, G. Zerbi, C. D. Simpson, K. Müllen, F. Negri. Wavelength-dependent Raman activity of D_{2h} symmetry polycyclic aromatic hydrocarbons in the D-band and acoustic phonon regions. *Chem. Phys.*, 301(1):81–93, 2004. doi:10.1016/j.chemphys.2004.02.018.
- [220] F. Negri, C. Castiglioni, M. Tommasini, G. Zerbi. A computational study of the Raman spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons: Toward molecularly defined subunits of graphite. *J. Phys. Chem A*, 106(14):3306–3317, 2002. doi:10.1021/jp0128473.
- [221] T. Pfaff, F. M. Badaczewski, M. O. Loeh, A. Franz, J.-U. Hoffmann, M. Reehuis, W. G. Zeier, B. M. Smarsly. Comparative microstructural analysis of nongraphitic carbons by wide-angle X-ray and neutron scattering. *J. Phys. Chem. C*, 123(33):20532–20546, 2019. doi:10.1021/acs.jpcc.9b03590.
- [222] A. C. Ferrari, J. Robertson. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Phys. Rev. B*, 64:075414, 2001. doi:10.1103/PhysRevB.64.075414.
- [223] S. Müller, K. Müllen. Expanding benzene to giant graphenes: towards molecular devices. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365:1453–1472, 2007. doi:10.1098/rsta.2007.2026.
- [224] C. Thomsen, S. Reich. Double resonant Raman scattering in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 85(24):5214–5217, 2000. doi:10.1103/PhysRevLett.85.5214.
- [225] K. Sato, R. Saito, Y. Oyama, J. Jiang, L. G. Cançado, M. A. Pimenta, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. D-band Raman intensity of graphitic materials as a function of laser energy and crystallite size. *Chem. Phys. Lett.*, 427(1-3):117–121, 2006. doi:10.1016/j.cplett.2006.05.107.

- [226] F. Negri, E. Di Donato, M. Tommasini, C. Castiglioni, G. Zerbi, K. Müllen. Resonance Raman contribution to the D band of carbon materials: Modeling defects with quantum chemistry. *J. Chem. Phys.*, 120(24):11889–11900, 2004. doi:10.1063/1.1710853.
- [227] P. Venezuela, M. Lazzeri, F. Mauri. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys. Rev. B*, 84(3):035433, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.84.035433.
- [228] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Appl. Phys. Lett.*, 91(233108), 2007. doi:10.1063/1.2818692.
- [229] W. Zhao, P. H. Tan, J. Liu, A. C. Ferrari. Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl₃: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(15):5941–5946, 2011. doi:10.1021/ja110939a.
- [230] K. Sasaki, Y. Sekine, K. Tateno, H. Gotoh. Topological Raman band in the carbon nanohorn. *Phys. Rev. Lett.*, 111(11):116801, 2013. doi:10.1103/PhysRevLett.111.116801.
- [231] V. N. Popov, L. Henrard, P. Lambin. Resonant Raman spectra of graphene with point defects. *Carbon*, 47(10):2448–2455, 2009. doi:10.1016/j.carbon.2009.04.043.
- [232] S. N. Shirodkar, U. V. Waghmare. Electronic and vibrational signatures of Stone-Wales defects in graphene: First-principles analysis. *Phys. Rev. B*, 86(16):165401, 2012. doi:10.1103/PhysRevB.86.165401.
- [233] P. T. Araujo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus. Defects and impurities in graphene-like materials. *Mater. Today*, 15(3):98–109, 2012. doi:10.1016/S1369-7021(12)70045-7.
- [234] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 5(1):26–41, 2011. doi:10.1021/nn102598m.
- [235] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Commun.*, 39:625–629, 1981.
- [236] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer Verlag, 2009. ISBN 978-3-540-85794-5.
- [237] A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Ya. S. Bobovich, V. I. Petrov. Interpretation of certain characteristics in Raman spectra of graphite and glassy carbon. *Opt. Spectrosc.*, 62(5):612–616, 1987.
- [238] J. Kürti, V. Zólyomi, A. Grüneis, H. Kuzmany. Double resonant Raman phenomena enhanced by van Hove singularities in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65:165433, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.65.165433.

-
- [239] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 61(4):2981–2990, 2000. doi:10.1103/PhysRevB.61.2981.
- [240] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus, M. Tinkham. Resonant Raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain. *Phys. Rev. B*, 72:035425, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.72.035425.
- [241] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari. Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation. *Phys. Rev. B*, 79:205433, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [242] M. Lazzeri, F. Mauri. Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Phys. Rev. Lett.*, 97(266407), 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.97.266407.
- [243] F. Forster, A. Molina-Sanchez, S. Engels, A. Epping, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Wirtz, C. Stampfer. Dielectric screening of the Kohn anomaly of graphene on hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B*, 88(085419), 2013. doi:10.1103/PhysRevB.88.085419.
- [244] M. Weinhold, S. Chatterjee, P. J. Klar. Modifying graphene’s lattice dynamics by hot-electron injection from single gold nanoparticles. *Communications Physics*, 2(18):1–10, 2019. doi:10.1038/s42005-019-0115-y.
- [245] R. Robertson, J. J. Fox, A. E. Martin. Two types of diamond. *Philos. Trans. Royal Soc. A*, 232(707-720):463–535, 1933. doi:10.1098/rsta.1934.0013.
- [246] C. Ramaswamy. Raman effect in diamond. *Nature*, 125(3158):704, 1930. doi:10.1038/125704b0.
- [247] J. L. Birman. Theory of infrared and Raman processes in crystals: Selection rules in diamond and zincblende. *Phys. Rev.*, 131(4):1489–1495, 1963. doi:10.1103/PhysRev.131.1489.
- [248] S. A. Solin, A. K. Ramdas. Raman spectrum of diamond. *Phys. Rev. B*, 1(4):1687–1698, 1970. doi:10.1103/PhysRevB.1.1687.
- [249] A. Oya, H. Nakamura, S. Otani, H. Marsh. Carbonization of adamantane to a graphitizable carbon. *Fuel*, 60(8):667–669, 1981. doi:10.1016/0016-2361(81)90215-5.
- [250] K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, J. Robertson, W. I. Milne. Direct observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon using ultraviolet Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 70(15):1980–1982, 1997. doi:10.1063/1.118798.

- [251] V. I. Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro, S. A. Asher, V. S. Veerasamy, W. I. Milne. UV studies of tetrahedral bonding in diamondlike amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 78(25):4869–4872, 1997. doi:10.1103/PhysRevLett.78.4869.
- [252] J. W. Ager III, D. K. Veirs, G. M. Rosenblatt. Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. *Phys. Rev. B*, 43(8):6491–6499, 1991. doi:10.1103/PhysRevB.43.6491.
- [253] S. Praver, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. A. Bursill, J. L. Peng. The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chem. Phys. Lett.*, 332(1-2):93–97, 2000. doi:10.1016/S0009-2614(00)01236-7.
- [254] S. Osswald, M. Havel, V. Mochalin, G. Yushin, Y. Gogotsi. Increase of nanodiamond crystal size by selective oxidation. *Diam. Relat. Mater.*, 17(7-10):1122–1126, 2008. doi:10.1016/j.diamond.2008.01.102.
- [255] G. N. Yushin, S. Osswald, V. I. Padalko, G. P. Bogatyreva, Y. Gogotsi. Effect of sintering on structure of nanodiamond. *Diam. Relat. Mater.*, 14(10):1721–1729, 2005. doi:10.1016/j.diamond.2005.06.030.
- [256] A. C. Ferrari, J. Robertson. Origin of the 1150 cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Phys. Rev. B*, 63:121405, 2001. doi:10.1103/PhysRevB.63.121405.
- [257] K. W. R. Gilkes, H. S. Sands, D. N. Batchelder, W. I. Milne, J. Robertson. Direct observation of sp^3 bonding in tetrahedral amorphous carbon UV Raman spectroscopy. *J. Non Cryst. Sol.*, 227-230(1):612–616, 1998. doi:10.1016/S0022-3093(98)00190-2.
- [258] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi. Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chem. Mater.*, 21(2):273–279, 2009. doi:10.1021/cm802057q.
- [259] A. C. Ferrari. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diam. Relat. Mater.*, 11(3-6):1053, 2002. doi:10.1016/S0925-9635(01)00730-0.
- [260] D. A. Drabold, P. A. Fedders, P. Stumm. Theory of diamondlike amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 49(23):16415–16422, 1994. doi:10.1103/PhysRevB.49.16415.
- [261] T. Köhler, T. Frauenheim, G. Jungnickel. Stability, chemical bonding, and vibrational properties of amorphous carbon at different mass densities. *Phys. Rev. B*, 52(16):11837–11844, 1995. doi:10.1103/physrevb.52.11837.
- [262] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther. Evidence for *trans*-polyacetylene in nano-crystalline diamond films. *Diam. Relat. Mater.*, 12(3-7):268–271, 2003. doi:10.1016/S0925-9635(02)00336-9.

-
- [263] E. D. Obraztsova, M. Fujii, S. Hayashi, V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin. Raman identification of onion-like carbon. *Carbon*, 36(5-6):821–826, 1998. doi:10.1016/S0008-6223(98)00014-1.
- [264] W. S. Bacsa, W. A. de Heer, D. Ugarte, A. Châtelain. Raman spectroscopy of closed-shell carbon particles. *Chem. Phys. Lett.*, 211(4-5):346–352, 1993. doi:10.1016/0009-2614(93)87071-A.
- [265] L. Landt, K. Klünder, J. E. Dahl, R. M. K. Carlson, T. Möller, C. Bostedt. Optical response of diamond nanocrystals as a function of particle size, shape, and symmetry. *Phys. Rev. Lett.*, 103(4):047402, 2009. doi:10.1103/PhysRevLett.103.047402.
- [266] R. F. Egerton, M. J. Whelan. Electron energy loss spectra of diamond, graphite and amorphous carbon. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 3(3):232–236, 1974. doi:10.1016/0368-2048(74)80015-0.
- [267] D. B. Schüpfer, F. Badaczewski, J. Peilstöcker, J. M. Guerra-Castro, H. Shim, S. Firoozabadi, A. Beyer, K. Volz, V. Presser, C. Heiliger, B. Smarsly, P. J. Klar. Monitoring the thermally induced transition from sp^3 -hybridized into sp^2 -hybridized carbons. *Carbon*, 172:214–227, 2020. doi:10.1016/j.carbon.2020.09.063.
- [268] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp. Origin of the Breit-Wigner-Fano lineshape of the tangential G-band feature of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 63(155414):15, 2001. doi:10.1103/PhysRevB.63.155414.
- [269] E. Hecht. *Optik*. Walter de Gruyter GmbH, 7. Edition, 2018. ISBN 978-3-11-052664-6.

Publikationsliste

- [1] D. B. Schüpfer, F. Badaczewski, J. Peilstöcker, J. M. Guerra-Castro, H. Shim, S. Firoozabadi, A. Beyer, K. Volz, V. Presser, C. Heiliger, B. Smarsly, P. J. Klar. Monitoring the thermally induced transition from sp^3 -hybridized into sp^2 -hybridized carbons. *Carbon*, 172:214–227, 2020. doi:10.1016/j.carbon.2020.09.063.
- [2] D. B. Schuepfer, F. Badaczewski, J. M. Guerra-Castro, D. M. Hofmann, C. Heiliger, B. Smarsly, P. J. Klar. Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy. *Carbon*, 161:359-372, 2020. doi:10.1016/j.carbon.2019.12.094.
- [3] M. Yasseri, D. Schüpfer, M. Weinhold, L. Chen, H. Kamila, E. Müller, J. de Boor, P. J. Klar. Comparing Raman mapping and electron microscopy for characterizing compositional gradients in thermoelectric materials. *Scr. Mater.*, 179:61-64, 2020. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.01.002.
- [4] M. Yasseri, D. Schüpfer, L. Chen, H. Kamila, E. Müller, J. de Boor, P. J. Klar. Raman spectroscopic study of the optical phonons of $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions. *Phys. Status Solidi RRL*, 14(3):1900574, 2019. doi: 10.1002/pssr.201900574.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich für die Unterstützung während meiner Zeit als Doktorandin im Rahmen des Graduiertenkollegs 2204 der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanken:

- Für die Möglichkeit einer Promotion und die Betreuung dieser Arbeit danke ich ganz herzlich Prof. Dr. Peter J. Klar. Danke für die zahlreichen Diskussionen und Unterstützung, ohne die das Ergebnis und die Beantwortung der vielen Fragestellungen rund um das Thema Kohlenstoff nicht zu erreichen gewesen wäre.
- Bei Prof. Dr. Bernd M. Smarsly möchte ich mich für die Zusammenarbeit und die daraus entstandenen Beiträge, welche diese Arbeit ermöglichten, sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.
- Für die theoretischen Berechnungen und Ideen zu den Raman-Experimenten möchte ich Prof. Dr. Christian Heiliger und Dr. Juan Manuel Guerra-Castro danken.
- Prof. Dr. Detlev M. Hofmann danke ich für die Diskussion der Ergebnisse der ESR-Spektroskopie und bedanke mich für die Unterstützung bei den ESR-Experimenten bei Dr. Jan Philipps (JLU Gießen) und Dr. Roman V. Yusupov sowie Dr. Georgij V. Mamin der Kasaner Föderalen Universität.
- Dr. Felix Badaczewski (JLU Gießen) danke ich für die Bereitstellung der Daten der Weitwinkel-Röntgenstreuung und der Zusammenarbeit, welche die umfangreiche Untersuchung der Kohlenstoff-Proben ermöglichte.
- Bei Marc Loeh möchte ich mich für die Synthese der qualitativ hochwertigen pech- und harzbasierten Proben sowie der „Carbon onions“ bei Schunk Kohlenstofftechnik GmbH in Heuchelheim und deren Bereitstellung bedanken.
- Außerdem gilt mein besonderer Dank Dr. Jan Peilstöcker (JLU Gießen) für die Herstellung der adamantanbasierten Kohlenstoffe. Prof. Dr. Kerstin Volz, Dr. Andreas Beyer und Saleh Firoozabadi (Philipps-Universität Marburg) danke ich für die TEM-Aufnahmen und das EELS-Spektrum des thermisch behandelten Adamantans.
- Für die Bereitstellung der Proben aus Nanodiamant sowie der TEM-Aufnahmen der Nanodiamanten und „Carbon onions“ bedanke ich mich bei Prof. Dr. Volker Presser, Dr. Benjamin Krüner und Hwirim Shim (INM - Leibniz-Institut für Neue Materialien/Universität des Saarlandes).

- Bei Dr. Mirian Casco und Prof. Dr. Lars Borchardt der TU Dresden/Ruhr-Universität Bochum möchte ich mich herzlich dafür bedanken auch Mechanokohlenstoffe in die Ergebnisse meiner Arbeit einbringen zu können.
- Für die Möglichkeit auch Kohlenstoff-Proben aus Biomasse und pyrolytischen Kohlenstoff in meine Arbeit miteinbringen zu können, bedanke ich mich bei Prof. Dr. Stefano Passerini des Helmholtz-Instituts Ulm sowie bei Prof. Dr. Gerard L. Vignoles, Dr. Jean-Marc Leyssale und Patrick Weisbecker (+) der Universität Bordeaux.
- Prof. Dr. Peter R. Schreiner, JLU Gießen danke ich für die Synthese und das Zurverfügungstellen der Diamantoide.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Möglichkeit einer Promotion im Rahmen des Graduiertenkollegs 2204 „Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien“
- Bei Kathrin Kroth, Thomas Sander und Matthias Geiß bedanke ich mich ganz herzlich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Der gesamten Arbeitsgruppe Klar möchte ich für die große Hilfe beim Lösen so manchen Problems und das angenehme Arbeitsklima danken. Danke für die fröhliche Stimmung im Büro, die große Hilfsbereitschaft aller Kollegen und der Zusammenarbeit im Labor.
- Nicht zuletzt gilt auch meiner Familie, meinen Freunden und auch meinen vierbeinigen Weggefährten großer Dank für die Unterstützung und Motivation während des gesamten Studiums und dass sie in dieser Zeit stets mit mir ausgekommen sind. Besonders für alle gemeinsamen sportlichen Aktivitäten, sei es zu Pferd, auf dem Drahtesel oder auch zu Fuß, die mir halfen neue Energie zu tanken, bin ich dankbar.

Anhang

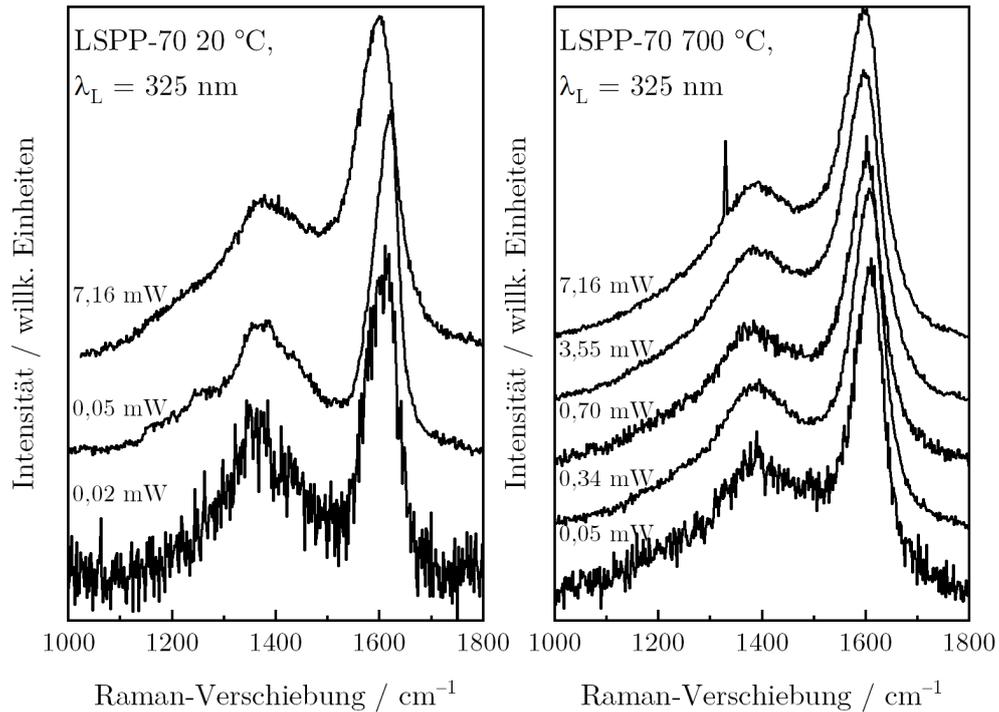


Abbildung 1: Im linken Teil sind die Raman-Spektren der pechbasierten Probe LSPP-70, welche nicht thermisch behandelt wurde, gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm und den Laserleistungen 0,02 mW, 0,05 mW und 7,16 mW gezeigt. Im rechten Teil befinden sich die mit den Laserleistungen 0,05 mW, 0,34 mW, 0,70 mW, 3,55 mW und 7,16 mW aufgenommenen Spektren der LSPP-70-Probe, die bei 700 °C hergestellt wurde. Die spektrale Form zeigt keine Abhängigkeit von der Laserleistung.

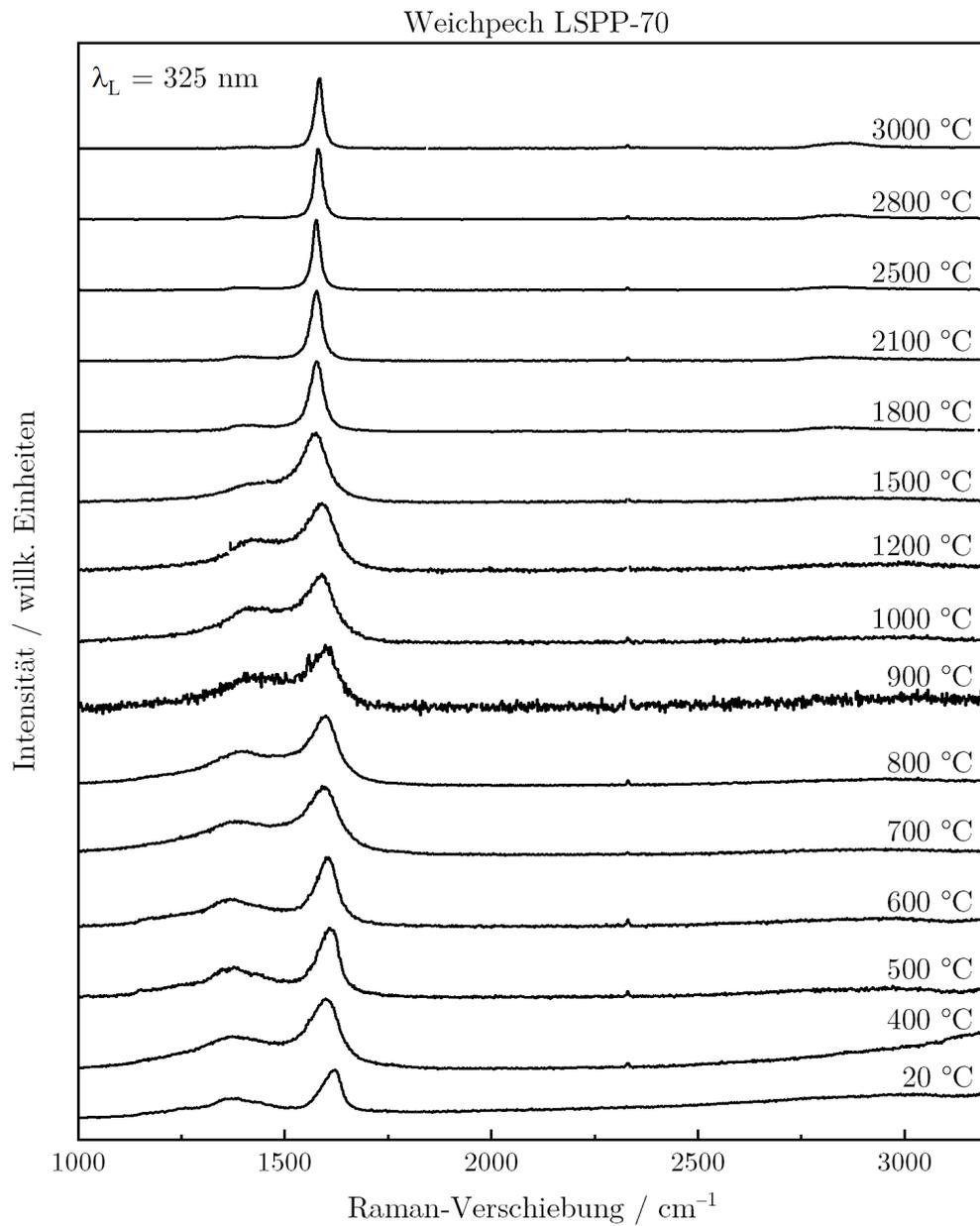


Abbildung 2: Übersicht der Raman-Spektren der weichpechbasierten Probenserie LSPP-70 bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

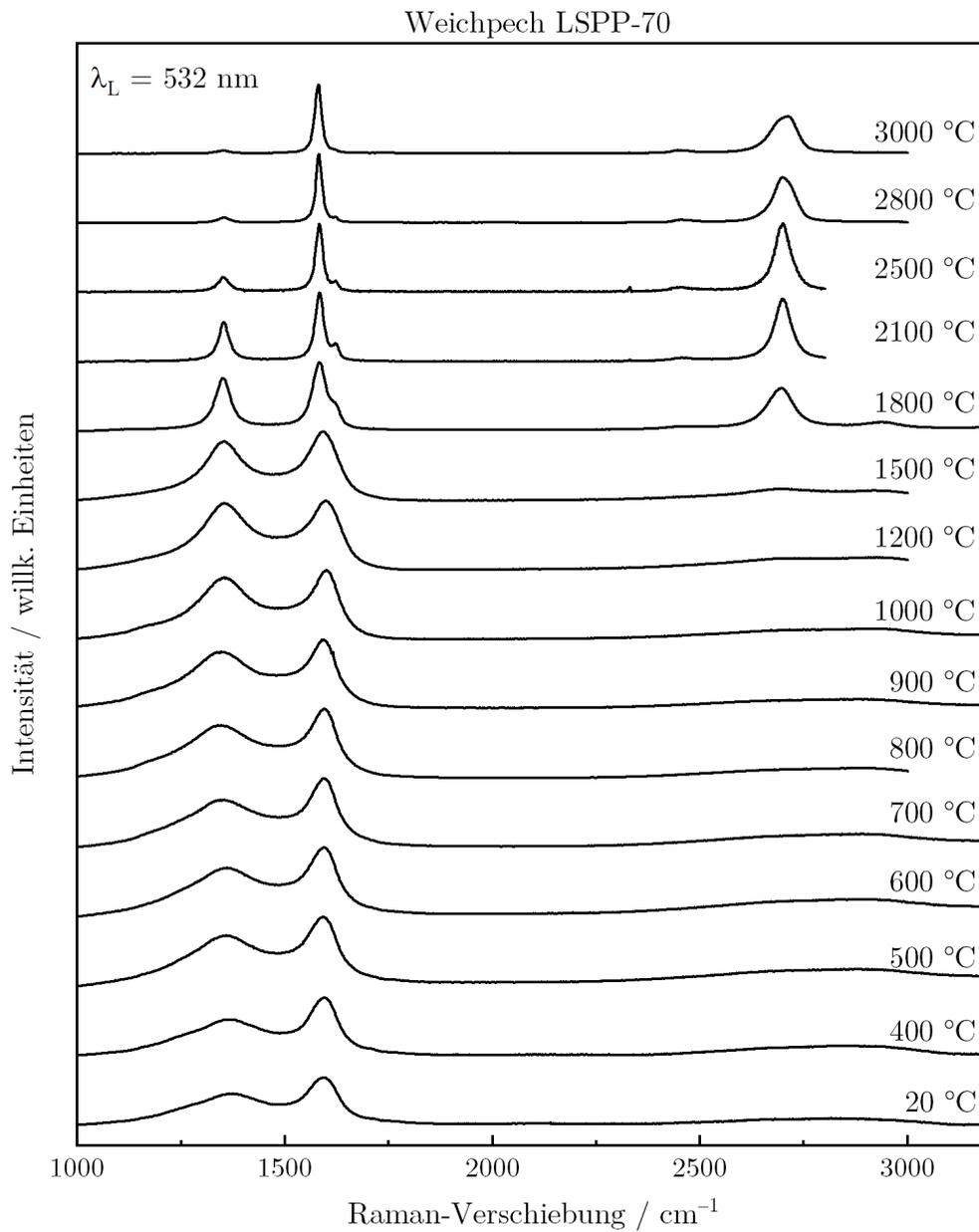


Abbildung 3: Übersicht der Raman-Spektren der weichpechbasierten Probenserie LSPP-70 bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

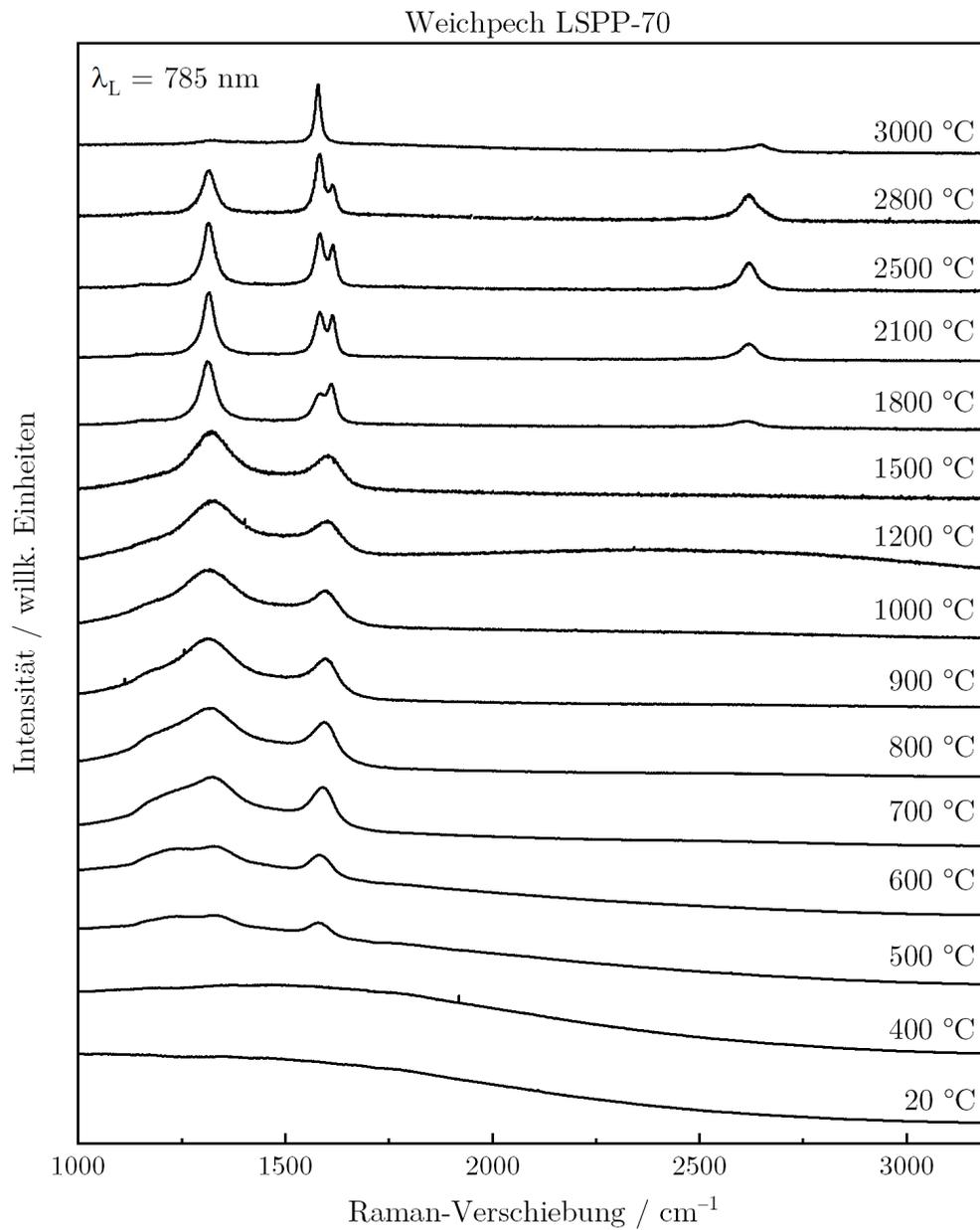


Abbildung 4: Übersicht der Raman-Spektren der weichpechbasierten Probenserie LSPP-70 bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 785 nm. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

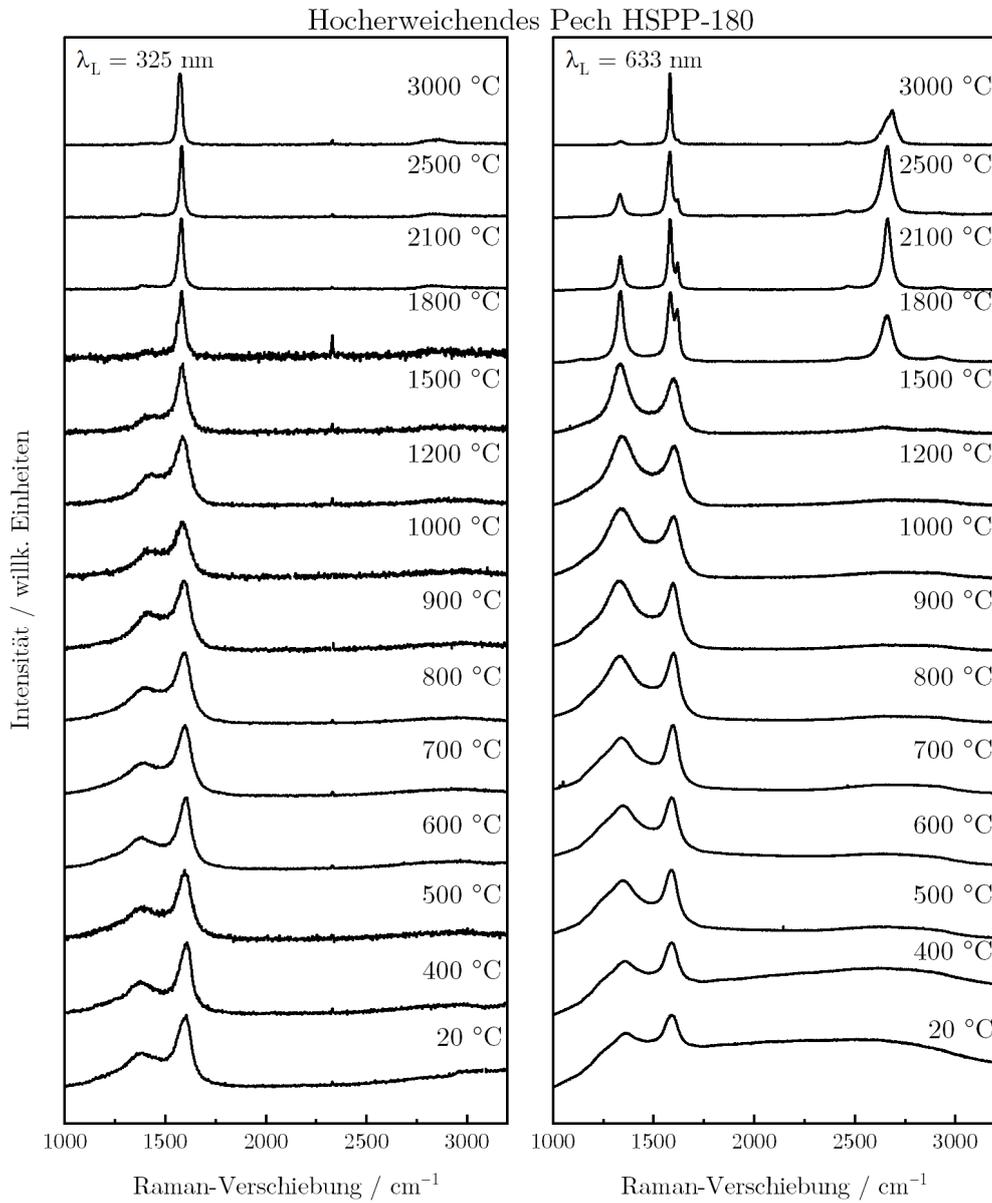


Abbildung 5: Übersicht der Raman-Spektren des thermisch behandelten hoherweichenden Pechs HSPP-180 bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm im linken Bild und 633 nm im rechten Bild. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

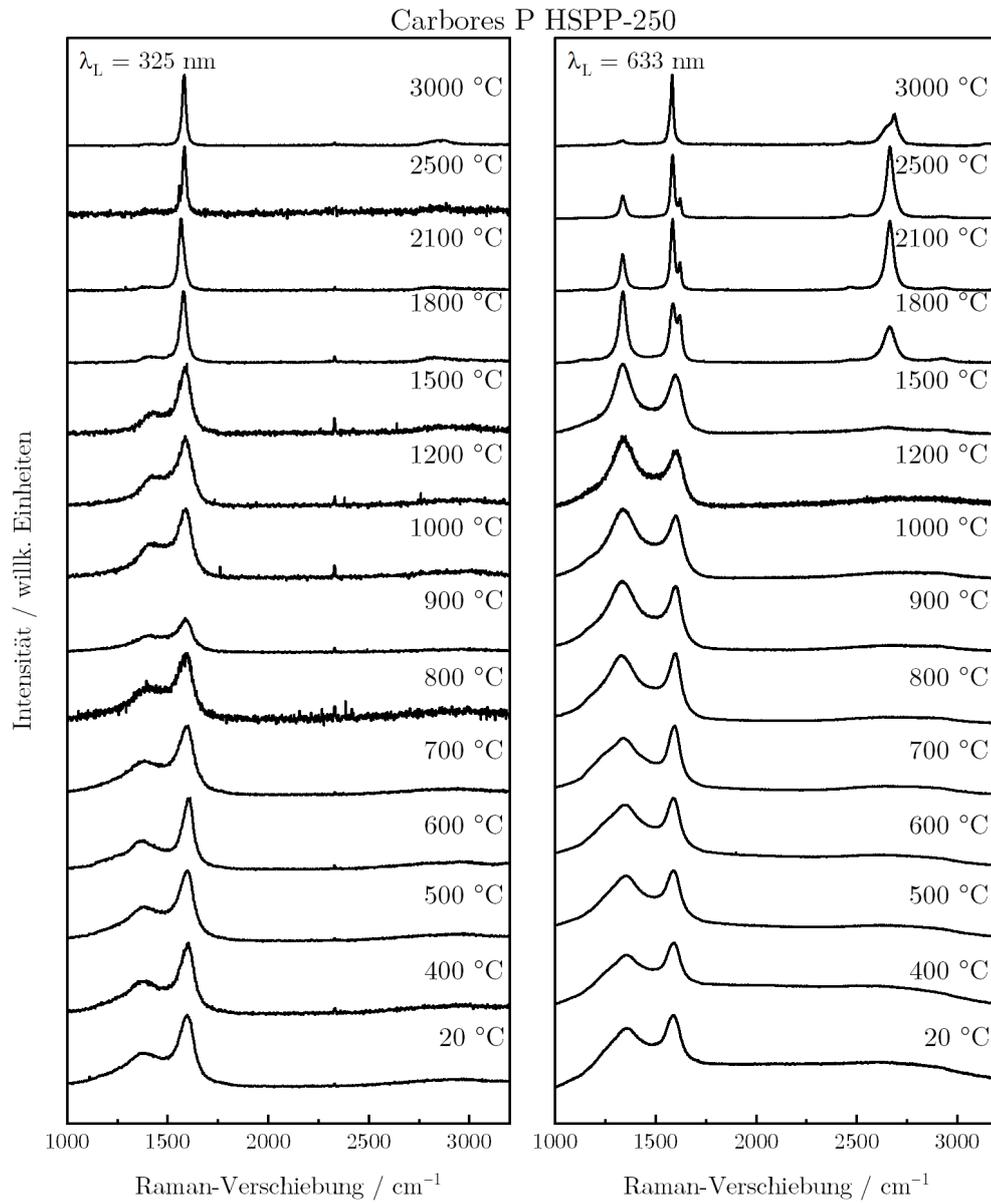


Abbildung 6: Übersicht der Raman-Spektren des thermisch behandelten hoherweichenden Pechs Carbores P HSPP-250 bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm im linken Bild und 633 nm im rechten Bild. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

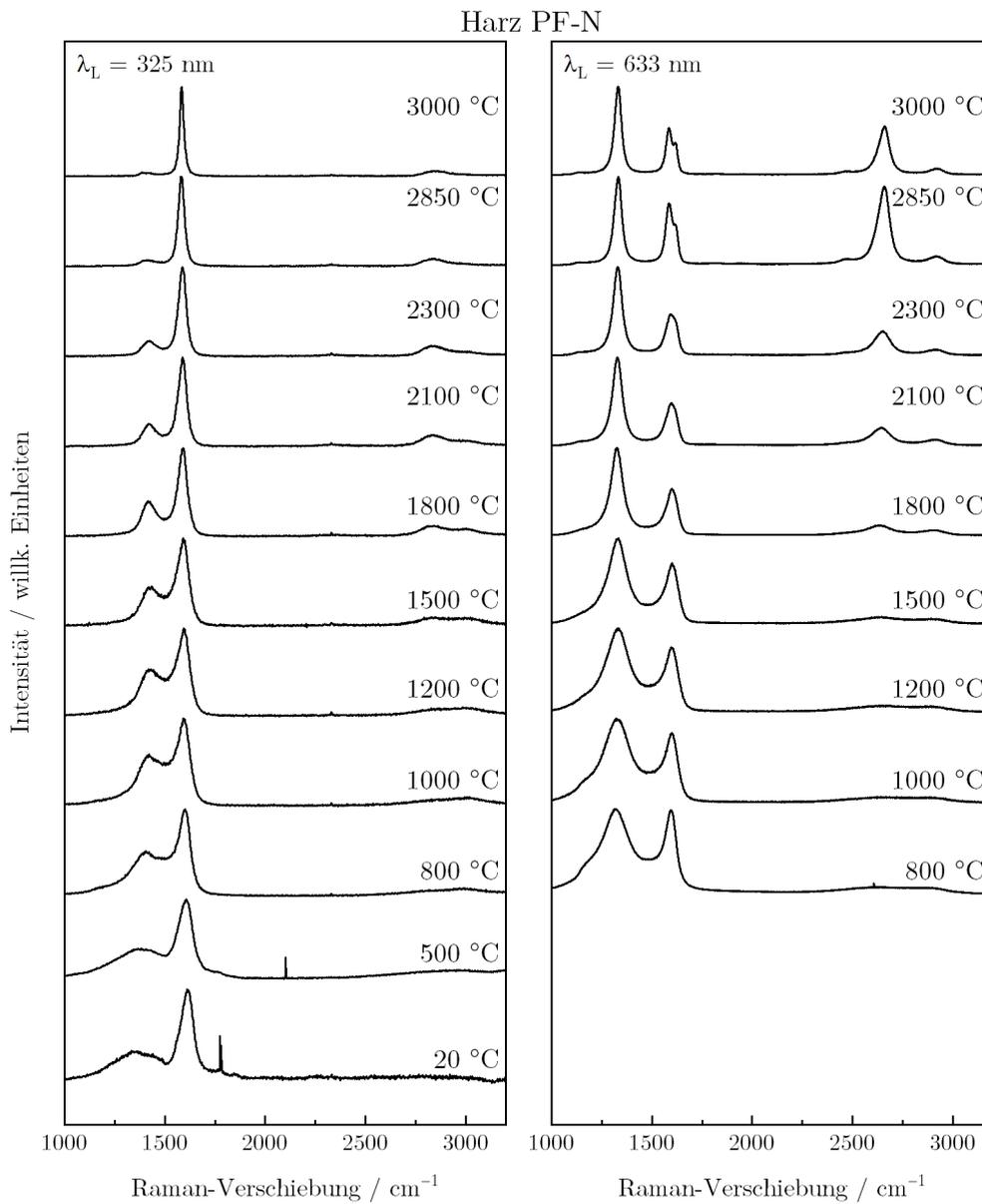


Abbildung 7: Übersicht der Raman-Spektren der harzbasierten Probenserie PF-N bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm im linken Bild und 633 nm im rechten Bild. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

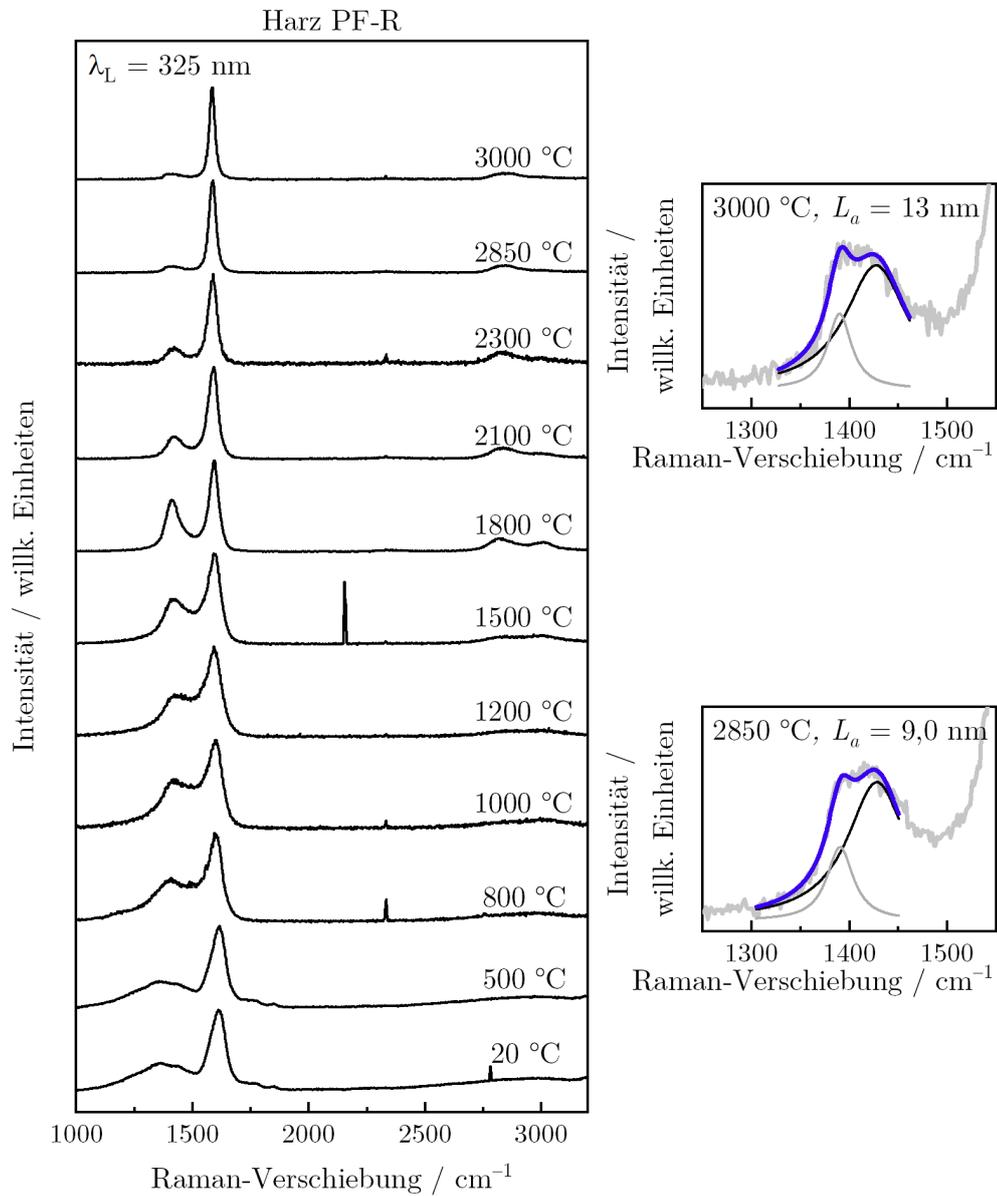


Abbildung 8: Im linken Teil ist eine Übersicht der Raman-Spektren der harzbasierten Probenserie PF-R bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm mit aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben dargestellt. Im rechten Teil sind die Anpassungen der D-Bande durch zwei Lorentzprofile der bei 2850 °C und 3000 °C thermisch behandelten Proben gezeigt (blaue, graue und schwarze Linien).

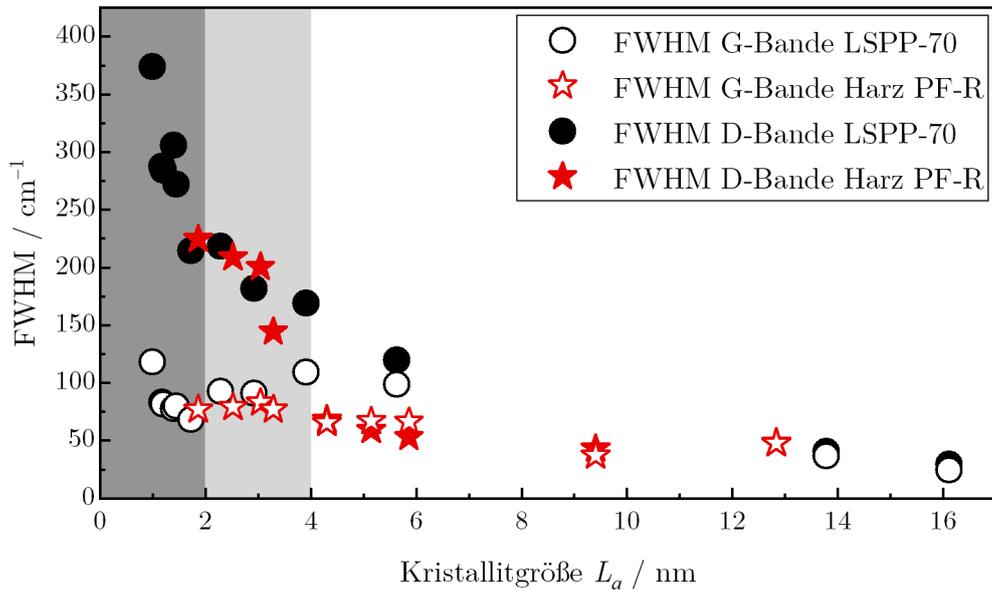


Abbildung 9: Halbwertsbreite FWHM der D- (ausgefüllte Symbole) und G-Bande (offene Symbole) als Funktion der Kristallitgröße L_a für die pechbasierte Probenreihe LSP-70 (Kreise) und die harzbasierte Probenreihe PF-R (Sterne) bei der Anregungswellenlänge 633 nm. Die Halbwertsbreite der D-Bande verhält sich im Bereich von $L_a = 3$ nm bis 25 nm ähnlich wie die der G-Bande. Unterhalb 3 nm ist die Halbwertsbreite der D-Bande sehr groß, da die Signale einer Vielzahl von unterschiedlichen Molekülen mit verschiedenen Frequenzen ihrer Atmungsschwingungen überlagert sind.

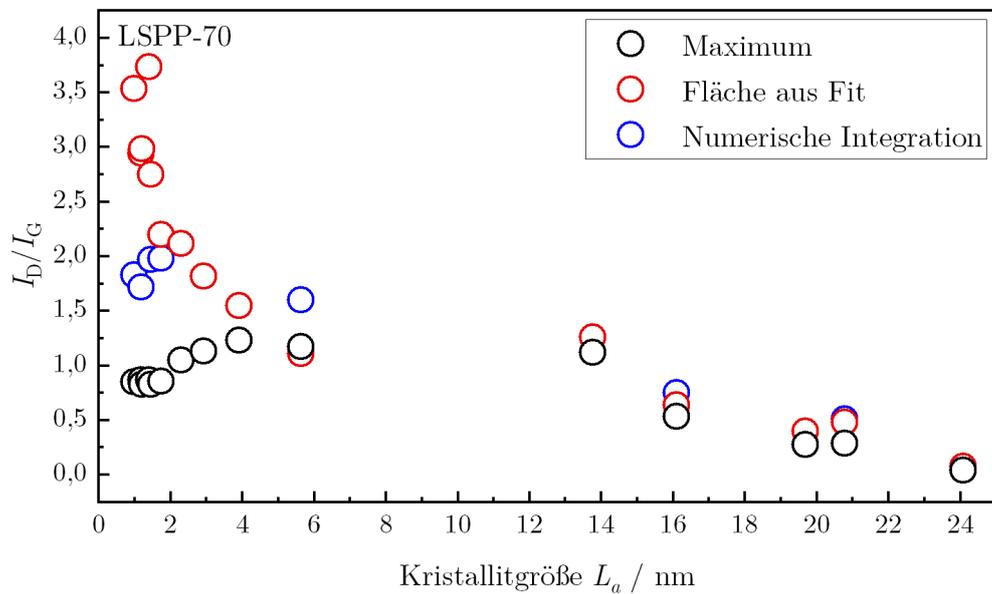


Abbildung 10: Vergleich des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G ermittelt durch Ablesen des Maximums der Raman-Banden, der durch Anpassung mit einem Breit-Wigner-Fano-Profil (G-Bande) und Lorentzprofil (D-Bande) bestimmten Fläche und durch numerische Integration der Fläche unter den Raman-Banden. Es sind die Daten für die Anregungswellenlänge 633 nm gezeigt.

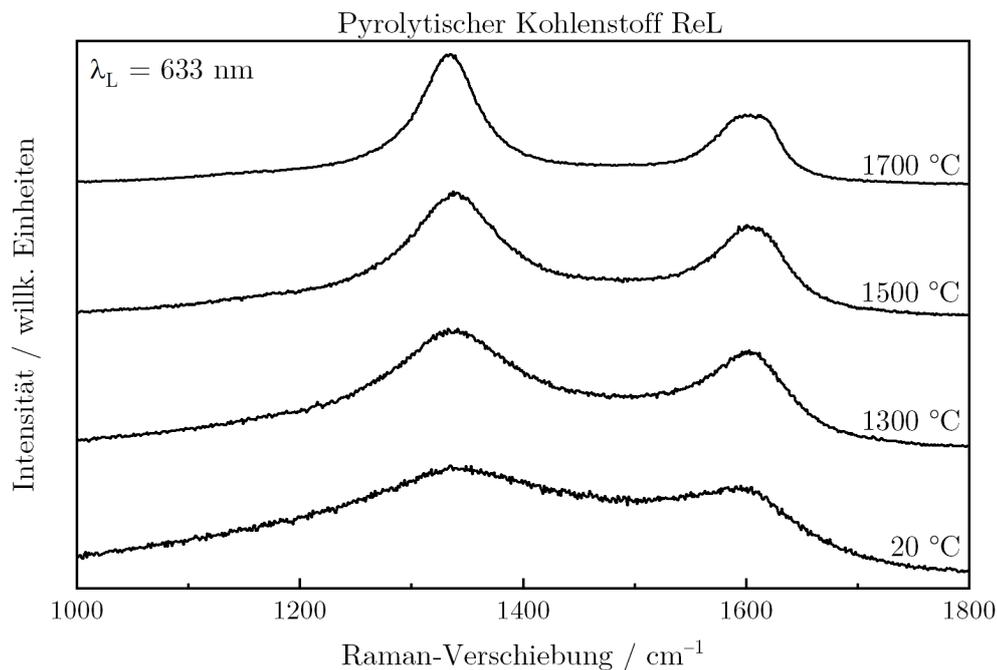


Abbildung 11: Übersicht der Raman-Spektren der aus dem pyrolytischen Kohlenstoff ReL (regenerativ laminar) hergestellten Probenserie bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 633 nm. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

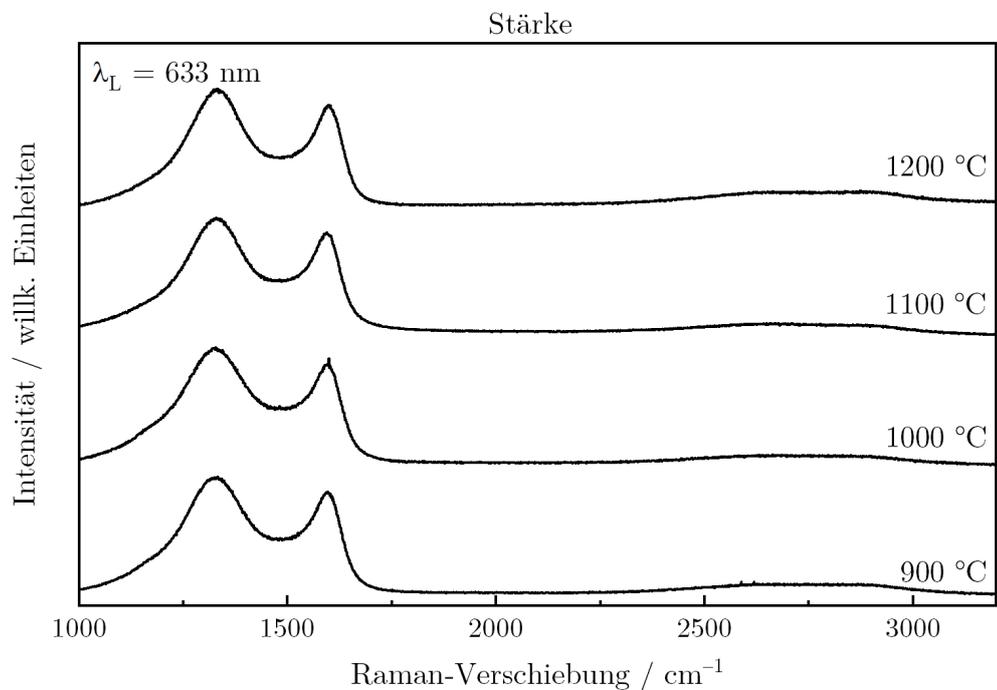


Abbildung 12: Übersicht der Raman-Spektren der aus Stärke hergestellten Probenserie bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 633 nm. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

Berechnung des effektiven Raman-Streuquerschnitts

Durch das Verhältnis der Anzahl der gestreuten Photonen $N_{\text{Ph},s}$ zur Anzahl der einfallenden Photonen $N_{\text{Ph},e}$ wurde der effektive Raman-Streuquerschnitt der Raman-Moden verschiedener Kohlenstoff-Proben bestimmt.

$$\text{eff. Streuquerschnitt} = \frac{N_{\text{Ph},s}}{N_{\text{Ph},e}} \quad (1)$$

Aus dem Photonenfluss Φ , welcher die Photonenanzahl pro Zeiteinheit darstellt, wurde die Anzahl der einfallenden Photonen $N_{\text{Ph},e}$ pro Sekunde berechnet [269]:

$$N_{\text{Ph},e} = \frac{A \cdot I}{h f_L} = \frac{P_L}{h f_L} = \frac{P_L}{E_L} \quad (2)$$

mit dem Querschnitt A des einfallenden Lichts, der Bestrahlungsstärke I , dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Frequenz des Lichts f_L sowie der optischen Leistung P_L und Energie des Lichts E_L .

Die Leistung des Laserlichts auf der Probe wurde mit einem Leistungsmessgerät der Firma ThorLabs bestimmt.

Die Anzahl der gestreuten Photonen $N_{\text{Ph},s}$ pro Sekunde wurde aus der detektierten Intensität der jeweiligen Raman-Bande, welche in Elektronen pro Wellenzahl von der Software des Raman-Spektrometers ausgegeben wird, ermittelt. Um die Anzahl der gespeicherten Elektronen N_E in die Anzahl der gestreuten Photonen $N_{\text{Ph},s}$ umzurechnen, wurde die Quanteneffizienz QE der CCD-Kamera des verwendeten Systems und die Messdauer t berücksichtigt. Die Daten der Quanteneffizienz wurden von dem Hersteller des Raman-Spektrometers Renishaw zur Verfügung gestellt und die genaue Messdauer konnte den Messdaten entnommen werden. Aus dem Zusammenhang $QE = N_E/N_{\text{Ph},s}$ [151] und der Umrechnung auf die Anzahl der Photonen pro Sekunde ergibt sich:

$$N_{\text{Ph},s} = \frac{N_E}{QE \cdot t} \quad (3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2 und 3 in Gleichung 1 lässt sich der effektive Raman-Streuquerschnitt für eine Raman-Mode berechnen:

$$\text{eff. Streuquerschnitt} = \frac{N_E \cdot E_L}{QE \cdot t \cdot P_L} \quad (4)$$

Der vom Raumwinkel abhängige differentielle Streuquerschnitt und der vom Streuvolumen abhängige Raman-Streuquerschnitt lässt sich so nicht berechnen. Der hier berechnete effektive Streuquerschnitt stellt also keine absoluten Werte dar, gibt aber die Verhältnismäßigkeiten der Streuquerschnitte der verschiedenen Moden der analysierten Proben wieder.

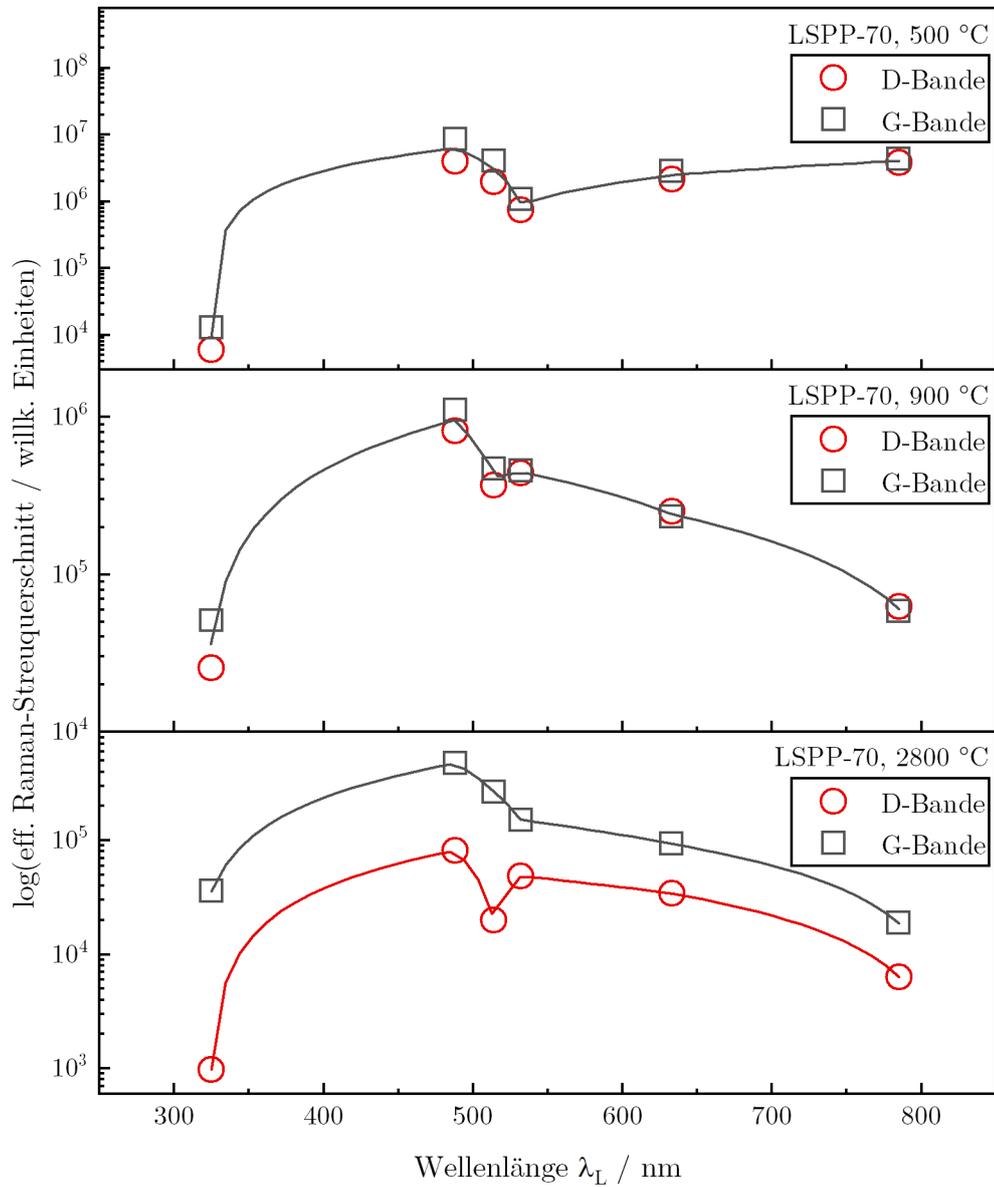


Abbildung 13: Logarithmische Auftragung des effektiven Raman-Streuquerschnittes der D- und G-Bande ausgewählter Proben basierend auf dem Pech LSPP-70 in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Von oben nach unten: Probe hergestellt bei 500 °C, Probe hergestellt bei 900 °C und bei 2800 °C thermisch behandelte Probe. Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

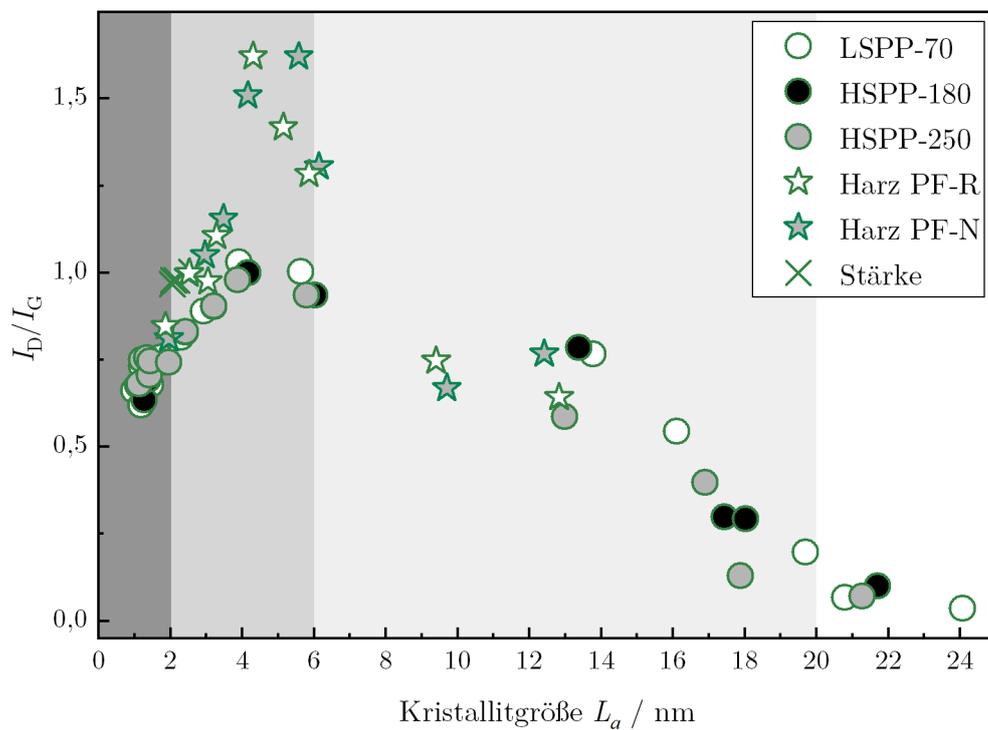


Abbildung 14: Das Intensitätsverhältnis I_D/I_G zeigt für die Probenserien hergestellt aus den Pechen LSP-70, HSPP-180 und HSPP-250, aus den Harzen PF-R und PF-N und Stärke je nach Vorläuferverbindung ein anderes Verhalten bei fester Anregungswellenlänge von 532 nm.

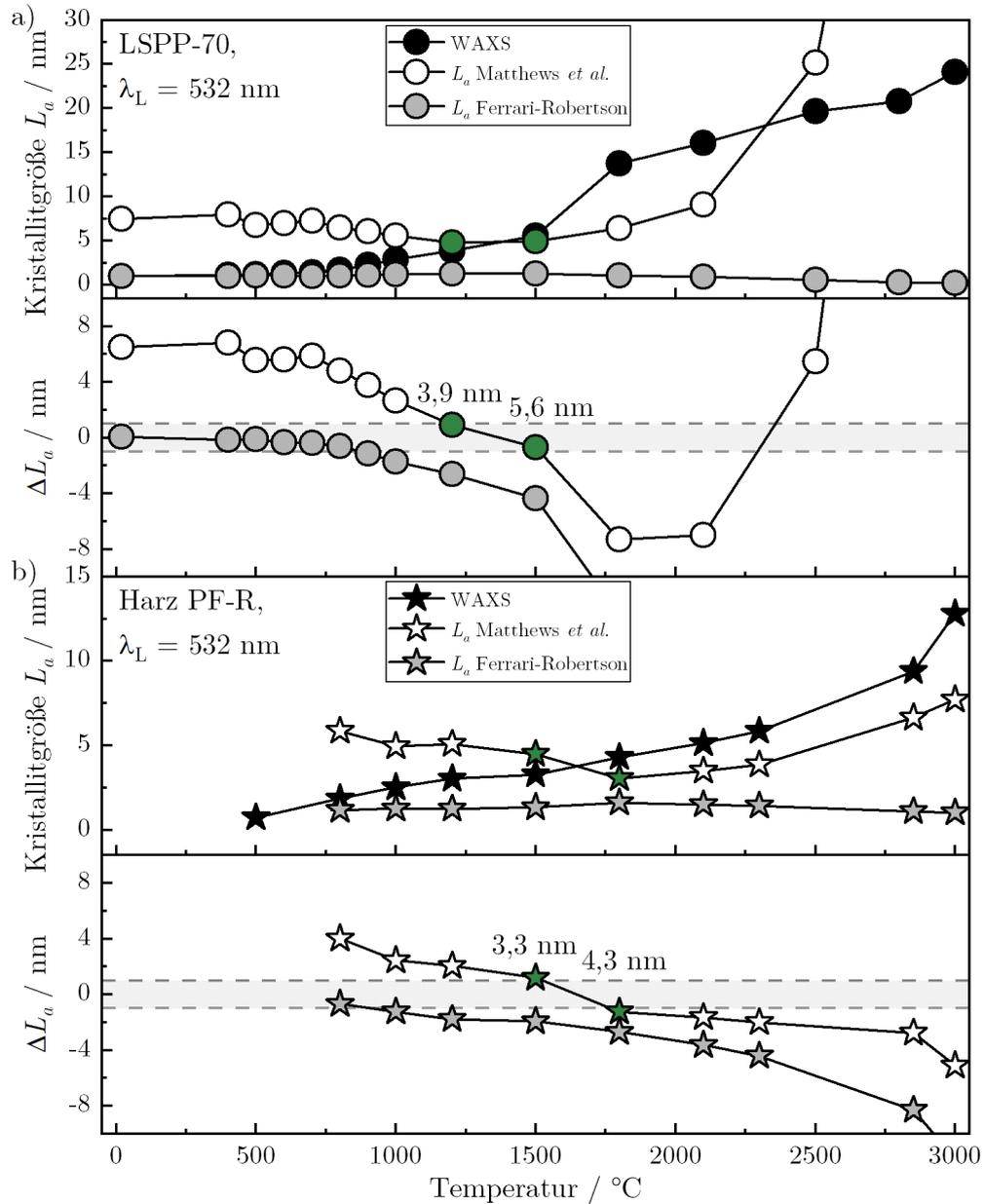


Abbildung 15: Berechnung von L_a aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G für die Anregungswellenlänge 532 nm: Die Ferrari-Robertson-Relation (gültig für $L_a < 2 \text{ nm}$) ist sowohl für die auf dem Pech LSPP-70 basierenden Kohlenstoffe in a) als auch für die auf dem Harz PF-R basierenden Proben in b) ungefähr vergleichbar mit den L_a -Werten aus den WAXS-Experimenten. Die Formel nach Matthews *et al.* (gültig für $L_a > 2 \text{ nm}$) führt bei nur wenigen Proben zu akzeptablen Werten: den aus dem Pech LSPP-70 bei 1200 °C und 1500 °C hergestellten sowie den aus dem Harz PF-R bei 1500 °C und 1800 °C hergestellten Kohlenstoffen (grün ausgefüllte Symbole). Im unteren Teil ist jeweils die Abweichung ΔL_a des durch WAXS ermittelten L_a -Wertes zu dem L_a -Wert, welcher aus dem Intensitätsverhältnis I_D/I_G bestimmt wurde, angegeben.

Vergleich der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Spektren der bei 2800 °C aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Kohlenstoff-Probe

Im linken Teil von Abbildung 16 sind die Stokes-Raman-Spektren (blau) und die Anti-Stokes-Raman-Spektren (rot) der pechbasierten Probe LSPP-70, die bei 2800 °C hergestellt wurde, dargestellt. Es wurden die Anregungswellenlängen 514 nm, 633 nm und 785 nm verwendet. Für 325 nm war kein Notch-Filter, der zur Messung der Anti-Stokes-Raman-Banden notwendig ist, erhältlich. Sowohl die Stokes- als auch die Anti-Stokes-Spektren wurden Response korrigiert. Dazu wurde das theoretische Spektrum eines idealen schwarzen Strahlers mit dem Spektrum einer Quarz-Halogen-Lampe (Spektralbereich 250 nm bis 2400 nm) verglichen. Die Lampe wurde vom Hersteller Oriol kalibriert. Das Spektrum wurde mit dem für die Experimente an den Kohlenstoffen verwendeten Raman-Mikroskop und die für jede Anregungswellenlänge unterschiedlichen optischen Komponenten aufgenommen. Aus der Abweichung des normierten Spektrums des idealen schwarzen Strahlers zum normierten gemessenen Lampenspektrum ergibt sich der Korrekturfaktor, mit dem die Anti-Stokes- und Stokes-Spektren der untersuchten Probe versehen wurden. Die Anti-Stokes-Spektren wurden zusätzlich um die Bose-Einstein-Statistik in Gleichung 2.10 korrigiert, welche in Kapitel 2.3 beschrieben wurde. Für die Temperatur T in Gleichung 2.10 wurden 293 K eingesetzt. Nach der Korrektur ist die Intensität der D-Bande stark gesunken, aber dennoch für eine Analyse ausreichend. Im rechten Teil von Abbildung 16 sind die Anpassungen der D-Bande des Anti-Stokes-Spektrums mit zwei Lorentzprofilen gezeigt.

Im Gegensatz zu den Stokes-Spektren ist die Aufspaltung der D-Bande in den Anti-Stokes-Spektren auch mit Verwendung von Anregungswellenlängen im sichtbaren Spektralbereich zu erkennen. In Abbildung 17 ist die Position der zwei Signale der D-Bande des Stokes- und Anti-Stokes-Spektrums als Funktion der Anregungswellenlänge λ_L dargestellt. Sowohl die Berechnungen der Anti-Stokes-D-Bande durch das Campbell und Fauchet-Modell als auch die experimentellen Werte zeigen eine größere Aufspaltung, also einen größeren Frequenzunterschied, als die Daten der Stokes-Raman-Moden. Der Frequenzunterschied zwischen den zwei Signalen in der D-Bande beträgt im Anti-Stokes-Spektrum für alle verwendeten Anregungswellenlängen etwa 20 cm^{-1} , wohingegen die Aufspaltung der D-Bande im Stokes-Spektrum nur mit der 325 nm-Laserlinie auflösbar ist (34 cm^{-1}). Während das niederfrequente Raman-Signal der D-Bande (dunkelrote Quadrate in Abbildung 17) betragsmäßig ähnliche Frequenzen zeigt wie die D-Bande in den Stokes-Spektren, unterscheiden sich die Frequenzen des höherfrequenten Signals im Stokes- und Anti-Stokes-Spektrum um 14 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} . Der Trend der experimentell ermittelten Position der D-Bande der Anti-Stokes-Daten stimmt mit den theoretisch bestimmten Werten mit geringer Abweichung überein. Auch Caňado *et al.* fanden theoretisch und experimentell einen Frequenzunterschied zwischen den aufgespaltenen Signalen der D-Bande im Stokes- und Anti-Stokes-Spektrum sowie die Verschiebung der D-Bande im Stokes-Spektrum im Vergleich zum Anti-Stokes-Spektrum [209]. Die Werte sind in der Arbeit von Caňado *et al.* um die Hälfte kleiner, doch die Trends in Abbildung 17 werden bestätigt.

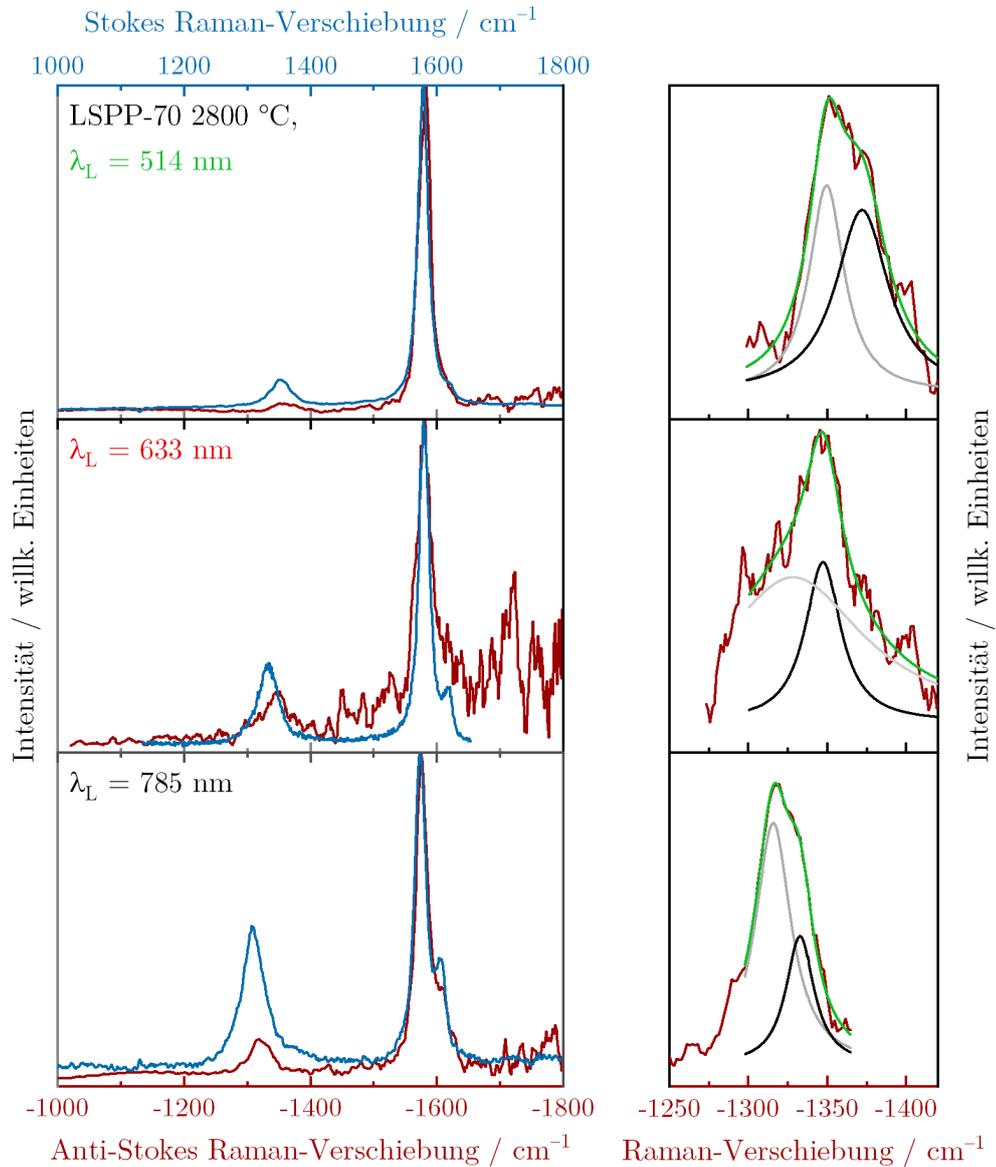


Abbildung 16: Auf der linken Seite sind die Stokes- (blau) und Anti-Stokes-Raman-Spektren (rot) der bei 2800 °C aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Probe für die Anregungswellenlängen 514 nm, 633 nm und 785 nm (von oben nach unten) gezeigt. Auf der rechten Seite ist die Anpassung der D-Bande der Anti-Stokes-Spektren durch zwei Lorentzprofile für die jeweilige Anregungswellenlänge aus der linken Bildhälfte dargestellt (grüne, graue und schwarze Linien).

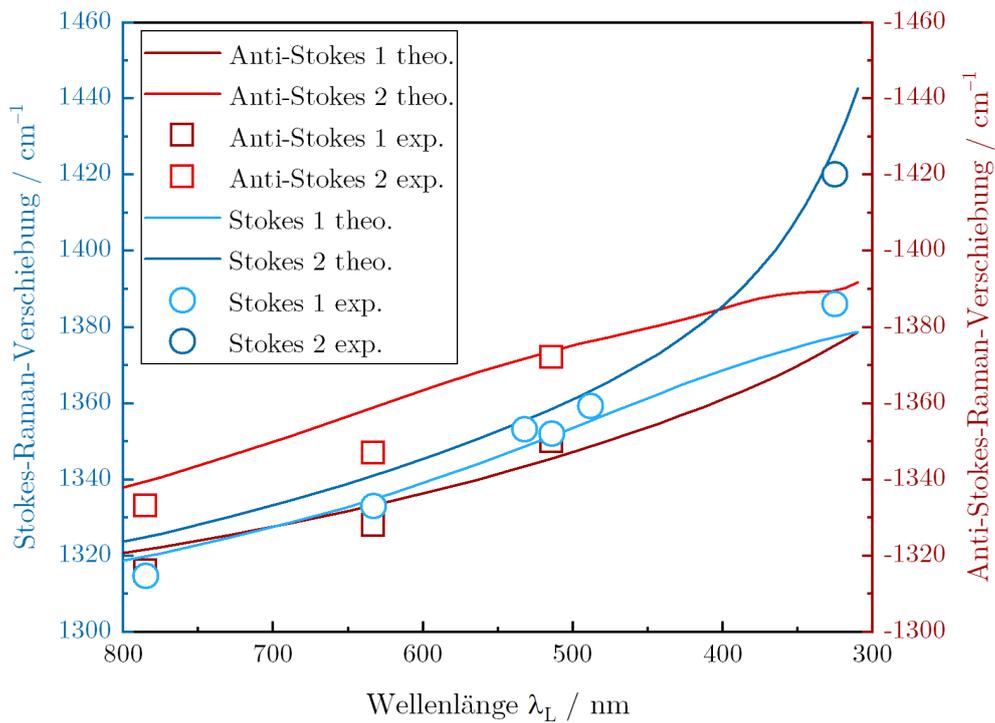


Abbildung 17: Position der D-Bande als Funktion der Anregungswellenlänge λ_L im Stokes- und Anti-Stokes-Spektrum. Experimentelle Werte sind durch hell- und dunkelblaue Kreise (Stokes) und hell- und dunkelrote Quadrate (Anti-Stokes) dargestellt. Blaue (Stokes) und rote Linien (Anti-Stokes) zeigen die theoretischen Daten. Die D-Bande nicht-graphitischer und graphitischer Proben, hier am Beispiel der bei 2800 °C aus dem Pech LSPP-70 hergestellten Probe gezeigt, spaltet in den Stokes- und auch in den Anti-Stokes-Spektren je nach Anregungswellenlänge auf.

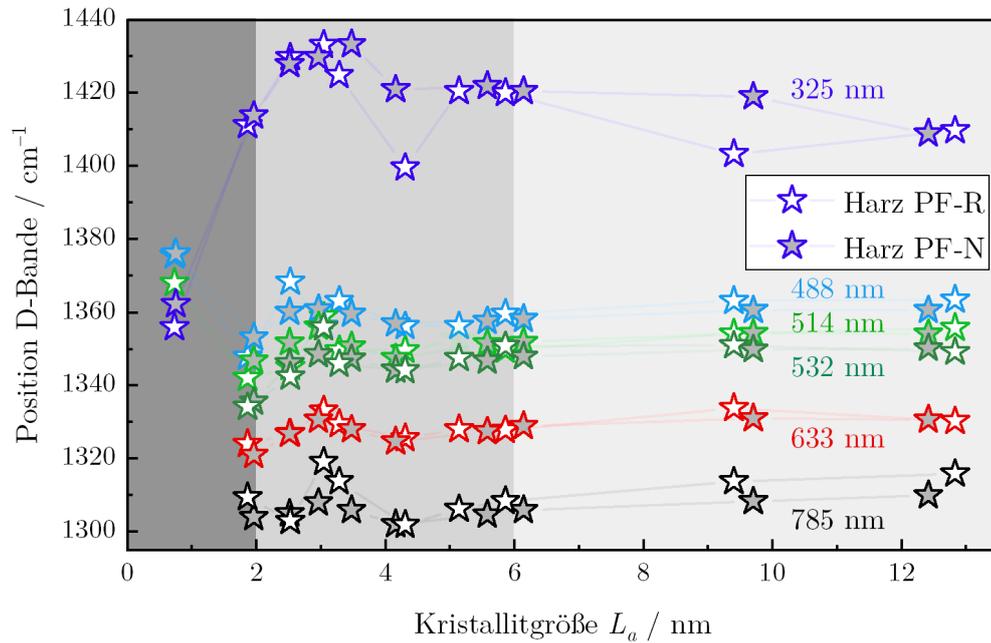


Abbildung 18: Die Position der D-Bande der harzbasierten Probenserien PF-R (Vorläufer Resol) und PF-N (Vorläufer Novolak) als Funktion von L_a . Weiß ausgefüllte Sterne markieren die aus dem Harz PF-N hergestellten Proben, grau ausgefüllte Sterne die aus dem Harz PF-R präparierten Proben.

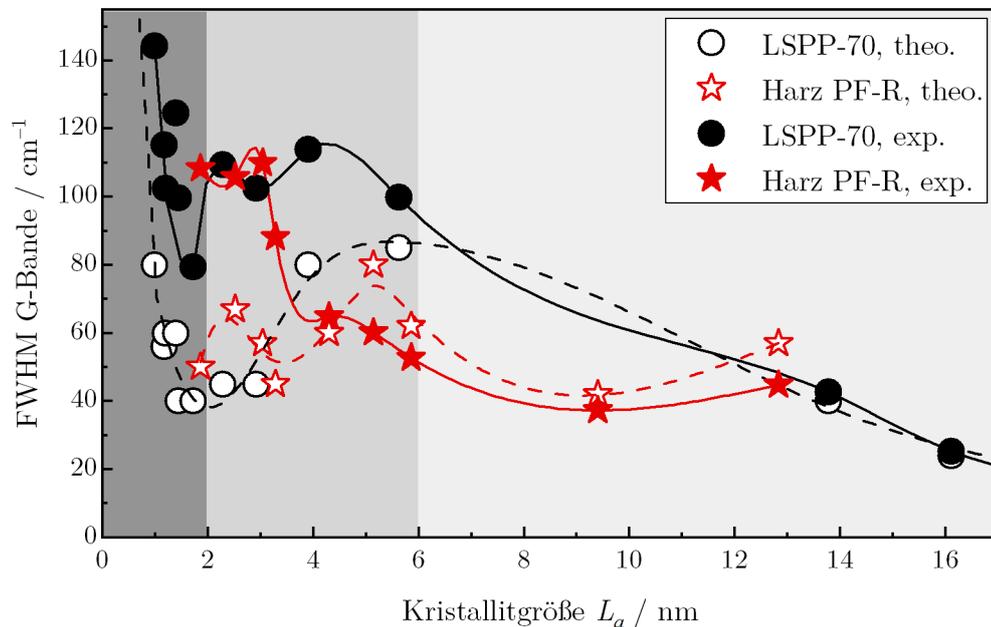


Abbildung 19: Halbwertsbreite FWHM(G) der durch das Modell von Campbell und Fauchet berechneten (offene Symbole) und experimentell ermittelten (geschlossene Symbole) G-Bande als Funktion der Kristallitgröße L_a für die pechbasierte Probenserie LSP-70 (Kreise) und die harzbasierte Probenserie PF-R (Sterne). Insgesamt sind die exp. bestimmten Halbwertsbreiten größer als die theoretisch ermittelten, die Trends und Rückschlüsse sind jedoch dieselben.

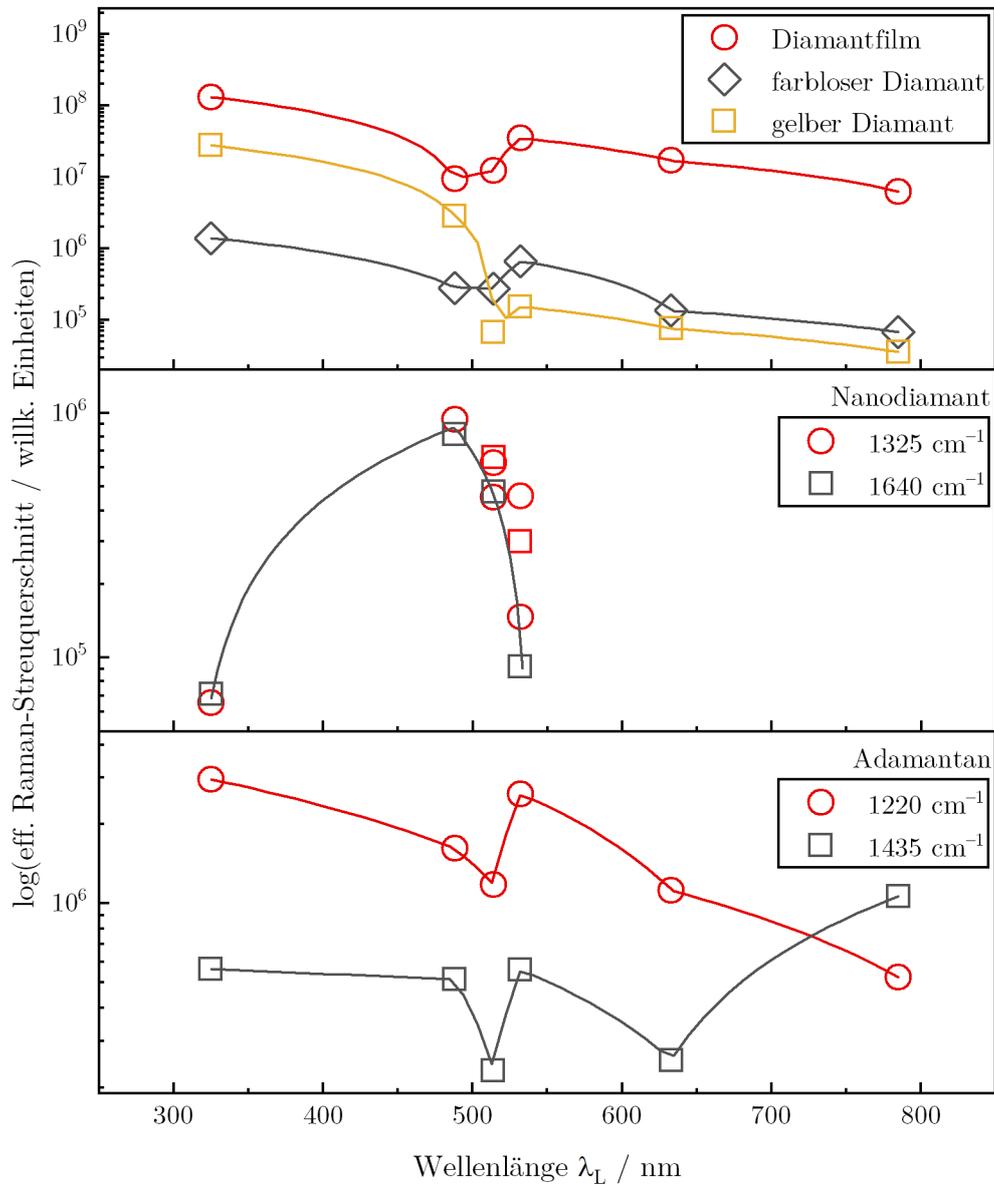


Abbildung 20: Logarithmische Auftragung des effektiven Raman-Streuquerschnittes der Raman-Banden verschiedener Diamanten, von Nanodiamant und Adamantan in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Oben: Raman-Bande des Diamant-Volumenkristalls bei 1332 cm^{-1} dreier verschiedener Diamanten: Diamantfilm durch chemische Gasphasenabscheidung hergestellt (rote Kreise), farbloser Diamant (graue Diamant-Symbole) und gelber Diamant (gelbe Quadrate). Mitte: Raman-Banden von Nanodiamant bei 1325 cm^{-1} (graue Quadrate) und 1640 cm^{-1} (rote Kreise). Für Anregungswellenlängen im sichtbaren Spektralbereich ist der Streuquerschnitt für Nanodiamant zwar größer, die Sensitivität der Signaldetektion ist gegenüber sp^3 -hybridisierter Bindungen mit Verwendung von Laserlinien im ultravioletten Bereich im Vergleich zu sp^2 -hybridisierten und gemischten Bindungen jedoch erhöht (siehe pechbasierte Probe LSPP-70, bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandelt, in Abbildung 13). Unten: Raman-Banden von Adamantan bei 1220 cm^{-1} (graue Quadrate) und 1435 cm^{-1} (rote Kreise). Die Linien dienen zur besseren Orientierung.

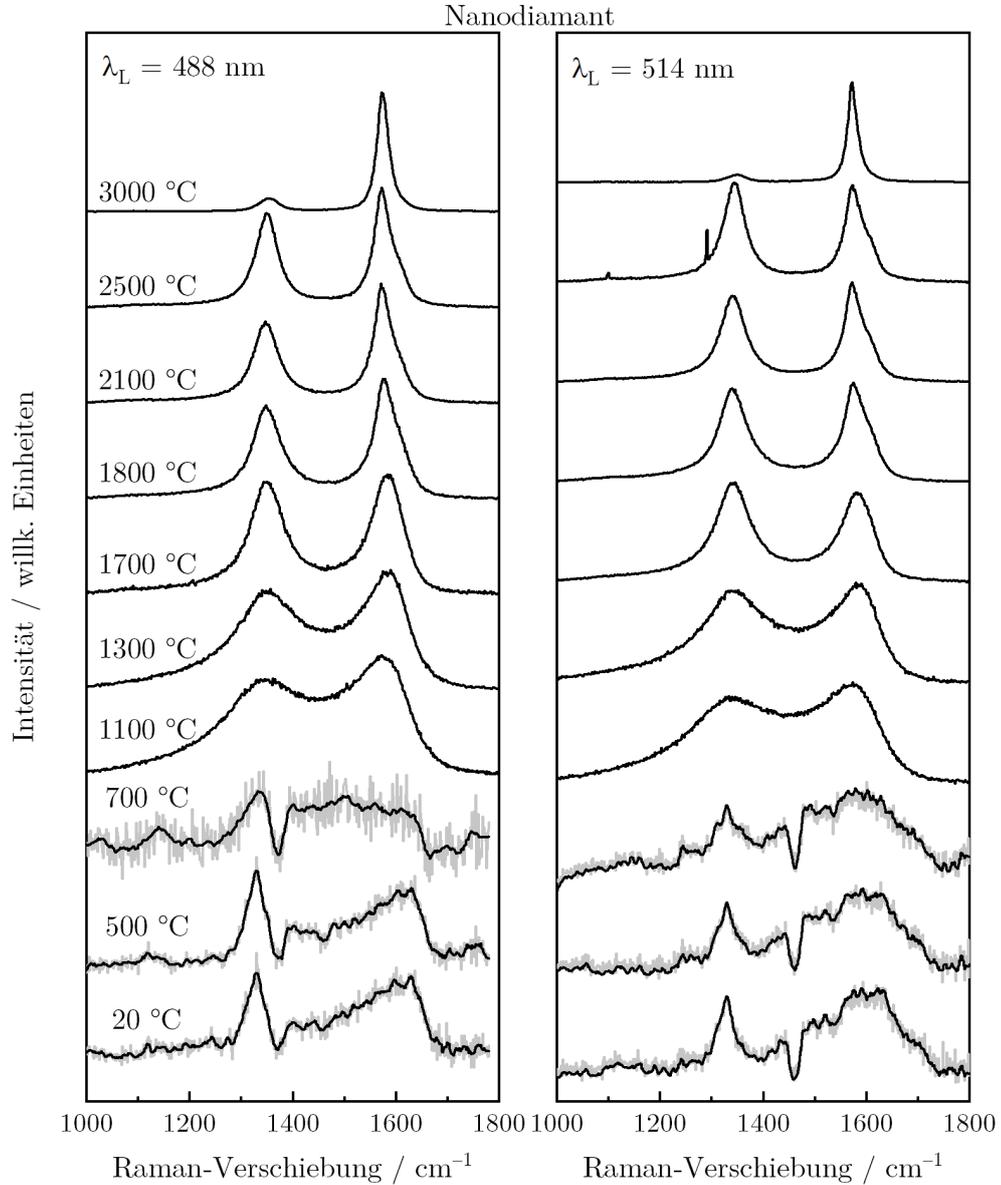


Abbildung 21: Übersicht der Raman-Spektren der aus Nanodiamant hergestellten und thermisch behandelten „Carbon onions“ bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 488 nm im linken Bild und 514 nm im rechten Bild. Die Spektren sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet. Es sei erwähnt, dass die Trends des Intensitätsverhältnisses I_D/I_G für andere Anregungswellenlängen als 488 nm und 514 nm ein umgekehrtes Verhalten für die Proben, welche bei 2100 °C und 2500 °C hergestellt wurden, suggerieren. Eventuell wurden diese beiden Proben während der Messung der Raman-Spektren mit $\lambda_L = 488$ nm und 514 nm vertauscht.

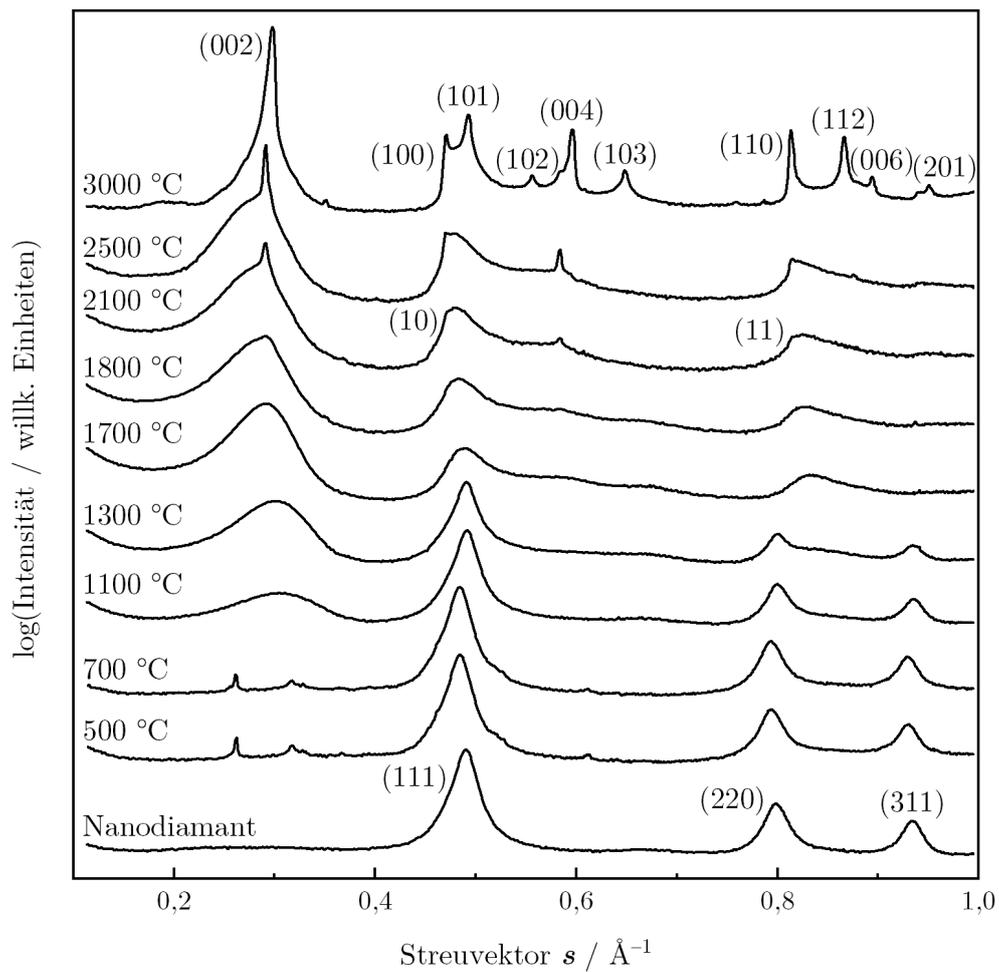


Abbildung 22: Übersicht der WAXS-Diffraktogramme der aus Nanodiamant hergestellten und thermisch behandelten „Carbon onions“. Die Diffraktogramme sind nach aufsteigender Herstellungstemperatur von unten nach oben angeordnet.

Bestimmung der Kristallitgröße des sp^3 -hybridisierten Anteils in den nanodiamantbasierten Kohlenstoffen

Die Anpassung der Raman-Spektren der thermisch behandelten Nanodiamant-Proben durch das kristallitgrößenabhängige Modell von Campbell und Fauchet [56, 57] und Variation des Parameters für die Kristallitgröße basiert je nach Tempertemperatur auf der Phononendispersion von Graphen (Abbildung 4.20, Kapitel 4.4.1) oder auf der Phononendispersion von Diamant in Abbildung 23. Die Dispersionen wurden durch DFT-Berechnungen von Juan Manuel Guerra-Castro, Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen ermittelt [65].

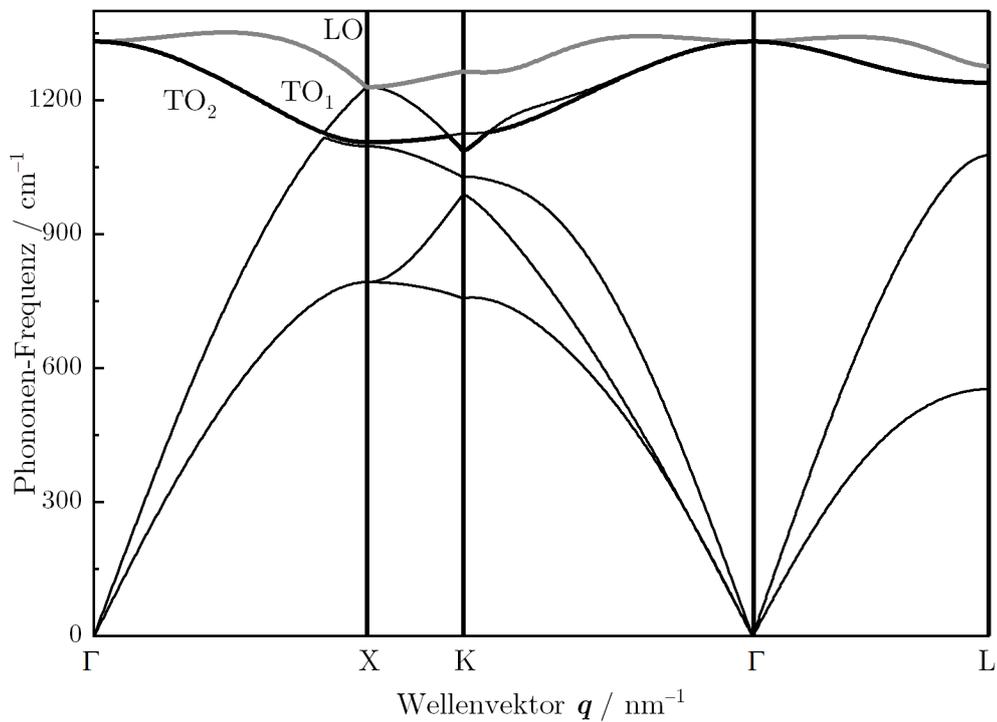


Abbildung 23: Phononendispersion von Diamant ermittelt durch DFT-Berechnungen von Juan Manuel Guerra-Castro, Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität Gießen [65].

Die Vorgehensweise zur Anpassung der D- und G-Bande, welche auch in den nanodiamantbasierten Proben hergestellt bei Temperaturen über 700°C detektiert werden, wurden in den Kapiteln 4.4.1 und 4.4.2 dargestellt. Im Folgenden werden die Annahmen zur Berechnung der Linienform der Raman-Banden und somit der Bestimmung der Kristallitgrößen des sp^3 -hybridisierten Anteils der nanodiamantbasierten Proben (Kapitel 5.1) erläutert. Die berechnete Phononenfrequenz der optischen Phononen am Γ -Punkt befand sich 10 cm^{-1} unterhalb der Frequenz für die Raman-Mode von Diamant bei 1332 cm^{-1} [252], weshalb alle Phononenzweige um 10 cm^{-1} gleichermaßen korrigiert wurden. In die Berechnungen der Linienform der Raman-Banden wurde der beim Γ -Symmetriepunkt entartete Zweig der transversal optischen Phononen verwen-

det. Grund dafür ist die Rotverschiebung der Raman-Bande von Diamant bei 1332 cm^{-1} zu 1325 cm^{-1} in Nanodiamant aufgrund des „Phonon confinements“ in den kleineren Kristalliten [252–254]. Somit kommt der Zweig der longitudinal optischen Phononen nicht in Frage, da er eine Blauverschiebung von Γ in Richtung X, K und L zeigt und daher die Rotverschiebung der Diamant-Raman-Bande nicht wiedergibt. Die Wellenvektoren \mathbf{q} und zugehörigen Phononenfrequenzen ω des TO-Zweiges (TO_1 und TO_2 haben in der Nähe von Γ dieselben Werte) in den Richtungen Γ -X, Γ -K und Γ -L wurden mit dem Faktor der Multiplizität der jeweiligen Richtung in der Brillouinzone von Diamant versehen und anschließend gemittelt. Die Kristallitgröße der auf Nanodiamant basierenden Proben ergibt sich aus der Gleichung des Modells von Campbell und Fauchet (siehe Kapitel 4.4.1), welche zur Linienform mit der größten Übereinstimmung mit den experimentellen Raman-Banden führte.

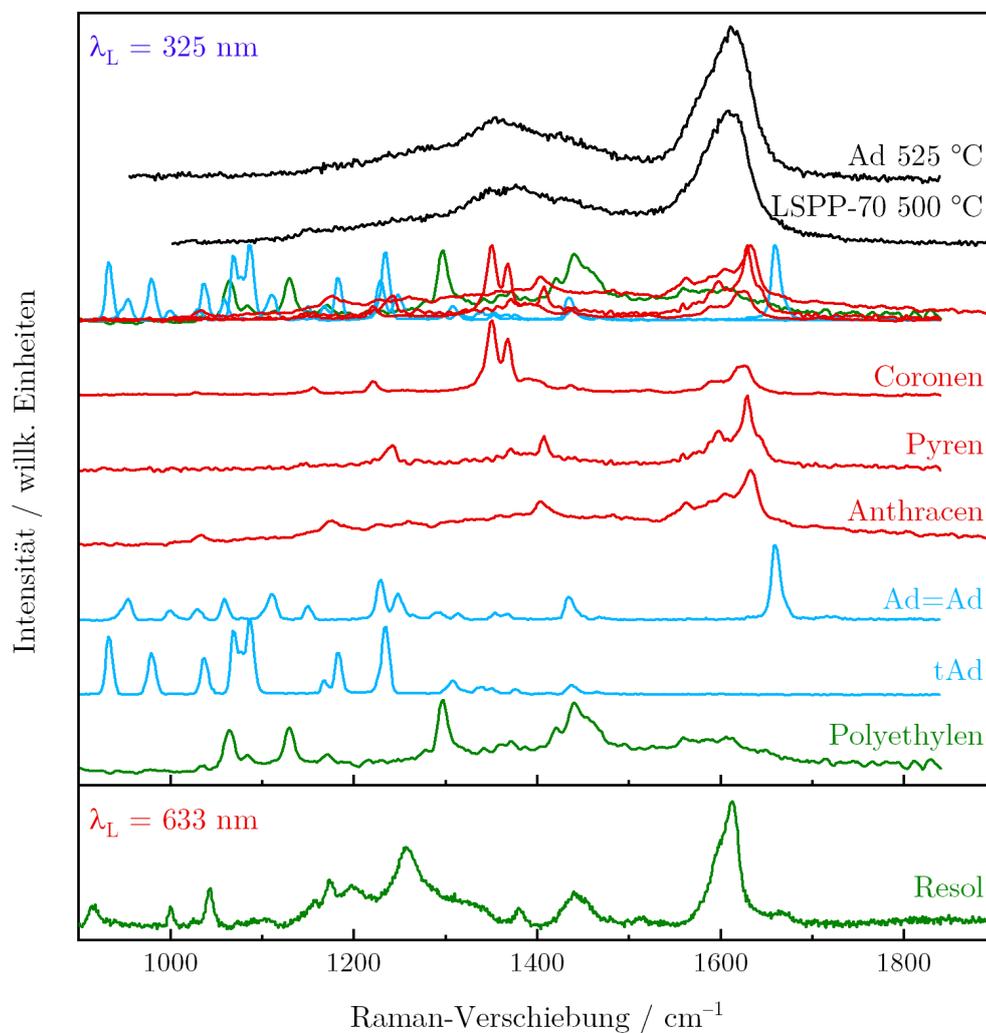


Abbildung 24: Die Spektren von amorphem Kohlenstoff, hier als Beispiel das der bei 500 °C thermisch behandelten pechbasierten LSPP-70-Probe und das des bei 525 °C getemperten Adamantans (schwarz), setzen sich aus den Moden verschiedener Spezies zusammen. Dies sind Polymere wie Polyethylen (grün), sp^3 -hybridisierte Diamantoide (hellblau) oder sp^2 -hybridisierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (rot). Alle Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm aufgenommen. Eine Ausnahme ist das Raman-Spektrum von Resol, welches mit der 325-nm-Laserlinie nicht detektiert werden konnte und mit der Anregungswellenlänge 633 nm aufgenommen wurde (unten).

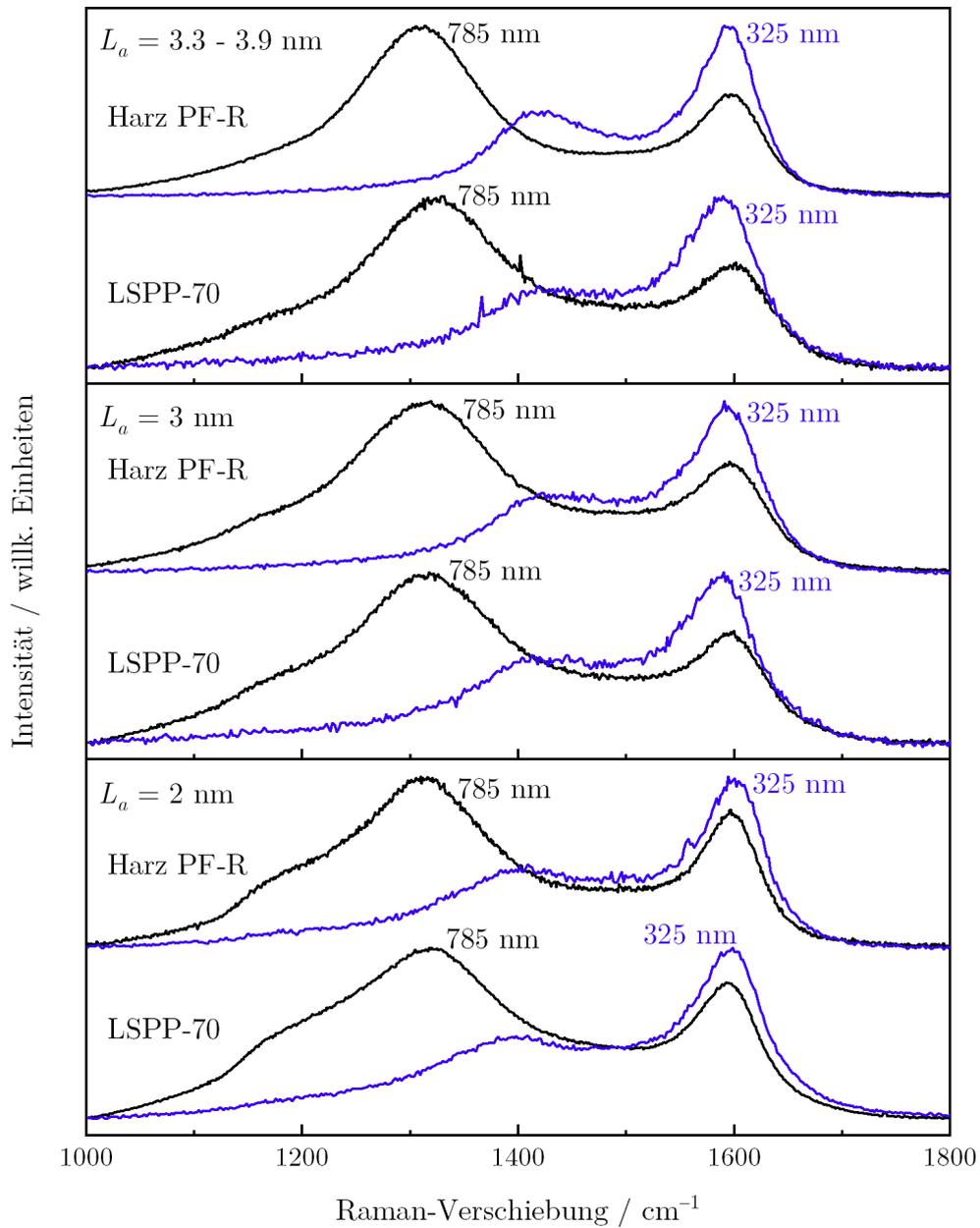


Abbildung 25: Raman-Spektren der auf dem Pech LSPP-70 und auf dem Harz PF-R basierenden Proben mit Kristallitgrößen im Bereich von 2 nm bis 4 nm aufgenommen mit den Anregungswellenlängen 325 nm (blau) und 785 nm (schwarz). Im Raman-Spektrum molekulartiger Kohlenstoffstrukturen sind die Moden von *trans*-Polyacetylen bei 1150 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} zu finden. Mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm ist das Signal bei 1150 cm^{-1} zwar schwach, bei der Probe mit $L_a = 2$ nm aber dennoch erkennbar. Die Verstärkung aufgrund von Resonanzeffekten durch die 785 nm-Laserlinie bestätigt die Zugehörigkeit der Moden zu *trans*-Polyacetylen.

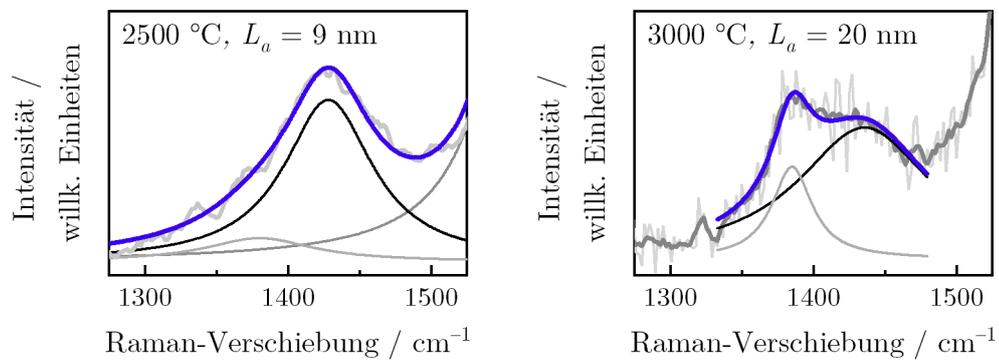


Abbildung 26: Anpassungen der D-Bande durch zwei Lorentzprofile (blaue, graue und schwarze Linien) der bei 2500 °C und 3000 °C thermisch behandelten „Carbon onions“, welche auf Nanodiamant basieren. Für die bei 3000 °C hergestellte Probe ist in Dunkelgrau auch das geglättete Raman-Spektrum, welches zur Anpassung verwendet wurde, eingefügt, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Originalspektrums sehr hoch ist (hellgraues Spektrum).

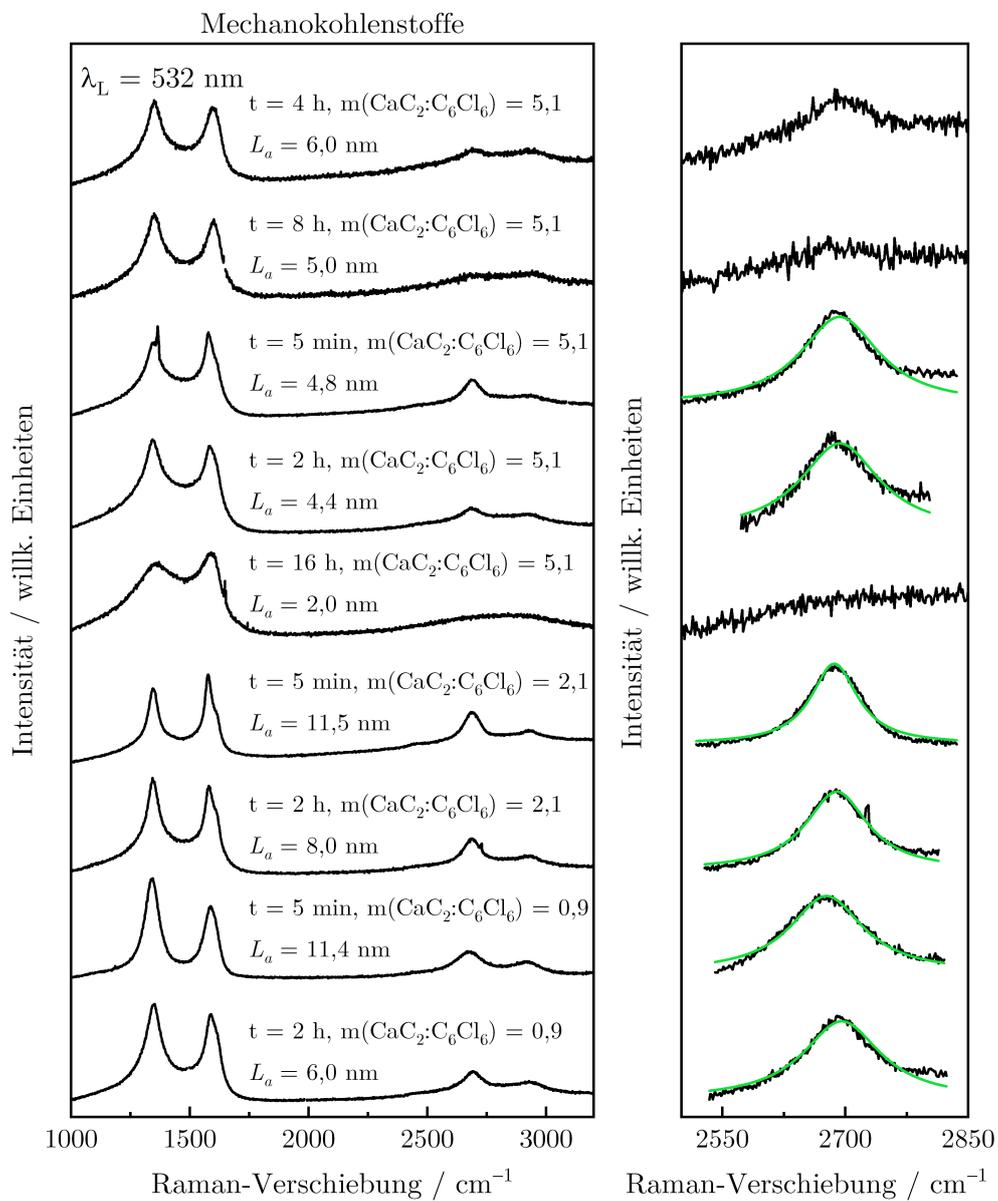


Abbildung 27: Auf der linken Seite befindet sich eine Übersicht der Raman-Spektren der Probenserie der Mechanokohlenstoffe bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 532 nm. Die Spektren sind nach aufsteigendem Massenverhältnis $m(\text{CaC}_2:\text{C}_6\text{Cl}_6)$ von unten nach oben und für die jeweils gleichen Massenverhältnisse mit aufsteigender Kristallitgröße angeordnet. Auf der rechten Seite ist die Anpassung der 2D-Bande durch ein Lorentzprofil (grüne Linien) gezeigt.

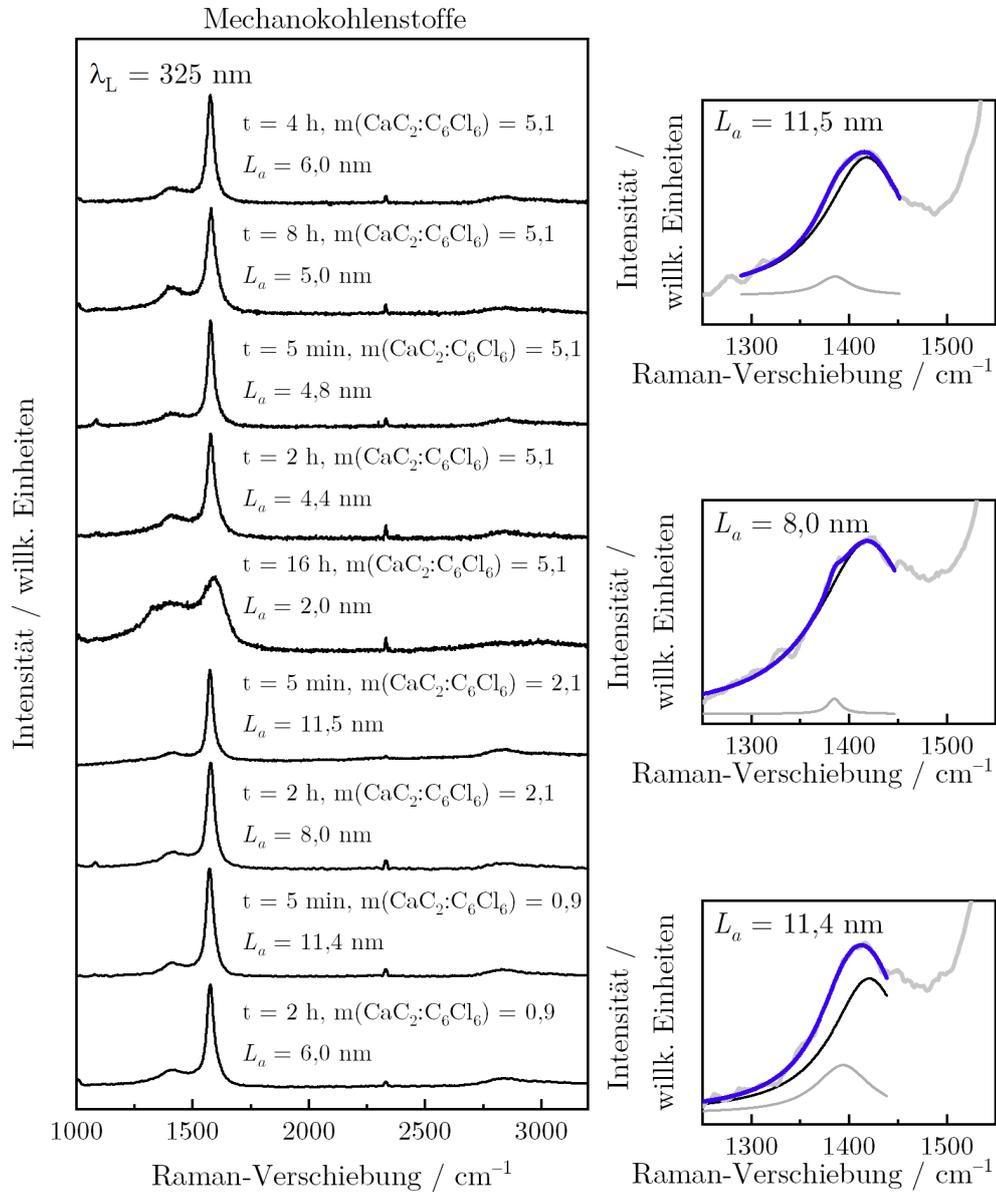


Abbildung 28: Auf der linken Seite befindet sich eine Übersicht der Raman-Spektren der Probenreihe der Mechanokohlenstoffe bei Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm. Die Spektren sind nach aufstiegenderem Massenverhältnis $m(\text{CaC}_2:\text{C}_6\text{Cl}_6)$ von unten nach oben und für die jeweils gleichen Massenverhältnisse mit aufsteigender Kristallitgröße angeordnet. Auf der rechten Seite sind die Anpassungen der D-Bande der nicht-graphitischen Proben mit einer Kristallitgröße von 11,4 nm, 8 nm und 11,5 nm durch zwei Lorentzprofile (blaue, graue und schwarze Linien) gezeigt.

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum

Dominique Beatrice Schüpfer

