

Synthese und Funktionelle Materialeigenschaften 2D-Angeordneter SiC- und SiCN-Nanostrukturen

Synthesis and Functional Material Properties of 2D-Arranged SiC- and SiCN-Nanostructures

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Vassilios Siozios aus Groß-Gerau

Tag der Einreichung: 17. Juni 2015

Tag der Prüfung: 11. September 2015

Darmstadt 2015 – D17

1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel

2. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ensinger



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich 11
Material- und
Geowissenschaften

Fachgebiet
Disperse Feststoffe



Synthese und funktionelle Materialeigenschaften 2D-angeordneter SiC- und SiCN-Nanostrukturen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Vassilios Siozios
aus Groß-Gerau

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Wolfgang Ensinger
Tag der Einreichung:	17. Juni 2015
Tag der mündlichen Prüfung:	11. September 2015

Darmstadt 2015

D17



Στην Οικογένεια μου

*Δημήτριος, Αλεξάνδρα
Κωνσταντίνος Σιώζιος*



*„Man merkt nie, was schon getan wurde,
man sieht nur, was noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie (1867 - 1934)



Abstract

Synthesis and Functional Material Properties of 2D-Arranged SiC- and SiCN-Nanostructures

The synthesis of one-dimensional non-oxide silicon-based ceramics will be a major challenge. Particularly, one-dimensional silicon carbide nanostructures were achieved and can be synthesized by optimized classical manufacturing processes of silicon carbide. The nanostructures are single-crystals. Aspect ratio and arrangement of silicon carbide nanostructures cannot be controlled with experimental conditions easily.

The objective of present study extends the range of one-dimensional non-oxide silicon-based ceramics with respect to morphology and chemical composition in the Si/C/N-system. The development of a novel suitable template-technique allows for the first time the nanostructuring of polymer-derived ceramics by polymer infiltration and pyrolysis of silicon-based polymers with sacrificial nanoporous materials with cylindrical pores. Thermal induced pyrolysis of ceramic precursors and dissolving of template lead to freestanding nanostructures with tailored morphology and chemical composition.

Preliminary experiments are carried out by liquid infiltration of polyureasilazanes using commercially available anodic aluminum oxide membranes as a template. The results confirm a high interaction of aluminum oxide with polymer-derived ceramics and explain the low scientific activities on this research topic. The development of a novel non-oxidic and high temperature-stable sacrificial template is investigated. The nitridation of anodic aluminum oxide membranes by reactive gas synthesis according to the shape memory synthesis was as major challenge of this work.

Systematic investigations of infiltration of polymer-derived ceramics are carried out with aluminum nitride membranes. The novel template-technique made possible the liquid infiltration of low-viscosity and high-viscosity silicon-based polymers. In particular, the *in situ* sol-gel infiltration of silicon carbodiimid compounds provides new synthesis methods. The ceramic yield decides on the formation of ceramic nanotubes and ceramic Nanorods. 2D-arranged nanostructures are received direct after dissolving of the template.

The one-dimensional polymer-derived SiCN-ceramics are amorphous and exhibit the same chemical composition as the corresponding SiCN-bulk-ceramics. Quantum size effects occur after treatment at elevated temperature. The polymer-derived SiCN-nanostructures crystallize at 1400 °C. For the first time the formation polycrystalline silicon nitride is observed by low-nitrogen polymer-derived SiCN-ceramics. The crystallization of SiCN-nanostructures leads to one-dimensional Si₃N₄/SiC/C-composites. In comparison to the SiCN-bulk-ceramics interact SiCN-nanostructures with nitrogen at 1400 °C. The nitrogen content of SiCN-nanostructures can be enhanced by annealing under nitrogen. Preliminary studies for patterning of 2D-nanostructures arrays by photolithography are presented.



Synthese und funktionelle Materialeigenschaften 2D-angeordneter SiC- und SiCN-Nanostrukturen

Die Herstellung quasi-eindimensionaler nichtoxidischer Siliciumkeramiken stellt eine große Herausforderung dar und konnte lediglich für Siliciumcarbid realisiert werden. Quasi-eindimensionale Siliciumcarbid-Nanostrukturen werden durch optimierte klassische Syntheseverfahren des Siliciumcarbids hergestellt, sind einkristallin und ihre Aspektverhältnisse sowie Orientierung lassen sich während der Synthese nur schwer kontrollieren.

Die vorliegende Arbeit erweitert das Spektrum der nichtoxidischen quasi-eindimensionalen Siliciumkeramiken bezüglich der Geometrie und der chemischen Zusammensetzung im Si/C/N-System. Die Entwicklung eines geeigneten Templat-Verfahrens ermöglicht zum ersten Mal die Nanostrukturierung der polymerabgeleiteten Keramiken durch ihre Infiltration in nanoporöse Template mit zylindrischen Poren. Die thermisch induzierte Keramisierung des Infiltrats mit anschließender Templat-Entfernung führt zur Herstellung keramischen Nanostrukturen mit maßgeschneiderter Geometrie und chemischer Zusammensetzung.

Voruntersuchungen basierend auf kommerziell erhältliche Aluminiumoxid-Membranen beweisen eine erhöhte chemische Wechselwirkung zwischen Aluminiumoxid und Siliciumpolymeren. Diese Erkenntnis erklärt die begrenzten wissenschaftlichen Untersuchungen auf diesem Gebiet und lenkt das Ziel der Arbeit zur Entwicklung eines neuartigen nichtoxidischen und hochtemperaturstabilen Templats. Diese Herausforderung konnte durch erstmalige Umwandlung der Aluminiumoxid- in Aluminiumnitrid-Membranen über Reaktivgassynthese unter Erhaltung der Porenstruktur gemeistert werden.

Systematische Infiltrationsuntersuchungen werden mit chemisch inerten Aluminiumnitrid-Membranen durchgeführt. Das entwickelte Templat-Verfahren erlaubt die Flüssiginfiltration niedrigviskoser und die Vakuuminfiltration hochviskoser Siliciumpolymere sowie die *in situ* Sol-Gel-Infiltration des nichtoxidischen siliciumcarbodiimid-basierten Sol-Gel-Systems. Die keramische Ausbeute des präkeramischen Vorläufers entscheidet über die Entstehung von hohlen Nanoröhren bzw. massiven Nanostäben. Die 2D-Anordnung der Nanostrukturen bleibt nach der Entfernung des Templats erhalten.

Die quasi-eindimensionalen polymerabgeleiteten SiCN-Nanostrukturen sind röntgenamorph und weisen nach der Keramisierung eine identische chemische Zusammensetzung wie die entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken auf. Die Struktur/Eigenschaftsbeziehungen in diesem System kommen erst nach Behandlung der Nanostrukturen bei hohen Temperaturen zum Vorschein. Die Kristallisation der Nanostrukturen tritt unter Ausscheidung des kristallinen Siliciumnitrids ab 1400 °C ein. Zum ersten Mal werden polykristalline und kompositartige Si₃N₄/SiC/C-Nanostrukturen hergestellt. Zusätzlich zeigen die nanostrukturierten SiCN-Keramiken anders als die entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1400°C eine höhere Reaktivität gegenüber Stickstoff, wobei eine Stickstoff-Anreicherung festgestellt wird. Ansätze für eine photolithographie-basierte Prozessierung und Anwendung der hergestellten 2D-angeordneten Nanostrukturen in mikroelektromechanische Systeme werden vorgestellt.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Wissenschaft.....	5
2.1	Nichtoxidische Keramiken.....	5
2.2	Siliciumkeramiken.....	6
2.2.1	Siliciumcarbid.....	6
2.2.2	Siliciumnitrid.....	8
2.2.3	Poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleitete Keramiken.....	11
2.2.3.1	Organische Carbodiimide.....	11
2.2.3.2	Siliciumcarbodiimide.....	13
2.2.3.3	N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid.....	14
2.2.3.4	Poly(diorganosilylcarbodiimide).....	17
2.2.3.5	Poly(methylsilsesquicarbodiimid).....	20
2.2.3.6	Siliciumdicarbodiimid.....	22
2.2.3.7	Sol-Gel-Systeme.....	25
2.2.3.8	Thermisch induzierte Keramisierung.....	32
2.2.3.9	Kristallisation der Poly(organosilylcarbodiimide).....	37
2.2.4	Polymerabgeleitete Keramiken.....	40
2.2.4.1	Organosiliciumpolymere.....	40
2.2.4.2	Verarbeitung der Organosiliciumpolymere.....	42
2.2.4.3	Eigenschaften polymerabgeleiteter Keramiken.....	43
2.2.4.4	Vernetzungsreaktionen.....	45
2.2.4.5	Keramisierung unter Inertgas.....	49
2.2.4.6	Keramisierung unter Reaktivgas.....	52
2.2.4.7	Kristallisation polymerabgeleiteter Keramiken.....	53
2.3	Synthese-Strategien zur Herstellung nanostrukturierter Siliciumkeramiken.....	55
2.3.1	Nanomaterialien – Grundlegende Betrachtung.....	55
2.3.2	Siliciumcarbid-Nanostrukturen.....	56

2.3.2.1	Carbothermische Reaktion	56
2.3.2.2	Chemische Gasphasenabscheidung.....	59
2.3.2.3	Katalysator-gestützte Herstellung in kondensierter Phase.....	62
2.3.2.4	Templat-gestützte Synthese.....	64
2.3.3	Siliciumnitrid-Nanostrukturen	70
2.3.3.1	Carbothermische Reaktion	70
2.3.3.2	Katalysator-gestützte Herstellung in kondensierter Phase.....	71
2.3.4	Siliciumcarbonitrid-Nanostrukturen	73
2.3.5	Siliciumdioxid-Nanostrukturen.....	74
2.4	Template mit geordneter Porenstruktur.....	77
2.4.1	Poröses Aluminiumoxid	77
2.4.2	Freistehende Aluminiumoxid-Membranen.....	79
2.4.3	Thermisches Verhalten	82
2.4.4	Nichtoxidische Template – Aluminiumnitrid.....	84
3	Aufgabenstellung.....	89
4	Ergebnisse und Diskussion	91
4.1	Herstellung und Charakterisierung der Materialien	91
4.1.1	Poly(diorganosilylcarbodiimide)	91
4.1.1.1	Herstellung.....	91
4.1.1.2	Spektroskopische Charakterisierung der Poly(diorganosilylcarbodiimide)	94
4.1.1.3	Hydrolyseverhalten.....	101
4.1.1.4	Thermisch induzierte Zersetzung – Keramisierung.....	105
4.1.1.5	Charakterisierung der Keramiken.....	114
4.1.1.6	Auslagerungsuntersuchungen – Kristallisationsverhalten.....	118
4.1.2	Siliciumcarbodiimid-Gele	120
4.1.2.1	Herstellung.....	120
4.1.2.2	Alterung der Siliciumcarbodiimid-Gele	122
4.1.2.3	Spektroskopische Charakterisierung	123
4.1.2.4	Hydrolyseverhalten.....	124
4.1.2.5	Thermisch induzierte Zersetzung – Keramisierung.....	127

4.1.2.6	Thermische Stabilität der Carbodiimid-Gruppe	131
4.1.2.7	Charakterisierung der Keramiken	135
4.1.2.8	Auslagerungsuntersuchungen – Kristallisationsverhalten	139
4.1.3	Kommerzielle Polysilazane und Polycarbosilane.....	140
4.1.3.1	Charakterisierung – Strukturaufklärung	140
4.1.3.2	Hydrolysebeständigkeit.....	145
4.1.3.3	Thermisch induzierte Zersetzung – Keramisierung.....	146
4.1.3.4	Charakterisierung der Keramiken	153
4.1.3.5	Auslagerungsuntersuchungen – Kristallisationsverhalten	154
4.1.4	Poröses Aluminiumoxid	157
4.1.4.1	Charakterisierung der Morphologie.....	157
4.1.4.2	Thermisches Verhalten.....	160
4.1.4.3	Kristallisationsverhalten – Thermische Morphologiestabilität	164
4.1.4.4	Ätzverhalten	167
4.1.5	Kritische Betrachtung.....	168
4.2	Voruntersuchungen zur Infiltration an Aluminiumoxid-Membranen.....	170
4.2.1	Untersuchtes System	170
4.2.2	Infiltration und Keramisierung.....	171
4.2.3	Templat-Entfernung	174
4.2.4	Morphologie der Nanostrukturen.....	176
4.2.5	Charakterisierung der Nanostrukturen.....	178
4.2.6	Zusammenfassung - Diskussion.....	182
4.3	Aluminiumnitrid-Template / Membranen	185
4.3.1	Untersuchtes System	185
4.3.2	Nitridierungsexperimente.....	186
4.3.3	Charakterisierung der Aluminiumnitrid-Membranen.....	190
4.3.3.1	Morphologie.....	190
4.3.3.2	Chemische Zusammensetzung.....	193
4.3.3.3	Strukturaufklärung – Kristallinität.....	195
4.3.4	Thermische Stabilität.....	198
4.3.5	Ätzverhalten	199

4.3.6	Nitridierungsmechanismus	199
4.4	Templat-gestützte Herstellung polymerabgeleiteter keramischer Nanostrukturen.....	202
4.4.1	Poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleitete keramische Nanostrukturen	202
4.4.1.1	Infiltrationsbedingungen – Keramisierung	202
4.4.1.2	Morphologie der keramischen Nanostrukturen	203
4.4.1.3	Auslagerungsuntersuchungen.....	212
4.4.1.4	Kristallisationsverhalten der keramischen Nanostrukturen.....	213
4.4.2	Siliciumcarbodiimid-gel-abgeleitete keramische Nanostrukturen.....	216
4.4.2.1	Infiltrationsbedingungen – Keramisierung	216
4.4.2.2	Morphologie der keramischen Nanostrukturen	216
4.4.2.3	Auslagerungsuntersuchungen.....	219
4.4.2.4	Kristallisationsverhalten der keramischen Nanostrukturen.....	220
4.4.3	Polysilazan-/polycarbosilan-abgeleitete keramische Nanostrukturen.....	223
4.4.3.1	Infiltrationsbedingungen – Keramisierung	223
4.4.3.2	Morphologie der keramischen Nanostrukturen	224
4.4.3.3	Auslagerungsuntersuchungen.....	227
4.4.3.4	Kristallisationsverhalten der keramischen Nanostrukturen.....	229
4.4.4	Chemische Zusammensetzung	231
4.4.5	Untersuchungen zum Anwendungspotenzial 2D-angeordneter keramischer Nanostrukturen...	234
5	Ausblick.....	239
6	Zusammenfassung	241
7	Experimentelle Durchführung.....	255
7.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen.....	255
7.2	Charakterisierungsmethoden.....	257
7.3	Herstellung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids	260
7.4	Herstellung der Poly(diorganosilylcarbodiimide)	260
7.4.1	Herstellung des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids)	260
7.4.2	Herstellung des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids)	261
7.4.3	Herstellung des Poly(diphenylsilylcarbodiimids).....	262
7.5	Herstellung der Siliciumcarbodiimid-Gele	263

7.5.1	Herstellung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels	263
7.5.2	Herstellung des Siliciumdicarbodiimid-Gels.....	264
7.6	<i>In situ</i> Sol-Gel-Infiltrationen.....	264
7.6.1	Infiltration des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels	264
7.6.2	Infiltration des Siliciumdicarbodiimid-Gels.....	265
8	Anhang.....	267
8.1	Charakterisierung kommerzieller Siliciumpolymere	267
8.2	TGA-MS-Auswertung	271
8.3	Temperaturprogrammierte Pyrolysen.....	275
8.4	XPS-Untersuchungen	276
8.5	Richardson-Ellingham Diagramm	277
8.6	Auflistung der Geräte.....	278
8.7	Dissoziationsenergien	281
8.8	Abkürzungen und Symbole.....	281
9	Literatur.....	287



1 Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Festkörper werden durch ihre chemische Zusammensetzung, die Größe der Kristallite im Gefüge und die Energie der Oberflächenatome festgelegt. Die physikochemischen Eigenschaften makroskopischer Festkörper mit quasi-unendlicher Ausdehnung ändern sich, bzw. treten erst dann auf, wenn sie in Form von Partikeln Größen zwischen 1 und 100 nm erreichen.^[1] Diese Abhängigkeit der Eigenschaften von der Partikelgröße wird auf das hohe Oberfläche/Volumen-Atomverhältnis der nanodimensionierten Materie zurückgeführt und hat ihren Ursprung in der Ausbildung der Energiebänder und Bandlücken einer endlichen Anzahl an Atomen.^[2]

Ein Beispiel für die sogenannte Struktur/Eigenschaftsbeziehung stellen die Edelmetalle Gold und Silber dar, die aufgrund des edlen Charakters kaum chemische Reaktionen eingehen.^[3] Dennoch wurden sie in Form nanodimensionierter Metallpartikel bereits in der Antike gezielt zur Färbung von Gläsern^[3] verwendet und heute wird die katalytische Aktivität von immobilisierten Atomclustern in verschiedenen Reaktionssystemen untersucht.^[4,5]

Isolierte und agglomerierte nanodimensionierte Festkörper sind nicht nur Produkt der technischen Entwicklung, sondern sie sind in der Natur weit verbreitet und kommen in Form von Dispersionen vor, die in Abhängigkeit von dem Dispersionsmedium in Aerosole und kolloidale Lösungen unterteilt werden. Die gezielte Synthese und der technische Einsatz von Nanopartikeln wurde im 20. Jahrhundert intensiv untersucht und sie stellten einen wichtigen Bestandteil in vielfältigen großtechnischen Zwischen- und Endprodukten dar, lange bevor der Begriff *Nano* Eingang in die Terminologie der Wissenschaft zur Klassifizierung kleinster Partikel als sogenannte Nanomaterialien gefunden hat. Wichtige Anwendungsbeispiele sind die Verwendung katalytisch aktiver Nanopartikel, die in ca. 90% der technisch durchgeführten organischen Synthesen eingesetzt werden,^[6] der Einbau von Rußpartikeln (*Carbon Black*) in gummi- und kunststoffbasierten Werkstoffen und der Einsatz von chromophoren Pigmenten in Farben und Lacken.

Die technologische Bedeutung nanodimensionierter Materialien wurde zum ersten Mal von *Richard Feynman* im Jahr 1959 mit den Worten „*Da ist noch jede Menge Platz nach unten*“ formuliert, der das wissenschaftliche und technische Potenzial von Bauteilen in atomarer oder molekularer Dimension erkannte.^[7] Den entscheidenden Impuls für die systematische und wissenschaftliche Untersuchung nanostrukturierter Festkörper erfuhre die Materialwissenschaft zu Beginn der 1980er Jahre durch *Herbert Gleiter*, der die Grenzflächen von Kristalliten theoretisch und experimentell betrachtete.^[8] Gestützt durch

die rasante Entwicklung hochauflösender Untersuchungsmethoden und die Technologien für die Herstellung und die Manipulation nanodimensionierter Festkörper^[9] konnte für viele Stoffklassen eine Struktur/Eigenschaftsbeziehung identifiziert werden.^[10]

Die Entwicklung zukunftsorientierter Schlüsseltechnologien, die auf nanodimensionierte Funktionsmaterialien setzen, basiert auf der Erforschung nanokristalliner Materialien und den sogenannten quasi-eindimensionalen Nanoröhren und Nanodrähten. Diese Strukturarten zählen zu den drei Hauptkategorien der Nanostrukturen,^[11] die sich durch ihre Prozessierung in zwei- bzw. dreidimensionale Bauteile technisch nutzen und in kommerziell erhältliche Hochleistungsprodukte einsetzen lassen. Die Anwendung der Nanomaterialien scheint unerschöpflich zu sein und ist beispielsweise bei der Gassensorik, Feldemission, Datenspeicherung, Informations- und Kommunikationstechnik unverzichtbar.^[12, 13] Hierbei spielen elektrische, magnetische, elektrochemische und photoelektrische Eigenschaften eine entscheidende Rolle und können über die Nanoskalierbarkeit in einem weiten Spektrum angepasst werden.^[14, 15, 16]

Das wissenschaftliche Interesse an quasi-eindimensionalen Nanostrukturen wuchs durch die Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren durch *Iijima* im Jahr 1991, die aus zylindrischen in sich geschlossenen Graphen-Schichten bestehen.^[17] Diese Kohlenstoff-Nanoröhren weisen einen Durchmesser von wenigen Nanometern bei einer Länge im Mikrometerbereich auf und besitzen außergewöhnliche elektrische^[18] und mechanische^[19] Eigenschaften. Durch gezielte Synthese und Integration der Kohlenstoff-Nanoröhren an Messinstrumenten konnte ein breites Eigenschaftsprofil erkannt werden.^[20] Im Vordergrund steht ihre exzellente Feldemission^[21] und sie sind bereits industriell als kryogene Elektronenemitter in Niedrigenergie-Bildschirme (FEDs) integriert.^[22, 23, 24]

Eine konstante Feldemission eindimensionaler Siliciumcarbid-Strukturen wurde bereits im Jahr 1970 über einen weiten Temperaturbereich bis 1000 °C festgestellt,^[25] die eine vergleichbare Charakteristik zu der der Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist.^[26] Obwohl die nichtoxidischen Siliciumkeramiken, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid, aufgrund ihrer außergewöhnlichen elektrischen Eigenschaften sowie der thermischen, chemischen und mechanischen Stabilität bei der Entwicklung der Halbleitertechnologie mitgewirkt haben und in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) integriert wurden,^[27, 28, 29] hat sich die Herstellung quasi-eindimensionaler Nanostrukturen als schwierig erwiesen. Durch Optimierung der klassischen pulvermetallurgischen Verfahren^[224, 279] und besonders durch die chemische Gasphasenabscheidung^[30] konnten die binären eindimensionalen keramischen Nanostrukturen mit einkristallinem Aufbau und einer breiten Durchmesser- und Längenverteilung hergestellt werden.

Die hier vorgestellte Arbeit verfolgt die maßgeschneiderte Nanostrukturierung nichtoxidischer Siliciumkeramiken nach dem sogenannten Templat-Verfahren. Erst durch dieses Verfahren wurde die eindimensionale Nanostrukturierung von Metallen,^[31,32] organischen Polymeren,^[33,34] und anorganischen Verbindungen^[35,36] möglich und wird auf die nichtoxidischen Siliciumkeramiken übertragen. Basierend auf der Infiltration von präkeramischen Siliciumpolymeren und der *in situ* Sol-Gel-Infiltration von Siliciumcarbodiimid-Verbindungen in nanoporöse Template werden durch thermisch induzierte Keramisierung Nanostrukturen mit variabler chemischer Zusammensetzung im Si/C/N-System und homogener Verteilung der Elemente auf atomarer Ebene hergestellt.

Nach einer umfassenden Betrachtung der bekannten Methoden für die Nanostrukturierung der Keramiken im Si/C/N-System werden die hier eingesetzten präkeramischen Verbindungen und Template charakterisiert. Mit Hilfe eines Referenzsystems wird die Eignung des herkömmlichen Templat-Verfahrens für die Herstellung sauerstoffarmer SiCN-Nanostrukturen geprüft sowie die Infiltrations- und Keramisierungsbedingungen angepasst. Schließlich werden alternative hochtemperaturstabile Template entwickelt und zur Herstellung polymerabgeleiteter SiC(N)-Nanostrukturen eingesetzt. Durch Vergleich der Eigenschaften polymerabgeleiteter SiC(N)-Bulk-Keramiken mit denen entsprechender Nanostrukturen werden Struktur/Eigenschaftsbeziehungen im Si/C/N-System ermittelt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen erstmalig röntgenamorphe SiC(N)-Nanostrukturen mit monodispersem Aspektverhältnis (Höhe/Durchmesser-Verhältnis) hergestellt werden und ein präparativer Weg zur Steuerung der Morphologie, Nanoröhren versus Nanodrähte, erarbeitet werden. Zusätzlich zur Herstellung neuartiger Nanostrukturen wird mit Hilfe des Templat-Verfahrens geprüft, ob eine zweidimensionale Anordnung der Nanostrukturen mit hoher Flächendichte realisierbar ist, um neue Möglichkeiten für die Entwicklung neuer Anwendungskonzepte und die Erschließung innovativer zukunftsorientierter Technologien aufzuzeigen.



2 Stand der Wissenschaft

2.1 Nichtoxidische Keramiken

Nichtoxidische keramische Werkstoffe repräsentieren eine Stoffklasse mit einer großen Anzahl von Verbindungen. Die wichtigsten Vertreter dieser Stoffklasse werden aufgrund ihrer hohen Härte als Hartstoffe bezeichnet. Sie zeichnen sich durch ihre chemische Beständigkeit und Hochtemperaturfestigkeit mit Schmelz- bzw. Zersetzungstemperaturen von über 2000 °C aus. In Abhängigkeit von ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Zusammensetzung werden sie in metallische und nichtmetallische Hartstoffe unterteilt.^[37, 38]

Zu den metallischen Hartstoffen gehören die Carbide, Nitride, Boride und Silicide der Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe des Periodensystems. Sie weisen viele Ähnlichkeiten mit den Metallen auf. Sie zeichnen sich durch metallische elektrische Leitfähigkeit sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus und besitzen einen typischen metallischen Glanz. In der Technik werden an die metallischen Hartstoffe hohe Anforderungen gestellt. Besonders ternäre Verbindungen finden aufgrund ihrer Härte und ihren exzellenten tribologischen Eigenschaften als Schneidwerkzeuge in der Metallverarbeitung, verschleißfeste und oxidationsbeständige Beschichtungen in Verbrennungsmotoren oder als Heizelemente in Hochtemperaturöfen breite technische Anwendung.^[39, 40]

Die Gruppe der nichtmetallischen Hartstoffe umfasst Diamant, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Borcarbid und Bornitrid. Diese Gruppe wurde in den letzten Jahren durch Kompositmaterialien^[41] und röntgenamorphe Keramiken, sogenannte Gläser, erweitert.^[42] Zu den Hauptbestandteilen dieser Gläser gehören die Elemente Silicium, Bor, Kohlenstoff, Stickstoff sowie Sauerstoff und sie können in einem weiten Elementverhältnis zusammengesetzt sein.^[43, 44, 45] Im Gegensatz zu den metallischen Hartstoffen sind die nichtmetallischen Hartstoffe durch den Halbmetallcharakter des Siliciums und des Bors geprägt, die durch starke, kovalent gebundene Atomgerüste gekennzeichnet sind. Die ausgeprägten kovalenten Bindungen verleihen diesen Stoffen verbesserte mechanische Eigenschaften und einen halb- bzw. nichtleitenden Charakter.^[46, 47]

Sauerstofffreie Siliciumkeramiken wie Siliciumcarbid (SiC) und Siliciumnitrid (Si₃N₄) stellen die wichtigsten keramischen Werkstoffe dar und werden weltweit im Megatonnenmaßstab hergestellt.^[41, 124] Aufgrund der ausgezeichneten Härte, Festigkeit, Temperatur-, Korrosions-, Oxidationsbeständigkeit, hohen Wärmeleitfähigkeit, niedrigen Dichte und des niedrigen Ausdehnungskoeffizienten in Kombination mit ihren besonderen elektrischen Eigenschaften haben diese Keramiken breite technische Anwendung

gefunden. Als geformte Hochleistungswerkstoffe werden sie großtechnisch hergestellt und finden ihren Einsatz in der Automobilindustrie, dem chemischen Apparatebau, Maschinenbau und überall dort, wo metallische Werkstoffe aufgrund extremer Bedingungen sowie starker Beanspruchung versagen.^[48]

Die Miniaturisierung bis hin zu nanoskaligen Strukturen brachte weitere besondere Eigenschaften des Siliciumcarbids und Siliciumnitrids zum Vorschein, deren Ursprung ausschließlich mit der Morphologie und der Größe dieser Strukturen zusammenhängt. Technisch interessante Beispiele sind die Feldemission,^[25] die Photolumineszenz,^[49] der Piezoeffekt^[50] sowie die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften^[51] länglicher Nanostrukturen, die auf den *quantum-size* Effekt^[52] zurückzuführen sind und wichtige Schlüsseltechnologien für die Entwicklung innovativer Hochleistungsprodukte der Zukunft darstellen. Das wachsende Interesse der Nanotechnologie und Halbleiterindustrie an diesen neuartigen Funktionsmaterialien löste eine ausgedehnte theoretische und experimentelle Untersuchung dieser Verbindungen aus. Die Forschungsaktivitäten erstrecken sich von der Grundlagenforschung über die Herstellungsmethoden und die Untersuchung der Funktionseigenschaften bis hin zur Entwicklung einsatzfähiger Bauelemente wie MEMS und NEMS.^[28, 29]

Die folgenden Abschnitte beschreiben die wichtigsten Merkmale der binären und ternären Siliciumkeramiken im Si/C/N-System, die Forschungsgegenstand dieser Arbeit sind. Es handelt sich dabei um poly(organosilylcarbodiimid)- sowie organosiliciumpolymer-abgeleitetes Siliciumcarbid, Siliciumnitrid und Siliciumcarbonitrid.

2.2 Siliciumkeramiken

2.2.1 Siliciumcarbid

Siliciumcarbid kristallisiert in der hexagonalen und kubischen Diamant-Struktur, wobei jedes zweite Kohlenstoffatom durch ein Siliciumatom ersetzt wird. Die hexagonale Modifikation (α -SiC) liegt in der Wurtzit-Struktur und die kubische Modifikation (β -SiC) in der Zinkblende-Struktur vor.^[53, 54] Die Atome haben die Koordinationszahl vier, bilden aufgrund der sp^3 -Hybridisierung SiC_4 - bzw. Si_4C -Tetraeder, welche in allen kristallographischen Richtungen über Ecken miteinander verknüpft sind.^[54] Aus den Atomabständen lässt sich für Siliciumcarbid ein kovalenter Bindungsanteil von 88% berechnen.^[41] β -SiC stellt die Tieftemperaturmodifikation dar und wandelt sich bei 2100 °C irreversibel zum α -SiC um.^[54] Die Kristallstrukturen mit eingezeichneter Elementarzelle des α -SiC und β -SiC sind in Abbildung 2-1 dargestellt.

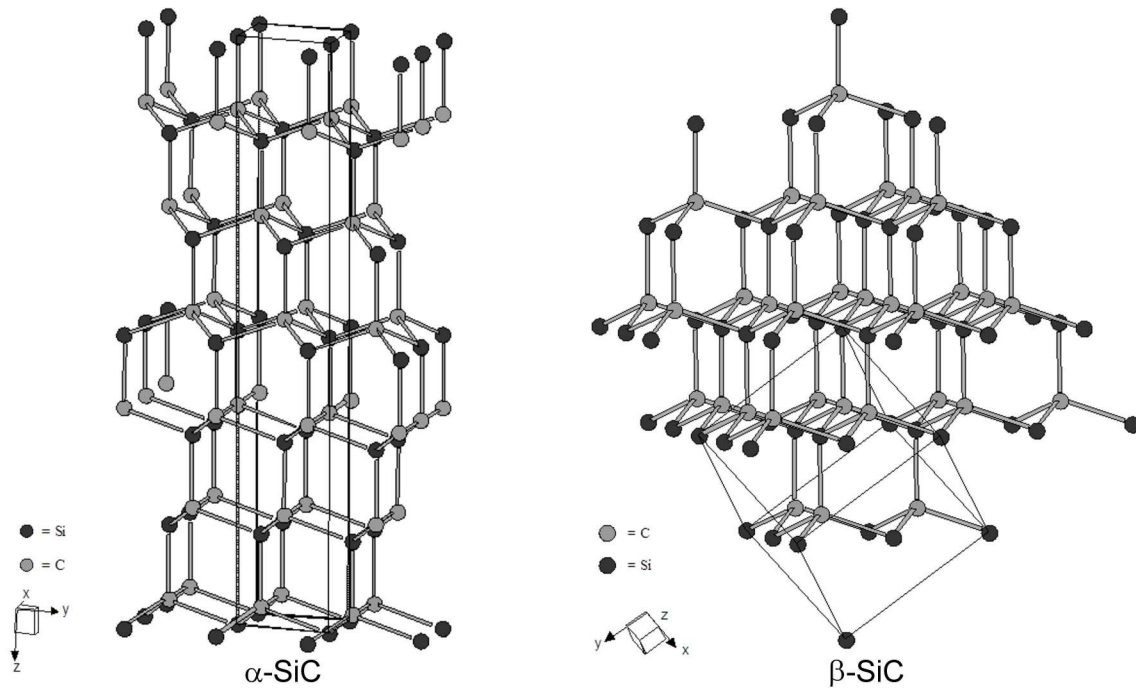


Abbildung 2-1: Kristallstruktur der hexagonalen α -SiC-Modifikation und der kubischen β -SiC-Modifikation.^[10]

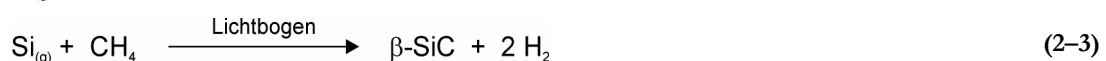
Eine Besonderheit der Siliciumcarbid-Struktur liegt in ihrer Polytypie. Die Anzahl der bekannten Polytypen wird auf ca. 180 geschätzt und ist die Folge der möglichen Stapelfolgen der Tetraederschichten im Siliciumcarbid-Gitter.^[54] Sie liegen oft als Gemische nebeneinander vor und werden mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden unterschieden und quantifiziert.^[55] Die Bezeichnung der einzelnen Polytypen basiert auf der *Ramsdell*-Notation,^[56] wobei durch eine Zahl die Anzahl der Tetraederschichten in der Elementarzelle entlang der *c*-Achse angegeben und mit Buchstaben das jeweilige Kristallsystem (*Cubic*, *Hexagonal* und *Rhombohedral*) symbolisiert wird. Folgende Siliciumcarbid-Polytypen sowie ihre entsprechenden Raumgruppen sind für die Technik wichtig und werden bevorzugt gebildet: 3C-SiC ($F\bar{4}3m$, β -SiC), 2H-SiC ($P6_3mc$, α -SiC), 4H-SiC ($C6mc$), 6H-SiC ($C6mc$) und 15R-SiC ($R3m$).^[54, 55]

Die technische Bedeutung des Siliciumcarbids wurde bereits am Ende des 19. Jahrhunderts erkannt. Neben der Synthese aus den Elementen nach *Cowles*^[57] im Jahr 1885 konnte *Acheson*^[58] 1892 Siliciumcarbid aus Quarzsand und Kohle herstellen. Diese Methode wurde zum großtechnischen Syntheseverfahren entwickelt und stellt bis heute unter den Namen *Acheson*-Verfahren den wichtigsten Prozess für die Herstellung des Siliciumcarbids im Megatonnenmaßstab dar.^[41] Weitere Verfahren zur Erzeugung von hochreinem Siliciumcarbid basieren auf der Umsetzung der Elemente, der Zersetzung organischer Chlorsilane oder Chlorsilan/Kohlenwasserstoff-Gemische in der Gasphase.^[59]

Dem *Acheson*-Verfahren liegt die carbothermische Reaktion des Quarzsandes zu Grunde.^[58] Zum Schüttgut bestehend aus Quarzsand und Kohlenstoff, in Form von Graphit oder Petrolkoks, werden Chloride, Fluoride sowie Borate hinzugefügt, die mit Verunreinigungen der Edukte flüchtige Verbindungen bilden und so zur Reinigung des Siliciumcarbids beitragen. In Abhängigkeit vom Reaktionsvolumen und dem Aufbau der *Acheson*-Öfen wird der Prozess im Temperaturbereich von 1600 bis 2400 °C gefahren. Die carbothermische Reaktion stellt die Summe einer großen Anzahl von Reaktionen in der Gasphase dar.^[60, 61] Am Stofftransport in der Schüttung sind Siliciumoxid und Silicium als gasförmige Zwischenprodukte beteiligt. Das entstehende Kohlenmonoxid befindet sich während der Reaktion im Kreislauf und reduziert das Siliciumdioxid. Das dabei entstehende Kohlendioxid wird, bedingt durch das *Boudouard*-Gleichgewicht, bei den vorherrschenden Reaktionstemperaturen mit überschüssigem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid reduziert. Unter diesen Prozessbedingungen entsteht ausschließlich α -SiC mit einer Reinheit von 99,8% im Zentrum der Reaktionszone.



Das β -SiC ist entweder direkt aus den Elementen zugänglich oder entsteht hauptsächlich bei der thermischen Zersetzung organischer Chlorsilane bzw. Chlorsilan/Kohlenwasserstoff-Gemische in der Gasphase. Beide Methoden eignen sich besonders für die Abscheidung von Schichten, Einkristallzüchtung und Faserherstellung, die in der Halbleiterindustrie eine breite Anwendung finden.^[28, 46] Einige Vertreter der Gasphasenreaktionen sind in folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt.



2.2.2 Siliciumnitrid

Kristallines Siliciumnitrid hat einen kovalenten Bindungsanteil von über 70%^[62] und kommt in den hexagonalen Modifikationen α -Si₃N₄ und β -Si₃N₄ vor.^[63] Beide Strukturen bestehen aus leicht verzerrten SiN₄-Tetraedern, die durch ihre Eckenverknüpfung über Stickstoffatome dreidimensionale Netzwerke ausbilden. Die Stickstoffatome sind trigonal planar von drei Siliciumatomen koordiniert und bilden Si₃N-Einheiten, die drei SiN₄-Tetraeder miteinander verknüpfen. Im Vergleich zu den *sp*³-hybridisierten

Atomen weisen die Modifikationen des Siliciumnitrids niedrigere Si-N-Bindungslängen auf, die auf einen $d\pi-p\pi$ -Bindungscharakter hindeuten.^[64]

Die kristallographischen Modifikationen des Siliciumnitrids unterscheiden sich durch ihre Stapelfolgen. Während im α -Si₃N₄ die Stapelfolge *ABCD* vorliegt und in der trigonalen Raumgruppe $P31c$ kristallisiert, zeigt β -Si₃N₄ die Stapelfolge *ABAB* und kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3$.^[62, 63] Die Elementarzelle des α -Si₃N₄ hat im Vergleich zum β -Si₃N₄ eine in c -Richtung verdoppelte c_0 -Gitterkonstante bei annähernd gleich großer a_0 -Gitterkonstante und enthält eine Si₁₂N₁₆-Einheit, während die Elementarzelle des β -Si₃N₄ aus einer Si₆N₈-Einheit aufgebaut ist. Die charakteristischen Unterschiede beider Strukturen haben ihren Ursprung in der Orientierung der Tetraederschichten um die c -Achse. Im β -Si₃N₄ entstehen Kanäle entlang der c -Achse mit einem Durchmesser von 0,15 nm. Im α -Si₃N₄ bilden sich hingegen große isolierte Käfige aufgrund einer Verdrehung der Tetraederschichten von ca. 70° um die c -Achse.^[62, 65] Die Kristallstruktur mit eingezeichneter Elementarzelle der Modifikationen α -Si₃N₄ sowie β -Si₃N₄ sind in Abbildung 2–2 dargestellt. Bei 1650 °C findet der irreversible Phasenübergang vom α -Si₃N₄ zum β -Si₃N₄ statt.^[62]

Beide Modifikationen des Siliciumnitrids lassen sich zum kubischen Siliciumnitrid (ϵ -Si₃N₄) umwandeln.^[66] Beim ϵ -Si₃N₄ handelt sich um die Hochdruckmodifikation des Siliciumnitrids, die in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ der Spinell-Struktur kristallisiert und bis ca. 450 °C unter normalem Druck in der Luft metastabil erhalten bleibt. Die Kristallstruktur ist aus SiN₄-Tetraedern und SiN₆-Oktaedern im Verhältnis 1:2 aufgebaut. Die Stickstoffatome sind vierfach koordiniert und bilden Si₄N-Tetraeder aus. Das ϵ -Si₃N₄ kann durch die Phasenumwandlung des α -Si₃N₄ bzw. des β -Si₃N₄ bei Drücken zwischen 15 und 30 GPa und Temperaturen bis zu 2500 °C hergestellt werden.^[66] Aus röntgenamorphen Siliciumnitrid sowie Siliciumnitridimid (Si₂N₂(NH)) gelingt die Synthese des ϵ -Si₃N₄ bei 13 GPa und 1800 °C.^[67] Die Kristallstruktur des ϵ -Si₃N₄ mit eingezeichneter Elementarzelle ist in Abbildung 2–2 dargestellt.

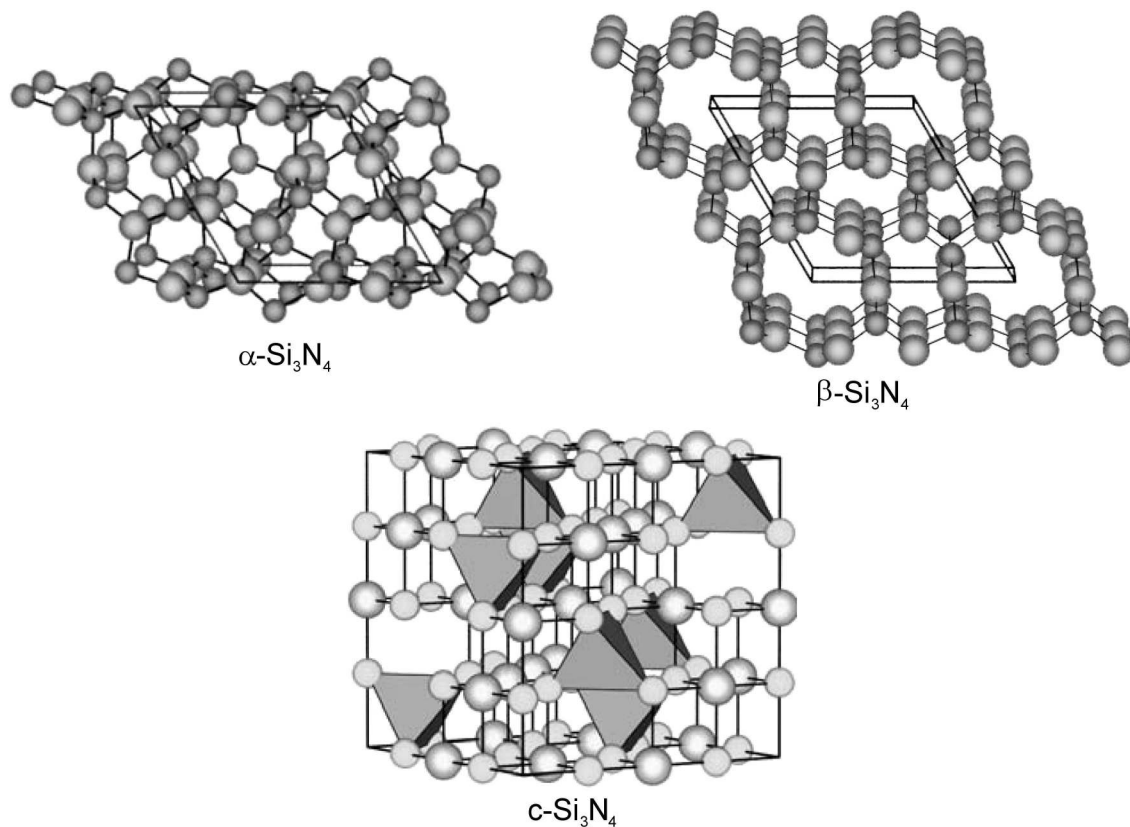
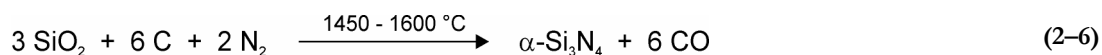


Abbildung 2–2: Kristallstruktur der hexagonalen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ - und $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Modifikation sowie der kubischen $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Hochdruckmodifikation.^[68]

Für technische Anwendungen wird phasenreines Siliciumnitrid-Pulver nach seiner Formgebung zu den einsatzfertigen keramischen Formteilen gesintert. Zu den wichtigsten Verfahren für die Herstellung sinterfähiger Siliciumnitrid-Pulver gehören die Direktnitridierung des elementaren Siliciums, die carbothermische Reaktion des Siliciumdioxids unter Stickstoff- oder Ammoniak-Atmosphäre sowie die Ammonolyse des Tetrachlorsilans bzw. Monosilans.^[65] Diese Verfahren wurden bereits im 19. Jahrhundert entwickelt,^[69, 70] als das Siliciumnitrid für die Ammoniak-Gewinnung durch Hydrolyse noch von großer Bedeutung war,^[70] bis sich das wirtschaftlichere *Haber-Bosch*-Verfahren durchgesetzt hat.^[71]

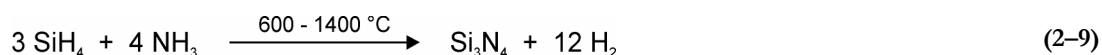
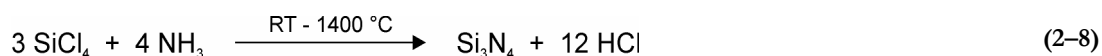
Bei der carbothermischen Reaktion wird ein Siliciumdioxid/Kohle-Gemisch im Stickstoffstrom auf 1500 °C erhitzt. Als preiswerte Edukte werden Quarzsand und Kohle eingesetzt. Die Reinheit des Siliciumnitrids kann durch den Einsatz von sol-gel-abgeleitetem Siliciumdioxid und Pyrolysekohlenstoff oder durch Zersetzung von Polykondensaten aus mehrwertigen Alkoholen und Chlorsilanen auf Kosten der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesteigert werden. Die Entstehung der Nebenprodukte Siliciumcarbid (SiC) und Siliciumoxynitrid ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) wird durch kontinuierliches Austreiben des Kohlenmonoxids aus dem Prozess vermieden. Bei der carbothermischen Reaktion entsteht $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.^[72]



Die Direktnitridierung des Siliciums stellt das wichtigste Verfahren für die Siliciumnitrid-Herstellung dar. Die Reinheit des Produkts wird durch die Qualität des Siliciums festgelegt. Durch den Einsatz von Halbleitersilicium wird hochreines Siliciumnitrid-Pulver erhalten.^[65] Bei der Reaktionsführung im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1400 °C entsteht $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, dessen Bildung durch Eisen in katalytischen Mengen oder durch Wasserstoff im Stickstoffstrom begünstigt wird.^[64]



Die Ammonolyse des Tetrachlorsilans bzw. Monosilans in der Gasphase führt, im Gegensatz zur Direktnitridierung und der carbothermischen Reaktion, über die Siliciumdiimid-Zwischenstufe ($\text{Si}(\text{NH})_2$) zu röntgenamorphem Siliciumnitrid-Pulver, welches thermisch in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ umgewandelt wird. Die Nebenprodukte Chlorwasserstoff bzw. Wasserstoff können leicht abgetrennt werden, erfordern jedoch aufgrund deren korrosiven Eigenschaften und Entflammbarkeit hohe Sicherheitsmaßnahmen.^[41, 65] Durch diese Verfahren wird reines nanoskaliges $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ mit hoher Sinteraktivität hergestellt.



2.2.3 Poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleitete Keramiken

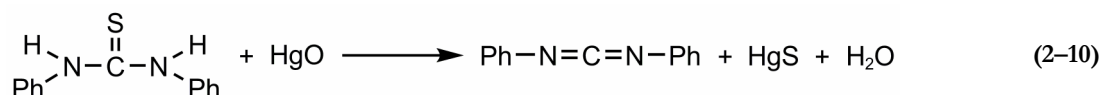
2.2.3.1 Organische Carbodiimide

Die Carbodiimide stellen die stickstoffhaltigen und symmetrisch aufgebauten Vertreter der Heterokumulene dar, die strukturelle Analogien zum Kohlendioxid aufweisen. Das Anion des Carbodiimids, das Cyanamid-Ion ($\text{N}=\text{C}=\text{N}^{2-}$), ist isovalenzelektronisch mit den Molekülen CO_2 und N_2O sowie mit den 16-Valenzelektronen-Ionen wie NO_2^+ , N_3^- und OCN^- . Bezüglich seiner Elektronegativität ist es mit dem Oxid-Ion (O^{2-}) vergleichbar und gehört zur Gruppe der Pseudochalkogenide.^[73, 74] Die organischen Carbodiimide gehen mit Elektronenmangelverbindungen Cycloadditionen, Insertionsreaktionen und durch Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen Additionsreaktionen ein.^[75]

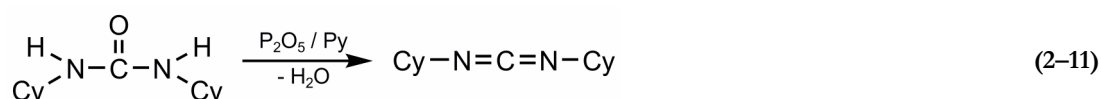
Im Gegensatz zu den monosubstituierten Heterokumulenen, wie den Isothiocyanaten und Isocyanaten, stellen die Carbodiimide disubstituierte Verbindungen dar. Die Substituenten können Alkyl- oder

Arylreste sein. Durch die Wahl geeigneter Synthesewege sind sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Carbodiimid-Verbindungen erhältlich.

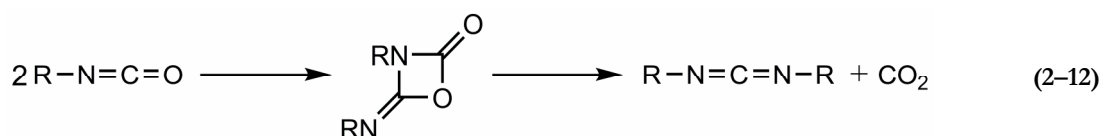
Die erste Synthese einer Carbodiimid-Verbindung gelang *Weitb*^[76] im Jahr 1873. Die Synthese des N,N'-Diphenylcarbodiimids durch Entschwefelung des 1,3-Diphenylthioharnstoffs über Quecksilber(II)-oxid stellt bis heute eine klassische Methode zur Herstellung von Carbodiimiden dar.



Analog führt die Dehydratisierung der Harnstoff-Derivate ebenfalls zu Carbodiimiden. Diese Reaktion wird hauptsächlich mit Triphenylphosphin und Triethylamin oder Triphenylphosphindibromid und Triethylamin durchgeführt.^[77] Technisch interessant ist die Dehydratisierung des 1,3-Dicyclohexylharnstoffs über Phosphorpentoxid in Gegenwart von Pyridin.^[78]



Symmetrisch substituierte Carbodiimide werden aus Isocyanaten synthetisiert. Die Vorteile dieser Synthese liegen in der Vielfalt der erhältlichen Isocyanate und der quantitativen Ausbeute. Die Reaktion verläuft über die bimolekulare Decarboxylierung des unsymmetrischen Isocyanat-Dimers^[79] und wird durch cyclische Phosphorinnoxide katalysiert.^[79, 80]

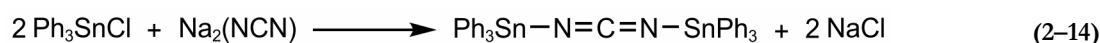
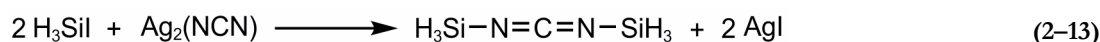


Aufgrund der zahlreichen Substituentenkombinationen und der Reaktivität der Carbodiimid-Gruppe hat diese Stoffklasse eine breite Anwendung in der organischen Synthese gefunden. Eine besondere Rolle spielen die Carbodiimide bei der Synthese von Heterocyclen, da sie aufgrund ihres nucleophilen Charakters Cycloadditionen eingehen.^[81] Das Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) ist die wichtigste Carbodiimid-Verbindung, die als Kupplungsreagenz bei Veresterungsreaktionen^[82] und bei der Peptidsynthese^[83] eingesetzt wird. Die Funktion des Dicyclohexylcarbodiimids erstreckt sich von der Aktivierung der Carbonsäure bis hin zur Entfernung des Wassers durch seine Addition an der

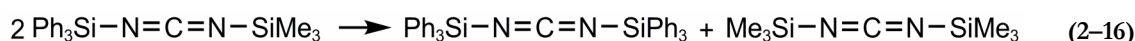
Carbodiimid-Gruppe.^[83] Für die Polypeptidsynthese mit Hilfe des Dicyclohexylcarbodiimids erhielt *Merrifield* 1985 den Nobelpreis.^[84]

2.2.3.2 Siliciumcarbodiimide

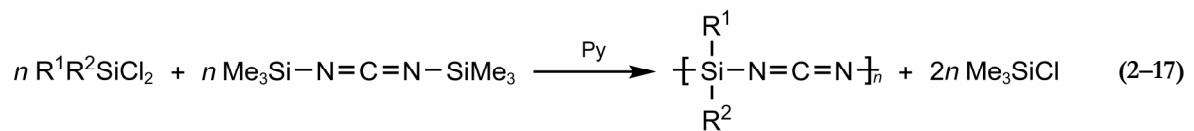
Anders als bei den organischen Carbodiimiden hat die Carbodiimid-Gruppe in der anorganischen und der metallorganischen Chemie später Einzug gehalten. Als erstes silylsubstituiertes Carbodiimid wurde das Disilylcarbodiimid im Jahr 1961 durch die Reaktion des Iodsilans mit Silbercyanamid synthetisiert.^[85] Die Umwandlung der Cyanamid- in Carbodiimid-Gruppe konnte durch umfangreiche spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden.^[86, 87] Nach der gleichen Methode konnte 1962 N,N'-Bis(triphenylstannyl)carbodiimid aus Triphenylchlorstannan und Natriumcyanamid synthetisiert werden.^[88]



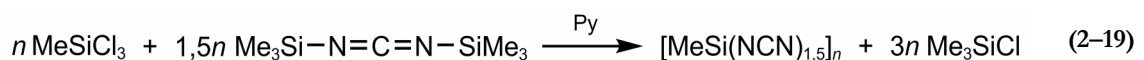
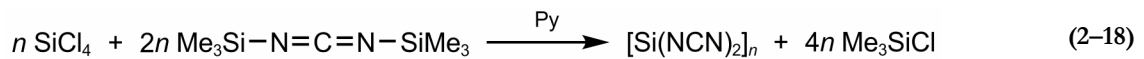
Das Interesse an der Siliciumcarbodiimid-Chemie stieg durch die Synthese des stabilen N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids stark an,^[89, 90, 91] das im Gegensatz zu den Dialkylcarbodiimiden mit weiteren Trialkyl- bzw. Triarylchlorosilanen Substitutionsreaktionen unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan eingeht.^[73] Durch Erhitzen unsymmetrischer Silylcarbodiimide entstehen Gemische symmetrischer Silylcarbodiimide^[73] unter Beibehaltung der Carbodiimid-Gruppe in den Reaktionsprodukten.



Der Substituentenaustausch der Silylcarbodiimide, insbesondere bei Verwendung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids, hat sich als hilfreich bei der Synthese der Poly(organosilylcarbodiimide) erwiesen. Die Reaktion des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids mit Chlorsilanen ist als Carbodiimidolyse bekannt^[92] und führt mit Dichlorsilanen zu linearen Poly(diorganosilylcarbodiimiden)^[93] mit alternierenden (-Si-N=C=N-)Einheiten in der Polymerkette. Die Eigenschaften dieser Polymere können durch die Größe und die Reaktivität der organischen Substituenten am Siliciumatom stark variiert werden. Methylsubstituierte Poly(diorganosilylcarbodiimide) neigen dazu, an feuchter Luft zu hydrolysieren,^[94] während das Poly(diphenylsilylcarbodiimid) hydrolysebeständiger ist^[94] und eine thermische Stabilität bis 400 °C aufweist.^[93, 94]



Die Umsetzung der Trichlororganosilane mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid führt zu vernetzten Poly(organosilsesquicarbodiimiden).^[93] Intensive Untersuchungen der Reaktionen des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimids mit Tetrachlorsilan^[95, 96] und Trichlormethylsilan^[97, 98] deckten mechanistische Ähnlichkeiten mit dem oxidischen Sol-Gel-System auf, so dass die Carbodiimidolyse als ein nichtoxidisches Sol-Gel-System betrachtet wird.^[95, 97] Die thermische Behandlung der vernetzten Poly(organosilsesquicarbodiimide) über deren Zersetzungstemperatur hinaus führt zu röntgenamorphen sauerstofffreien Siliciumkeramiken,^[95, 97] sie können zur Herstellung von polymerabgeleiteten Keramiken (PDCs) im ternären Si/C/N-System genutzt werden und sind Forschungsgegenstand der vorliegenden Arbeit.



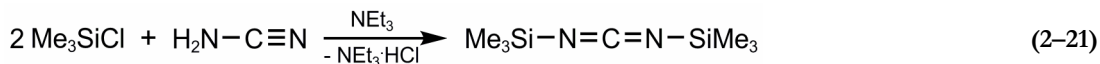
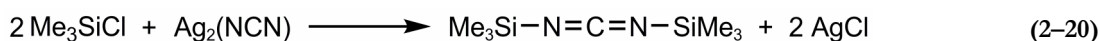
Die Übertragung der Carbodiimidolyse auf weitere elementorganischen Verbindungen ist nur für die Elemente Bor^[99] und Germanium^[100, 101] gelungen. Die Reaktionen des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimids mit Metall- und Alkylmetallchloriden ergeben nur in Ausnahmefällen Produkte mit intakten Carbodiimid-Gruppen; sie neigen zu Kondensationsreaktionen und bilden Dimere. Verbindungen mit schweren Metallatomen gehen mit dem Stickstoff der Carbodiimid-Gruppe Koordinationsverbindungen ein, wobei das Stickstoffatom eine Brücke zwischen zwei Metallatomen bildet und die Carbodiimid-Gruppe eine Cyanamid-Konformation aufweist.^[75, 102]

2.2.3.3 N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid

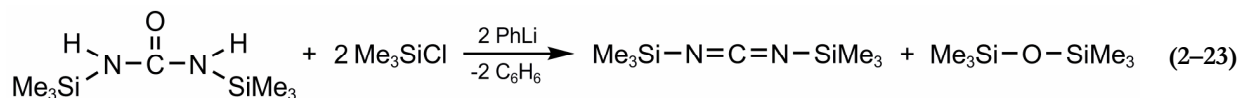
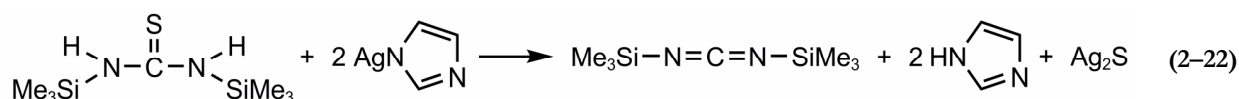
Die Synthese des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids gelang im Jahr 1962 zwei Forschergruppen^[90, 91] unabhängig voneinander. Es wurden viele unterschiedliche Reaktionsmöglichkeiten untersucht, die zum Erfolg führten.

Wie im Fall des Disilylcarbodiimids^[85] führt die Reaktion des Chlortrimethylsilans mit Silbercyanamid bei Raumtemperatur zum N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit einer Ausbeute von 80%.^[90, 91] Eine Variante dieser Reaktion stellt die Umsetzung von Chlortrimethylsilan mit Cyanamid und stöchiometrischen Mengen an Triethylamin dar, die bei Raumtemperatur N,N'-Bis(trimethylsilyl)-

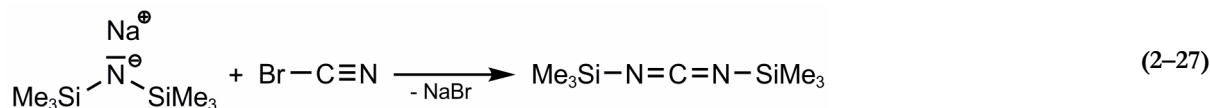
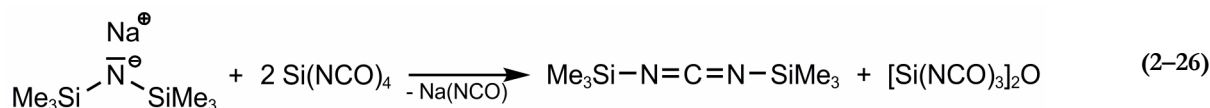
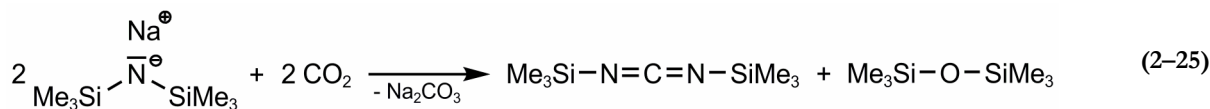
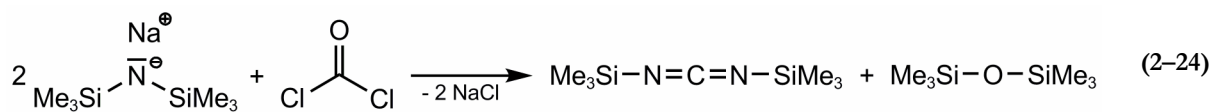
carbodiimid mit einer Ausbeute von 81% ergibt.^[91] Der bei der Reaktion gebildete Chlorwasserstoff fällt als Triethylaminhydrochlorid-Niederschlag aus und wird abfiltriert.



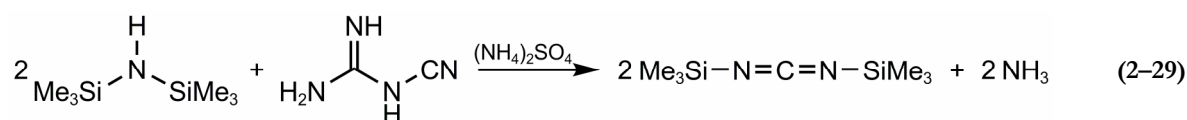
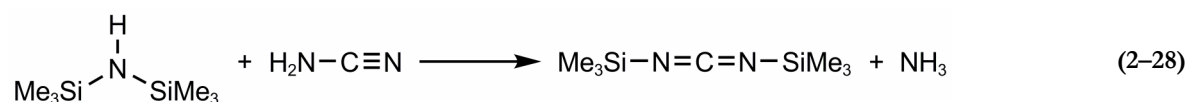
In Anlehnung an die Herstellung der organischen Carbodiimide^[76, 77] entsteht N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid bei der Entschwefelung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)thioharnstoffs durch Silberimidazol^[91] bzw. bei der Dehydratisierung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)harnstoffs durch die Zugabe von Phenyllithium und Chlortrimethylsilan.^[90] Während die Entschwefelungsreaktion eine niedrige Ausbeute von 51% ergibt, liefert die Dehydratisierungsreaktion eine Ausbeute von 80% mit stöchiometrischen Mengen an Lithiumchlorid und Hexamethyldisiloxan als Nebenprodukte.



Die Reaktion des Natrium-bis(trimethylsilyl)amids mit einer Reihe von Verbindungen liefert niedrige Ausbeuten im Bereich von 20 bis 30% mit entsprechend hohen Anteilen an Nebenprodukten. Im Einzelnen handelt es sich dabei um die Reaktion des Natrium-bis(trimethylsilyl)amids mit Phosgen,^[90] Kohlendioxid,^[90] Silicium-N-tetraisocyanat^[90] oder mit Bromcyan.^[91]



Von großer Bedeutung sind Synthesen, die von Hexamethyldisilazan ausgehen. Die Reaktion des Hexamethyldisilazans mit Cyanamid oder Dicyandiamid in Gegenwart katalytischer Mengen an Ammoniumsulfat führt zu N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Ausbeuten von 81 bzw. 72%.^[103] Aufgrund der unbedenklichen Toxizität des Dicyandiamids ist diese Reaktion besonders vorteilhaft und wird darüber hinaus ohne zusätzliche Lösungsmittel durchgeführt. Im Gegensatz zu den oben genannten Synthesen bildet sich bei diesen Reaktionen Ammoniak als einziges gasförmiges Nebenprodukt und entweicht aus dem Reaktionsgemisch. Die Aufarbeitung und Isolierung des Rohprodukts beschränkt sich somit auf die Destillation. Vernachlässigbare Mengen an [Tris(trimethylsilyl)amino]-s-Triazin entstehen durch die ammoniumsulfat-katalysierte Parallelreaktion des Hexamethyldisilazans. Das Triazin findet sich im Destillationssumpf.



N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ist unter Standardbedingungen eine farblose Flüssigkeit, die bei 164 °C siedet^[90] und bei -42 °C in die feste Phase übergeht.^[104] Röntgenbeugungsuntersuchungen zufolge kristallisiert N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid bei -90 °C in einer Hochtemperaturmodifikation der Raumgruppe $P2_1/c$ und wandelt sich bei -142 °C unter Beibehaltung der Raumgruppe in die Tieftemperaturmodifikation um.^[104] Die Berechnung der Atompositionen und Bindungslängen des Moleküls in den Kristallstrukturen deutet auf einen hohen *sp*-Hybridisierungsanteil des Stickstoffs in der Carbodiimid-Gruppe hin und erklärt den, im Vergleich zu den organischen Carbodiimiden, erhöhten (Si-N=C)-Winkel von 142 – 152°. Der (N=C=N)-Winkel beträgt 172,2°.^[104] Die Kristallstruktur des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids ist in Abbildung 2–3 dargestellt.

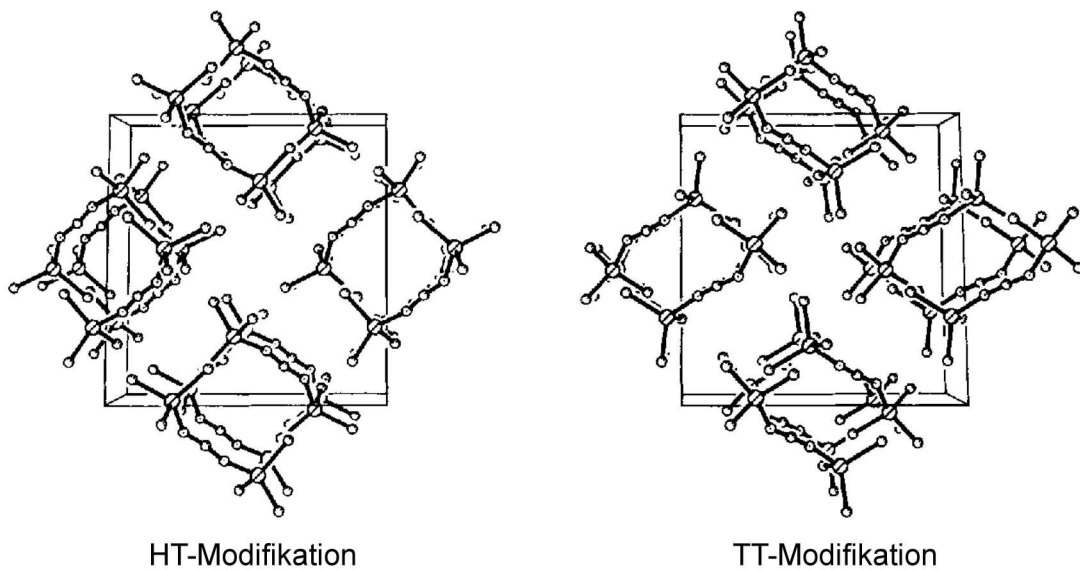


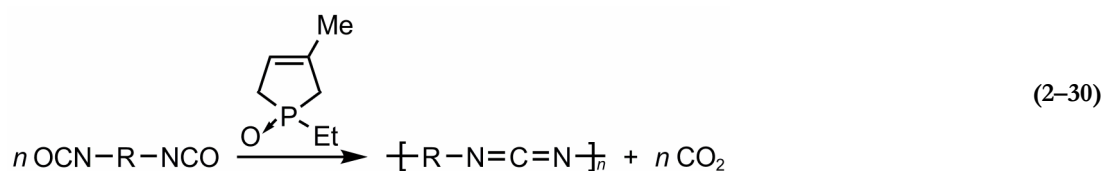
Abbildung 2-3: Projektion der Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation und der Tieftemperaturmodifikation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids entlang der *a*-Achse.^[104]

Anders als bei den organischen Carbodiimiden weist die Carbodiimid-Gruppe im N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ein chemisch inertes Verhalten auf. Abgesehen von der Hydrolyse durch Wasser oder protische Lösungsmittel finden mit Ammoniak, Aminen oder Schwefelwasserstoff keine Additionsreaktionen statt.^[90]

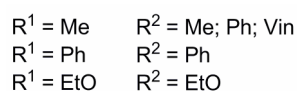
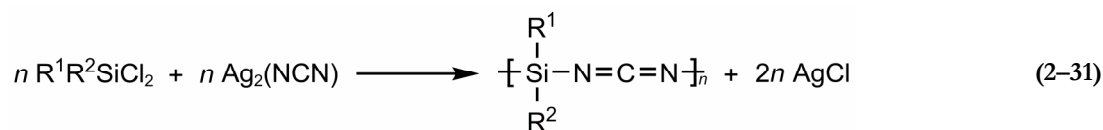
2.2.3.4 Poly(diorganosilylcarbodiimide)

Die Poly(diorganosilylcarbodiimide) lassen sich zeitlich der Periode der Entdeckung und Entwicklung der Siliciumcarbodiimid-Chemie zuordnen. Inspiriert von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Silylcarbodiimide haben Studien zur Synthese von Chlorsilylcarbodiimid-Derivaten zu polymeren Siliciumcarbodiimiden geführt.^[93, 94] Die so synthetisierten Poly(diorganosilylcarbodiimide) stellen die erste Veredelungsstufe der Siliciumcarbodiimide dar und haben aufgrund ihrer Hydrolyseempfindlichkeit^[94, 105] sowie ihrer schwierigen Weiterverarbeitung keine technische Bedeutung erlangt.

Die Synthesemethoden, die zu organischen Polycarbodiimiden durch die Kopplungsreaktion der Diisocyanate unter der Einwirkung von Phospholinoxid-Katalysatoren führen,^[106, 107] lassen sich, wie im Fall der monomeren Siliciumcarbodiimide, nicht auf die Synthese der Poly(diorganosilylcarbodiimide) übertragen.



Für die Durchführung der Polymerisationsreaktionen müssen sowohl die organischen^[106] als auch die siliciumhaltigen^[94] Monomere mindestens zwei reaktionsfähige funktionelle Gruppen enthalten. Der Einsatz von Dichlorsilanen in der klassischen Siliciumcarbodiimid-Synthese^[73] führt grundsätzlich zu linearen Poly(diorganosilylcarbodiimiden), deren physikalische und chemische Eigenschaften durch die organischen Substituenten am Silicium bestimmt werden. Quantitative Umsätze werden durch die Reaktion der Dichlorsilane mit Silbercyanamid erreicht.^[94]



Nach diesem Prinzip lassen sich 1,2-Dichlor-tetraalkyl-disilane und 1,3-Dichlor-tetraalkyl-disiloxane polymerisieren. Durch den Einbau der Disilan- und Disiloxaneinheiten in die Polymerkette wird die Hydrolyseanfälligkeit dieser Polymere verringert, aber nicht vollständig unterbunden.^[105]

Hauptmerkmal solcher Polymere ist der flüssige Zustand mit variabler Viskosität. Die kryoskopische Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades ergibt einen Wert von $n = 7,4 - 9,5$. Die systembedingten Kettenenden aus Si-Cl-Bindungen werden bei spektroskopischen Untersuchungen nicht nachgewiesen, was eine Ringstruktur der Polymerketten vermuten lässt.^[105] Die Ringstruktur konnte beim Poly(dimethylsilylcarbodiimid) durch massenspektrometrische Untersuchungen eindeutig nachgewiesen werden, wobei die gemessenen Molekülmassen exakt ein Vielfaches der Masse der $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N})$ -Einheit betragen. Bei der destillativen Auftrennung des Reaktionsprodukts nach dem Polymerisationsgrad konnten Einkristalle des Cyclo-octamethyl-tetrasilyl-carbodiimids $([\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}]_4)$ isoliert und seine Kristallstruktur (Raumgruppe $P2_1/c$) bestimmt werden (Abbildung 2-4). Die Strukturanalyse des kristallinen $[\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}]_4$ ergab für die Moleküle eine ebene Ringstruktur mit identischen Bindungslängen und -winkeln analog zum N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in seiner Tieftemperaturmodifikation.^[104]

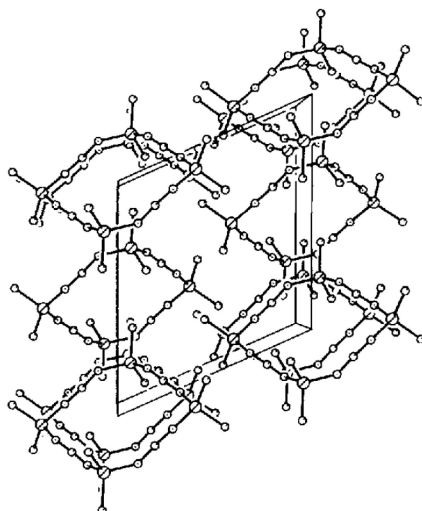


Abbildung 2-4: Projektion der Kristallstruktur des Cyclo-octamethyl-tetrasilyl-carbodiimids ($[\text{Me}_2\text{Si-N}=\text{C}=\text{N}]_4$) entlang der *b*-Achse.^[104]

Höhere Polymerisationsgrade werden durch die Reaktion der Dichlorsilane mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid erreicht.^[93, 108] Laut Literatur wurde Poly(diphenylsilylcarbodiimid) durch Carbodiimidolyse als erstes Polymer dieser Art mit einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. $n = 19$ mit gummiartiger Konsistenz synthetisiert.^[93] Die Vorteile der Carbodiimidolyse nach Reaktion (2-17) im Vergleich zu der Reaktion mit Silbercyanamid (2-31) liegen in der hohen Reinheit der Produkte, die durch destillative Entfernung des leichtflüchtigen Nebenprodukts, Chlortrimethylsilan, sowie des Lösungsmittels erreicht wird.

Als besonders geeignet für die Herstellung sauerstofffreier Siliciumcarbonitrid-Keramiken durch thermisch induzierte Zersetzung haben sich die langkettigen linearen Poly(diorganosilylcarbodiimide) erwiesen. Sie sind die ersten Verbindungen dieser Klasse, die zur Synthese polymerabgeleiteter Keramiken eingesetzt wurden.^[109] In Abhängigkeit von der Vernetzungsreaktivität und der Größe der organischen Substituenten am Silicium zeichnen sie sich durch eine niedrige keramische Ausbeute aus, die im Bereich zwischen 40 und 65% liegt.^[109, 110]

Aufgrund ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie der Reaktivität, sowohl der Carbodiimid-Gruppe als auch der organischen Substituenten (Vinyl-, Silan-Gruppe), bieten die Poly(diorganosilylcarbodiimide) eine Fülle an Möglichkeiten in der Modifizierung und Verarbeitung. Sie lassen sich durch thermisch induzierte,^[111] UV-induzierte^[112, 113] oder radikalische^[114, 115, 116] Vernetzungsreaktionen zu formbaren Pulvern für eine Weiterverarbeitung umwandeln.

Die Hydroborierung der Carbodiimid-^[108] und Vinyl-Gruppe^[117] mit Dimethylsulfid-Boran ergibt borhaltige Polymere, die nach ihrer thermischen Zersetzung zu röntgenamorphen SiBCN-Keramiken führen. Diese Keramiken weisen eine exzellente Oxidationsbeständigkeit bis 2000 °C^[118] auf, und kristallisieren erst ab 1700 °C.^[117, 118] Nach neueren Erkenntnissen führen zwei Phenylsubstituenten am Silicium zur Erhöhung des Kohlenstoffanteils^[110] in den SiCN-Keramiken und setzen damit ebenfalls die Kristallisationsaffinität^[110, 119] herab. Ab 1700 °C kristallisiert die poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleitete SiCN-Keramik unter Ausscheidung von β -SiC.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die linearen Poly(diorganosilylcarbodiimide) aufgegriffen und stehen im Mittelpunkt der Untersuchungen. Neue Synthesebedingungen werden erarbeitet, die flüssige Polymere mit einstellbarem Polymerisationsgrad und Funktionseigenschaften ergeben. Das Vernetzungsverhalten, die thermisch induzierte Keramisierung, das Kristallisationsverhalten und die Hydrolyseempfindlichkeit werden untersucht. Erfolgreiche Infiltrationsversuche in nanoporösen Templaten zeigen das Anwendungspotenzial der Poly(diorganosilylcarbodiimide) für die Herstellung nanostrukturierter Funktionsmaterialien (NEMS/MEMS).

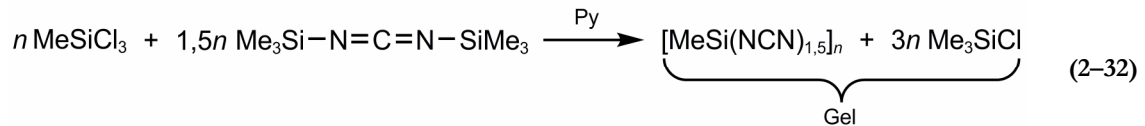
2.2.3.5 Poly(methylsilsesquicarbodiimid)

Trichlororganosilane gehen durch Umsetzung mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (2–17) bzw. Silbercyanamid (2–31) ebenfalls Substitutionsreaktionen ein. Aufgrund der Trifunktionalität der Monomere entstehen hochvernetzte, unlösliche bzw. unschmelzbare Polymere, die als Poly(organosilsesquicarbodiimid)-Gele bezeichnet werden. Eine Reaktionsführung mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ist hier von Vorteil, da bis auf das leichtflüchtige Chlortrimethylsilan, keine weiteren festen Nebenprodukte entstehen.

Die Synthese des Poly(phenylsilsesquicarbodiimids) lässt sich bis zu den Anfängen der Siliciumcarbodiimid-Chemie zurück verfolgen.^[93] Als das Potenzial dieser Gele als Vorläuferverbindungen für polymerabgeleitete Keramiken erkannt wurde,^[109] wurden die Optimierung der Synthesebedingungen, der Reaktionsmechanismus sowie die Keramisierung der Polysilylcarbodiimide tiefergehend untersucht.^[97, 98] Poly(methylsilsesquicarbodiimid) diente als Modellsubstanz und die hierbei gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse konnten erfolgreich auf homologe Trichlorsilane,^[120] Hexachlordisilane^[120] und Bis(trichlorsilyl)alkane^[120, 121] übertragen werden.

Poly(methylsilsesquicarbodiimid) wird durch Reaktion äquimolekularer Mengen an Trichlormethylsilan mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid unter der katalytischen Wirkung des Pyridins synthetisiert. Die Reaktion wird als die erste nichtoxidische Sol-Gel-Synthese zur Herstellung von Vorläuferverbindungen

für sauerstofffreie Siliciumkeramiken betrachtet und weist dennoch viele Parallelen zu den klassischen oxidischen Sol-Gel-Systemen auf, wobei N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid die Rolle des Wassers bei Substitutions- und Kondensationsreaktionen übernimmt.^[97]



Die Wahl des Lösungsmittels bei Reaktionen dieser Art wirkt sich auf die Morphologie des Produkts aus. Durch Verwendung von Toluol wird ein feines Pulver, durch Tetrahydrofuran ein gelartiger Feststoff erhalten.^[95] Unter geeigneten Lagerungs- und Trocknungsbedingungen werden die erhaltenen Gele in Xerogele mit hoher spezifischer Oberfläche und Porosität umgewandelt.^[121] Aufgrund der niedrigen Viskosität des Reaktionsgemisches bis zum Gelpunkt sowie des Einflusses der Polykondensationsreaktionen auf die Morphologie und der Verdichtung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels während der Alterungsphase wird auf den Einsatz von Lösungsmitteln gezielt verzichtet,^[120] wodurch dichte Grünkörper für die anschließende Keramisierung erhalten werden.^[98]

Durch Untersuchung der Reaktionskinetik konnten die Bedingungen für die Herstellung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels optimiert werden, da die Reaktionsgeschwindigkeit vom verwendeten Katalysator, der Katalysatormenge sowie der Reaktionstemperatur abhängt.^[97] Die Reaktion wird durch Amine katalysiert, wobei für Pyridin die höchste Aktivität erreicht wird.^[120] Für die Herstellung von dichten und rissfreien Xerogelen aus Poly(methylsilsesquicarbodiimid) haben sich eine Reaktionstemperatur von 90 °C, ein Pyridingehalt von 0,3 eq. bezüglich der Menge an Trichlormethylsilan und die Alterungsbedingungen von 45 °C für 50 Tage als optimale Reaktionsparameter herausgestellt.^[98]

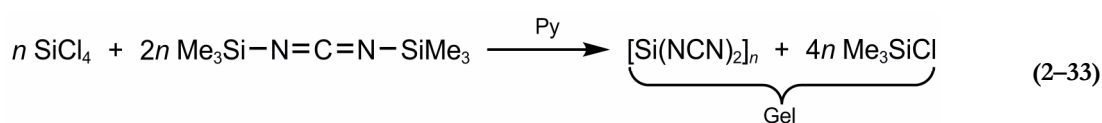
Die langwierige Alterung ist reaktionsbedingt und ergibt sich aus den Reaktionsvorgängen, die nach der Gelierung eintreten. Zum Zeitpunkt des Gelpunkts ist das Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel fest und schließt die gesamte Menge an Chlortrimethylsilan sowie Pyridin ein. Aufgrund der Viskositätserhöhung beim Gelpunkt können auch die Trimethylsilyl-Endgruppen am polymeren Netzwerk nicht vollständig abreagieren. Bei der Alterung des Gels findet die Phasenseparation des Chlortrimethylsilans aus dem Feststoff statt, die mit einer Volumenabnahme des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels verbunden ist. Die Kondensationsreaktionen zwischen den Endgruppen unter Abspaltung von N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid verdichten das Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel zusätzlich, so dass nach abgeschlossener Alterung und Trocknung ein auf 82 Vol.-% des Anfangsvolumens geschrumpftes Xerogel vorliegt.^[98]

Die thermisch induzierte Keramisierung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels verläuft über drei Zersetzungsstufen und ergibt nach isothermer Auslagerung bei 1200 °C unter Argonatmosphäre eine röntgenamorphe SiCN-Keramik der Zusammensetzung $\text{SiC}_{1,10}\text{N}_{1,60}$. Die keramische Ausbeute beträgt 60% nach einer Behandlung bis 1450 °C.^[97, 98] Die Umwandlung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels zur röntgenamorphen Keramik ist mit einer Umordnung der Elemente im Festkörper unter Ausscheidung von freiem Kohlenstoff verbunden. Der röntgenamorphe Zustand ist bis 1440 °C thermisch stabil,^[122, 123] und wandelt sich bei 1600 °C zu polykristallinem β -SiC mit der Zusammensetzung $\text{SiC}_{0,96}\text{N}_{0,04}$ unter Freisetzung des Stickstoffs um.^[124]

Durch thermische Zersetzung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels gelang zum ersten Mal die Synthese von stöchiometrischem polykristallinem Siliciumcarbid aus der Flüssigphasen-Synthese.^[124] Im Rahmen dieser Arbeit werden anhand der Modellsubstanz Poly(methylsilsesquicarbodiimid) Studien zur Herstellung sauerstofffreier keramischer Nanostrukturen durch *in situ* Sol-Gel-Infiltration in nanoporöse Template mit anschließender Keramisierung durchgeführt. Die Ergebnisse von der Synthese bis zur Keramisierung der Nanostrukturen werden den Ergebnissen der Bulk-Synthesen^[97, 98] sowie den literaturbekannten oxidischen Sol-Gel-Infiltrationen^[309, 301] gegenübergestellt und diskutiert.

2.2.3.6 Siliciumdicarbodiimid

Wie im Fall des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels^[97, 98] führt die pyridin-katalysierte Reaktion des Tetrachlorsilans mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid über eine nichtoxidische Sol-Gel-Synthese zum Siliciumdicarbodiimid.^[95]



Siliciumdicarbodiimid stellt den einfachsten Vertreter der Siliciumcarbodiimid-Klasse dar, das als präkeramischer Vorläufer für die Herstellung sauerstofffreier Siliciumkeramiken in Betracht gezogen wird. Im Gegensatz zu den zuvor erwähnten Poly(diorganosilylcarbodiimiden) und Poly(organosilsesquicarbodiimiden) enthält Siliciumdicarbodiimid, abgesehen von Trimethylsilyl-Endgruppen, weder Wasserstoff noch organische Seitengruppen entlang des polymeren Netzwerkes. Es wird aufgrund der gleichen elementaren Zusammensetzung, wie das keramische Endprodukt, als die einzige anorganische Siliciumcarbodiimid-Verbindung betrachtet.^[96] Die Siliciumatome sind im dreidimensionalen polymeren Netzwerk über die Carbodiimid-Gruppen miteinander verknüpft.^[95, 96]

Die Reaktion (2–33) setzt bei Erwärmung des Reaktionsgemisches ein. Sie wird in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt, die eine kontinuierliche Homogenisierung und eine niedrige Viskosität des Reaktionsgemisches über die gesamte Reaktionsdauer gewährleisten. Durch die Wahl des Lösungsmittels kann der Vernetzungsgrad des Produkts beeinflusst werden.^[95] Siliciumdicarbodiimid fällt bei der Synthese in Toluol als Pulver mit einem Partikeldurchmesser von einigen Nanometern und einer spezifischen Oberfläche S_{BET} von $192 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aus.^[95] Die Synthese in Tetrahydrofuran liefert ein Gel als Reaktionsprodukt. Der höhere Vernetzungsgrad des Siliciumdicarbodiimid-Nanopulvers korreliert mit einem niedrigeren Gehalt an Trimethylsilyl-Endgruppen, die im Produkt nachgewiesen werden. Darüber hinaus belegt ein niedriger Chlorgehalt von 0,06 Gew.-% im Siliciumdicarbodiimid, dass in beiden Lösungsmitteln ein quantitativer Umsatz der Reaktion unabhängig vom Vernetzungsgrad stattfindet.^[95]

Die Carbodiimidolyse zur Herstellung von Poly(organosilylcarbodiimiden) wird in der Literatur^[95, 97] als das nichtoxidische Analogon der Sol-Gel-Synthese des Siliciumdioxids betrachtet und viele Ähnlichkeiten bei beiden Reaktionsverläufen deuten tatsächlich darauf hin. Als Beispiel ist die ammoniakalische Hydrolyse der Tetraalkylorthosilicate nach dem *Stöber*-Prozess^[125] zu nennen, die zur Isolierung sphärischer Siliciumdioxid-Partikel in Form kolloidaler Sole führt. Analog entstehen bei der Synthese nach (2–33) in Toluol, mit einem Überschuss an Tetrachlorsilan, langzeitstabile kolloidale Sole, die monodisperse sphärische Siliciumdicarbodiimid-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 60 nm enthalten. Die Morphologie der Partikel bleibt bis 600 °C ohne ausgeprägten Agglomerations- und Sintererscheinungen erhalten.^[126]

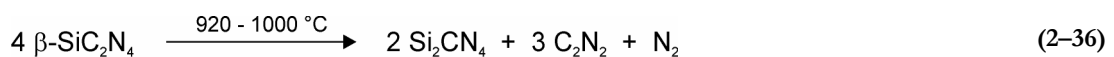
Nach der Keramisierung bei 1100 °C zersetzt sich Siliciumdicarbodiimid unter einem Massenverlust von 40 Gew.-% zur röntgenamorphen Keramik mit der Zusammensetzung $\text{SiC}_{1,35}\text{N}_{1,41}$,^[95] die sich ab 1500 °C in eine polykristalline $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-SiC}$ -Kompositkeramik umwandelt.^[96] Durch thermische Behandlung bis 350 °C werden die Polykondensationsreaktionen der Trimethylsilyl-Endgruppen unter Abspaltung und Freisetzung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids abgeschlossen. Die gleichzeitige Entfernung von Lösungsmittel- und Chlortrimethylsilan-Resten wird als Formierungsschritt betrachtet und führt zum röntgenamorphen Siliciumdicarbodiimid, welches ab 400 °C in eine polykristalline Phase übergeht. Die röntgenamorphe Keramik entsteht erst nach der quantitativen thermischen Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen oberhalb von 1100 °C.^[96] Insofern weist die thermisch induzierte Keramisierung des Siliciumdicarbodiimids keine Ähnlichkeiten mit den thermischen Zersetzungsstufen der Poly(diorganosilylcarbodiimide)^[109, 110] bzw. der Poly(organosilsesquicarbodiimide)^[98, 127] auf.

Die Kristallisation des röntgenamorphen Siliciumdicarbodiimids bei 400 °C führt direkt zur Hochtemperaturmodifikation $\beta\text{-SiC}_2\text{N}_4$, die bei 150 °C einen reversiblen Phasenübergang zur

Tieftemperaturmodifikation α -SiC₂N₄ aufweist.^[96] Die Struktur des α -SiC₂N₄ kann aufgrund der intensitätsschwachen Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen nicht experimentell ermittelt werden. Basierend auf den Strukturmodellen der Siliciumdioxid-Modifikationen prognostizieren theoretische Berechnungen für α -SiC₂N₄ die Raumgruppe $P4_322$.^[128] *In situ* Röntgenbeugungsexperimente zeigen für β -SiC₂N₄ einen Existenzbereich bis 800 °C, wobei keine thermische Ausdehnung festgestellt wird. Das Gitter entspricht dem Anti-Cuprit-Typ (Raumgruppe $Pn\bar{3}m$) im kubischen Kristallsystem und besteht aus zwei einander durchdringende Siliciumdicarbodiimid-Netzwerke entsprechend dem Hoch-Cristobalit-Typ.^[129] Bei dieser Struktur handelt es sich um ein aufgeweitetes Diamant-Gitter mit Siliciumatomen an den regulären Kohlenstoffgitterplätzen. Das Silicium ist durch Stickstoffatome tetraedrisch koordiniert, während die SiN₄-Tetraeder über die Kohlenstoffatome der Carbodiimid-Gruppen miteinander verknüpft sind.^[96] Die Kristallstruktur des β -SiC₂N₄ ist in Abbildung 2–5 dargestellt.



β -SiC₂N₄ zersetzt sich ab 850 °C zu Silicium(carbodiimid)nitrid (Si₂CN₄), einer weiteren kristallinen Phase im Si/C/N-System, welches seine Kristallinität bei Raumtemperatur beibehält. Diese Phasenumwandlung ist mit der Zersetzung von $\frac{3}{4}$ der Carbodiimid-Gruppen verbunden, die bei 940 °C abgeschlossen wird und mit einem Massenverlust von 30 Gew.-% verbunden ist. Die Kristallstruktur ist in Schichten aufgebaut und besteht aus eckenverknüpften SiN₄-Tetraedern, die entlang der *b*-Achse über die Kohlenstoffatome der Carbodiimid-Gruppen miteinander verknüpft sind. Das Silicium(carbodiimid)nitrid kristallisiert in der Raumgruppe *Aba2* des orthorhombischen Kristallsystems und lässt sich aus der Struktur des Siliciumoxynitrids (Si₂N₂O) durch Ersetzen der Sauerstoffatome mit Carbodiimid-Gruppen ableiten.^[96] Die Kristallstruktur des Si₂CN₄ ist in Abbildung 2–5 dargestellt.



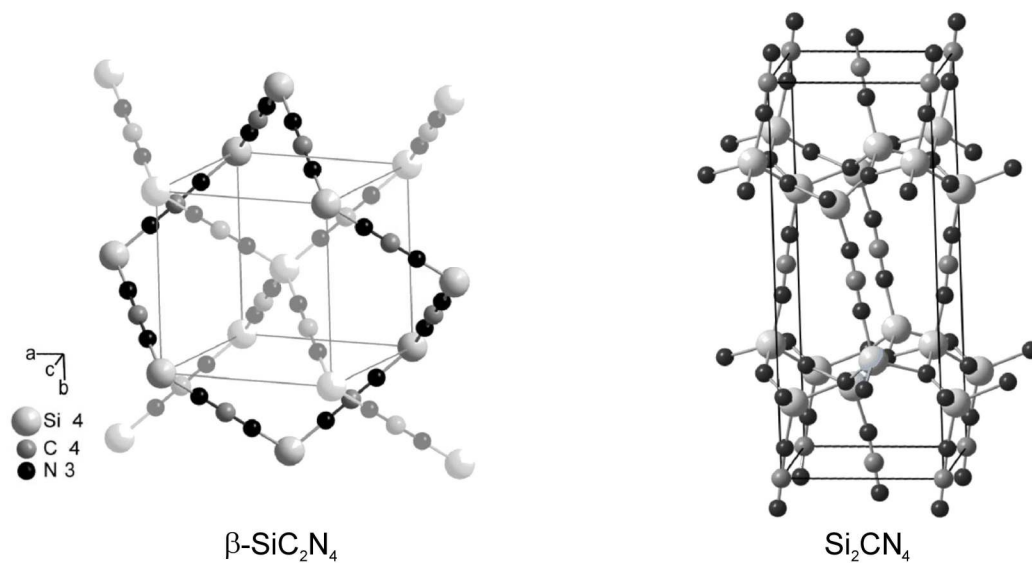


Abbildung 2-5: Kristallstruktur der kubischen β -SiC₂N₄-Modifikation und des orthorhombischen Si₂CN₄.^[131]

Siliciumdicarbodiimid und das daraus abgeleitete Silicium(carbodiimid)nitrid sind die ersten kristallinen Verbindungen im ternären Si/C/N-System.^[96] Untersuchungen an diesen kristallinen Siliciumcarbodiimiden haben für die Carbodiimid-Gruppe eine ausgezeichnete thermische Stabilität bis 1000 °C sowie eine hohe Flexibilität gezeigt, die dem Silicium(carbodiimid)nitrid eine anisotrope Kompressibilität ohne Phasenumwandlungen oder Zerstörung der kristallinen Struktur bis zu einem Druck von 8 GPa verleiht.^[130] Höhere Drücke führen zur irreversiblen Röntgenamorphisierung des Silicium(carbodiimid)nitrids unter Erhöhung der Koordinationszahl am Silicium.^[131] Durch dieses Verhalten können beide kristallinen Siliciumcarbodiimide als Ausgangsmaterialien für neue Hochdruckmodifikationen dienen. Die Herstellung kristalliner nanoskaliger Siliciumcarbodiimid-Strukturen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht.

2.2.3.7 Sol-Gel-Systeme

Oxidische Sol-Gel-Synthese

Unter dem Begriff *Sol-Gel-Prozess* wird die Polymerisation anorganischer Verbindungen, sogenannten Precursoren, zur Herstellung oxidischer Materialien verstanden. Die erste Sol-Gel-Synthese wurde bei der Reaktion des Tetrachlorsilans mit Ethanol festgestellt, die zur Synthese des Tetraethylorthosilicats (TEOS) dienen sollte.^[132] Im 20. Jahrhundert wurde die Sol-Gel-Synthese systematisch untersucht. Heute gehört sie zu den wichtigsten Synthesetechniken bei der Herstellung nichtmetallischer, anorganischer sowie anorganisch-organischer Funktionsmaterialien aus der Flüssigphase unter milden Reaktionsbedingungen.^[133] Im Gegensatz zu den klassischen Festkörperreaktionen werden die Produkte im Sol-Gel-Prozess als flüssige (Sol)^[125] oder gallertartige (Gel)^[134] Zwischenstufen erhalten. Diese bieten vielfältige Verarbeitungs- sowie

Formgebungsmöglichkeiten, welche die spezifischen Materialeigenschaften und die Form des Endprodukts bereits während des Herstellungsverfahrens vorgeben.

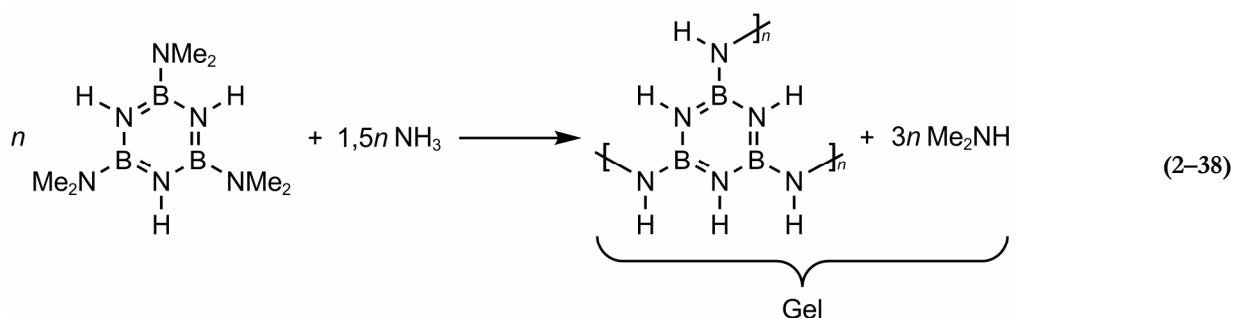
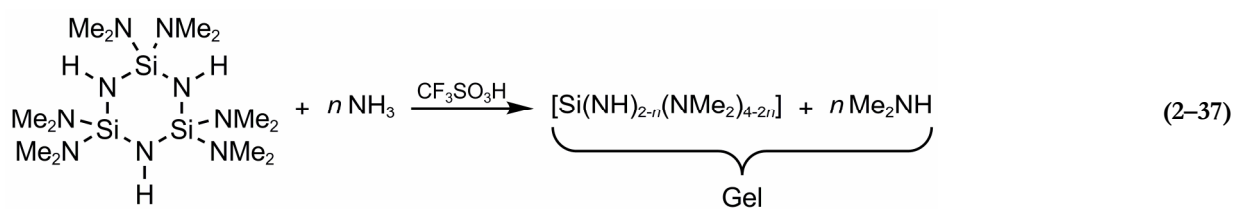
Grundvoraussetzung für die Sol-Gel-Synthese ist die Hydrolyse löslicher anorganischer Verbindungen mit anschließenden Kondensationsreaktionen. Als Edukte werden anorganische Chloride, Nitrate und Sulfide sowie metallorganische Verbindungen (Alkoxide) eingesetzt. Obwohl die Alkoxide in den Synthesen bevorzugt werden, können anorganische Übergangsmetallverbindungen mit organischen Chelatliganden (EDTA, Citrat) komplexiert, in der Lösung stabilisiert und so ebenfalls in geeigneten Sol-Gel-Edukte überführt werden.^[133, 135] Der Reaktionsverlauf ist hochkomplex. Ausgehend von der Eduktlösung entstehen Oligomere, die in Form von stabilen Suspensionen feinsten Partikel kolloidale Sole bilden. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen führen weitere Vernetzungs- und Kondensationsreaktionen zur Verfestigung der Lösung über das gesamte Volumen (Gelierung). Der Zeitpunkt der plötzlichen Viskositätssteigerung bis zur Verfestigung der Lösung definiert den Sol-Gel-Übergang, der auch als Gelpunkt bezeichnet wird. Das Gel stellt einen formstabilen und elastischen Festkörper dar. In diesem Zweiphasensystem sind Lösungsmittel und flüssige Kondensationsprodukte in einem weitmaschigen anorganischen Polymernetzwerk verteilt.^[133]

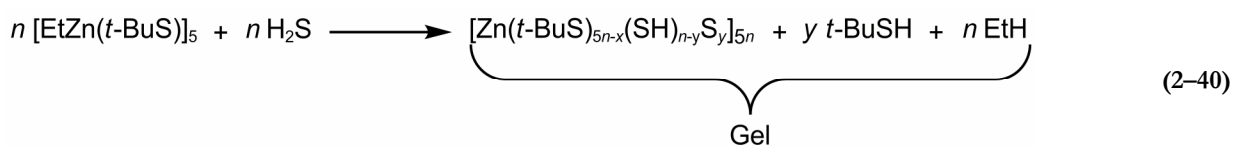
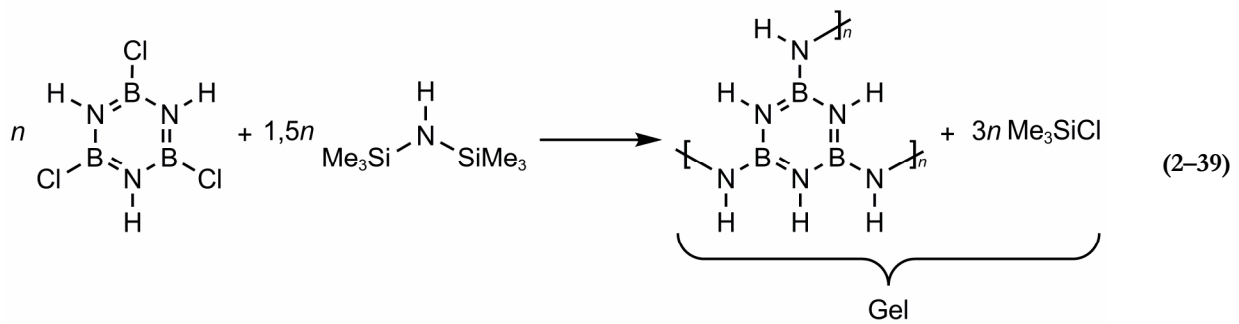
Das Sol und das Gel dienen als Vorstufen für die Herstellung und Entwicklung von Metalloxiden mit spezifischen Eigenschaften und haben in der technischen Materialsynthese eine breite Anwendung gefunden. Die Verarbeitung der Sole schließt die Sprühtrocknung zur Herstellung nanoskaliger Pulver,^[136] das Ziehen von Fasern,^[137] die Produktion von 1D-Nanostrukturen^[273] sowie die Funktionalisierung von Oberflächen in Form von Beschichtungen^[138] ein. Die Alterungs- und Trocknungsbedingungen der festen Gele sind ausschlaggebend für die Morphologie und die physikalischen Eigenschaften der Produkte. Die Alterung unter milden Temperaturen (50 °C) steigert die Vernetzung durch Fortschreiten der Polykondensationsreaktionen, dies führt zur Phasenseparation und Schrumpfung des Gels, die als Synärese bekannt ist. Durch anschließende Trocknung entsteht das sogenannte Xerogel. Aufgrund der hohen Oberfläche und Porosität werden diese in Form von Pulvern oder geformten Festkörpern als Trägermaterialien für Katalysatoren und Filter eingesetzt.^[133] Weiterhin lassen sie sich nach der pulvermetallurgischen Methode durch Sintern zu oxidischen Gläsern und Keramiken umwandeln.^[139] Die Trocknung der Gele mit überkritischen sowie unterkritischen Medien führt zu Aerogelen. Im Fall der Aerogele wird angenommen, dass die Poren- sowie die Netzwerkstruktur des lösungsmittelhaltigen Gels weitgehend erhalten bleiben und weisen somit Dichten in der Größenordnung von $0,01 \text{ g cm}^{-3}$ mit einer Porosität von 95% auf. In der Technik stellen Aerogele aufgrund der exzellenten optischen, wärmedämmenden und akustischen Eigenschaften interessante Funktionsmaterialien dar.^[140]

Die systematische Untersuchung der Sol-Gel-Synthesen beschränkt sich auf oxidische Systeme,^[133, 140] die in Abhängigkeit von den hydrolyseaktiven Reaktionskomponenten in wässrige und wasserfreie Sol-Gel-Systeme unterteilt werden.^[138] In den anorganischen oxidischen Systemen hat sich die Sol-Gel-Synthese besonders bei der Herstellung von Mehrkomponenten-Metalloxiden bewährt.^[141] Aufgrund der Feinverteilung der Komponenten bis auf atomare Ebene können die Eigenschaften solcher Metalloxide durch die angesetzte Stöchiometrie abgestimmt werden.^[315, 317] Bei der Entwicklung der anorganisch-organischen Materialien hat die Fähigkeit des Siliciums, stabile Si-C-Bindungen zu bilden, eine dominante Rolle gespielt. Durch thermische Behandlung werden aus Organosiliciumverbindungen Siliciumkeramiken (ORMOCERE) hergestellt.^[142] Weiterhin haben Organosiliciumverbindungen bei der Synthese organisch modifizierter Produkte Einzug gehalten und finden hauptsächlich im polymeren Gel-Zustand (ORMOSILE) breite Anwendung.^[143]

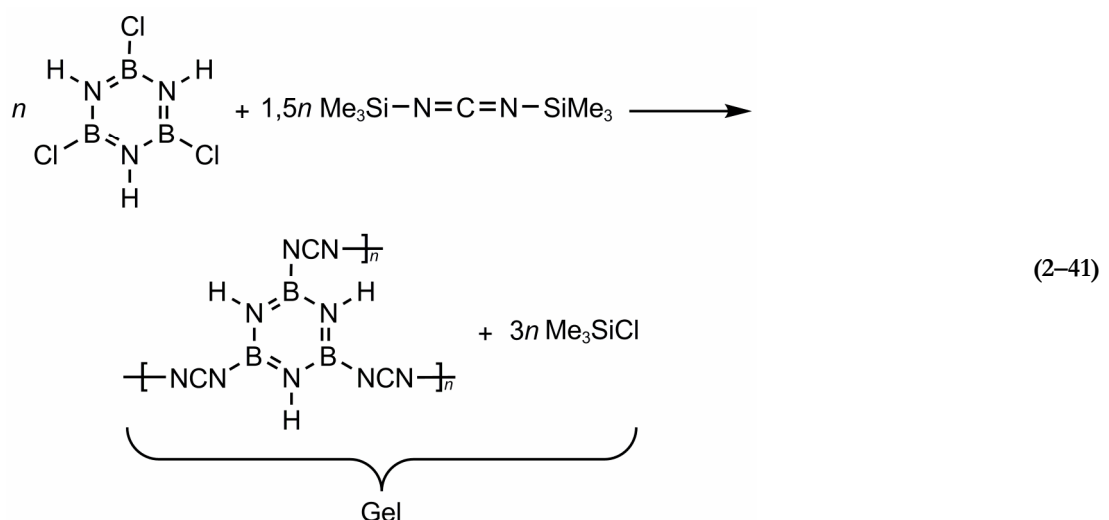
Nichtoxidische Sol-Gel-Synthese

Nichtoxidische Sol-Gel-Systeme, die nach dem Reaktionsmechanismus der klassischen Sol-Gel-Synthese verlaufen, werden in der Literatur vereinzelt erwähnt. Im Einzelnen handelt es sich um die Ammonolyse von Silylaminen^[144] und 2,4,6-Triaminborazinen^[145] mit Ammoniak, die Silazanalyse des B-Trichlorborazins^[146, 147] mit Hexamethyldisilazan und die Thiolyse von Organozink-Verbindungen^[148] mit Schwefelwasserstoff. Durch thermische Zersetzung der Reaktionsprodukte sind entsprechende Elementnitride bzw. -sulfide zugänglich. Die Übertragung der Ammonolyse auf Übergangsmetallhalogenide^[149, 150] führt zu unlöslichen polymeren Vorstufen, die sich thermisch zu Metallnitriden umwandeln lassen. Der Sol-Gel-Charakter dieser Reaktionen wurde nicht bestätigt, da die Produkte als lösungsmittelfreie Präzipitate ausfallen und keine Polykondensationsreaktionen während der Alterung eingehen.





Die erste nichtoxidische Sol-Gel-Synthese zur Herstellung sauerstofffreier Siliciumkeramiken nach der klassischen Definition beruht auf der Carbodiimidolyse des Tetrachlorsilans.^[95] Bei der Umsetzung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids mit Metall- oder Organometallchloriden finden Substitutions-, Insertions- und Additionsreaktionen unter Bildung molekularer Verbindungen statt.^[75, 102] Kinetische Untersuchungen der pyridin-katalysierten Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Synthese aus N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Trichlormethylsilan zeigen hingegen viele Parallelen zur klassischen Sol-Gel-Synthese des Siliciumdioxids.^[97, 98] Eine weitere nichtoxidische Sol-Gel-Synthese stellt die Carbodiimidolyse des B-Trichlorborazins dar. Das bei dieser Synthese erhaltene Xerogel dient als polymere Vorstufe zur Herstellung röntgenamorpher sowie polykristalliner BCN-Keramiken.^[99] Bei diesen Reaktionen übernimmt N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid die Rolle des Wassers im wässrigen Sol-Gel-Prozess. Die Analogien zwischen beiden Sol-Gel-Systemen kommen durch den Pseudochalkogenid-Charakter und der ähnlichen Elektronegativität der Carbodiimid-Gruppe zustande,^[74] die gegenüber Silicium ein ähnliches chemisches Verhalten wie das Oxid-Ion zeigt.^[108]



Zur Aufklärung der katalytischen Wirkung des Pyridins auf die Carbodiimidolyse wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Untersuchungen für die qualitative Untersuchung der Wechselwirkung des Pyridins mit dem N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid sowie dem Nebenprodukt Chlortrimethylsilan herangezogen.^[101] Den Untersuchungen nach geht Pyridin mit dem Chlortrimethylsilan keine Wechselwirkung ein. Im Fall des Pyridin/N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid-Gemisches konnte für die Siliciumkerne und die Protonen sowohl des Pyridins, als auch der Methyl-Gruppen des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids eine Verschiebung der Resonanzfrequenz festgestellt werden. Die Verschiebung deutet auf eine Komplexierungsreaktion hin, die eine Änderung der Abschirmung der Kerne zufolge hat. Für die Initiierung der Carbodiimidolyse wird ein nucleophiler Angriff des Pyridins an das Siliciumatom unter räumlicher Verschiebung der Methyl-Gruppen und Bildung eines fünffach koordinierten Übergangszustands angenommen. Die vorgeschlagene Struktur des Übergangszustands ist in Abbildung 2–6 dargestellt.^[101]

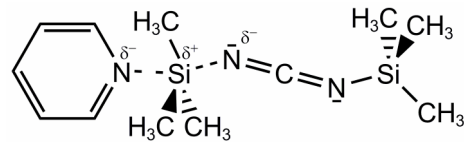
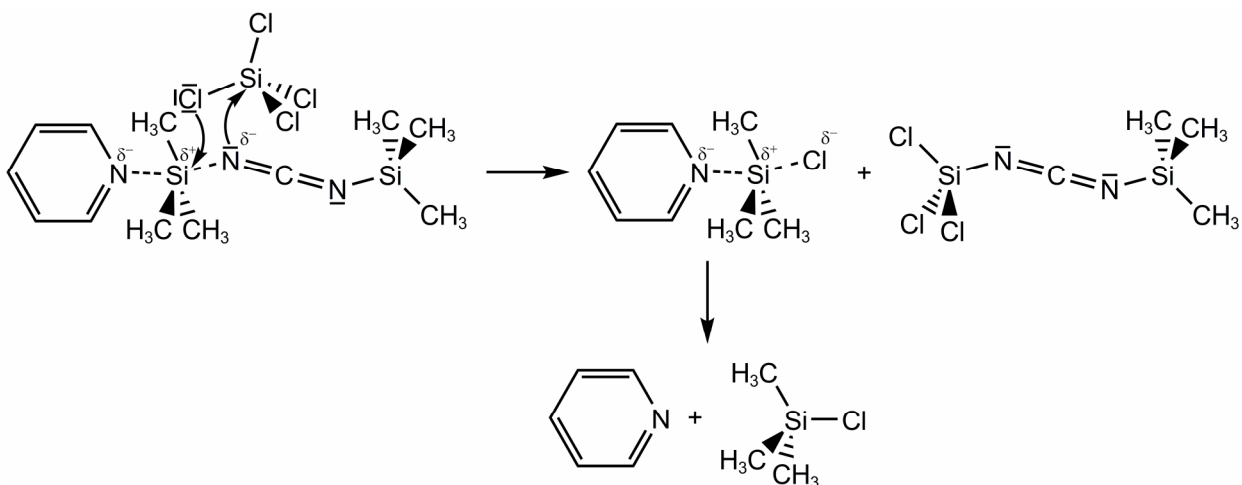


Abbildung 2–6: Übergangszustand des fünffach koordinierten Siliciumatoms nach dem nucleophilen Angriff des Pyridins an das N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid.^[101]

Die Aktivierung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids durch Pyridin erfolgt über eine bimolekulare nucleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion).^[101] Durch den nucleophilen Angriff des Pyridins an das Siliciumatom wird gleichzeitig die Si-NCN-Bindung geschwächt und erleichtert somit den Übergang der Carbodiimid-Gruppe auf das Chlorsilan, wodurch das Chlorid-Ion substituiert wird (Schema 2–1). Durch Rekombination der Trimethylsilyl-Gruppe mit dem Chlorid-Ion wird Pyridin freigesetzt und nimmt erneut am Katalysezyklus teil.^[101]



Schema 2–1: Reaktionsmechanismus der ersten Substitutionsstufe der pyridin-katalysierten Carbodiimidolyse nach der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am Beispiel des Siliciumdicarbodiimids.^[101]

Der Abbruch der nichtoxidischen Sol-Gel-Synthesen im Sol-Zustand bzw. die gezielte Herstellung stabiler nichtoxidischer Sole ist in der Literatur nur für das Siliciumdicarbodiimid bekannt.^[126, 92] Im Gegensatz zu den oxidischen^[125] verlaufen die nichtoxidischen Sol-Gel-Synthesen quantitativ.

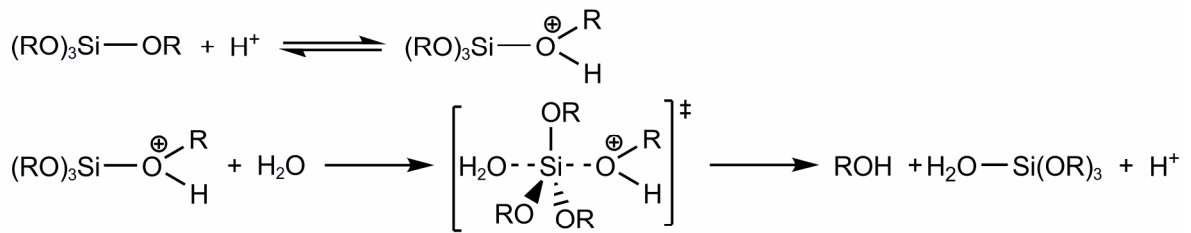
Gegenüberstellung und Reaktionsmechanismen der Sol-Gel-Synthesen

Die Carbodiimidolyse sowie die Hydrolyse monosubstituierter Siliciumverbindungen weisen für den gesamten Reaktionsablauf, ausgehend von den molekularen Edukten bis zur Isolierung der Xerogele, viele Ähnlichkeiten auf und erlauben so die Carbodiimidolyse als eine nichtoxidische Variante des klassischen Sol-Gel-Prozesses aufzufassen.^[97, 98] Allerdings erweist sich das oxidische Sol-Gel-System bezüglich der einsetzbaren Edukte und der Reaktionsführung deutlich flexibler.

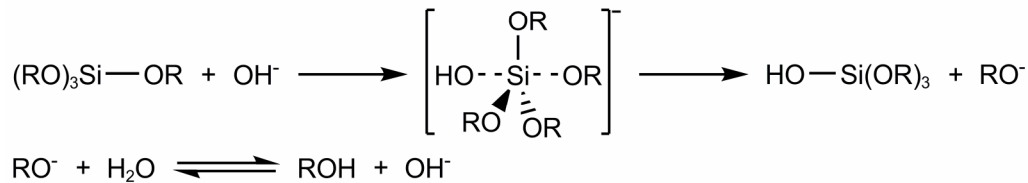
Während die Carbodiimidolyse ausschließlich mit Chlorsilan-Derivaten^[98] durchgeführt wird, werden bei der oxidischen Variante Chlorsilan-^[151] und Alkoxysilan-Derivate^[152] hydrolysiert. Bedingt durch die chemische Reaktivität und die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der Carbodiimid-Gruppe in den Reaktionsprodukten werden die Reaktionen in aprotischen Lösungsmitteln^[95, 104] und in Gegenwart katalytischer Mengen an Aminen durchgeführt.^[91, 95] An diesem Punkt unterscheiden sich die oxidischen Sol-Gel-Synthesen von dem nichtoxidischen Analogon erheblich.

Sowohl das Lösungsmittel als auch die hydrolyseaktive Komponente werden bei den oxidischen Sol-Gel-Systemen als wichtige Reaktionsparameter betrachtet, durch die nicht nur die Reaktionskinetik, sondern auch die Materialeigenschaften in Hinblick auf die Weiterverarbeitung und die spätere Anwendung des Gels gesteuert werden.^[140] Entsprechend der Hydrolyseaktivität monosubstituierter Organosiliciumverbindungen können die Startreaktionen der Sol-Gel-Synthesen durch Säuren, Basen oder durch nucleophile Reagenzien katalysiert werden.^[133] Die Reaktionsmechanismen der Startreaktionen bis zur ersten Substitutionsstufe sind für die Alkoxysilan-Derivate im Schema 2–2 zusammengefasst.

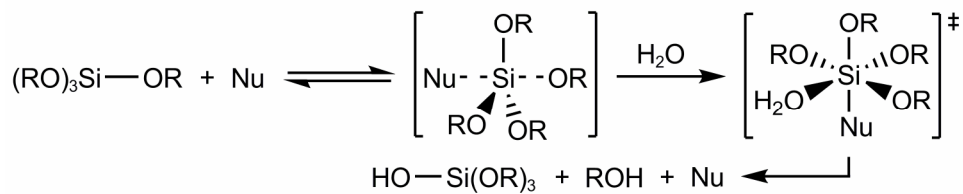
Säurekatalysierte Hydrolyse



Basekatalysierte Hydrolyse



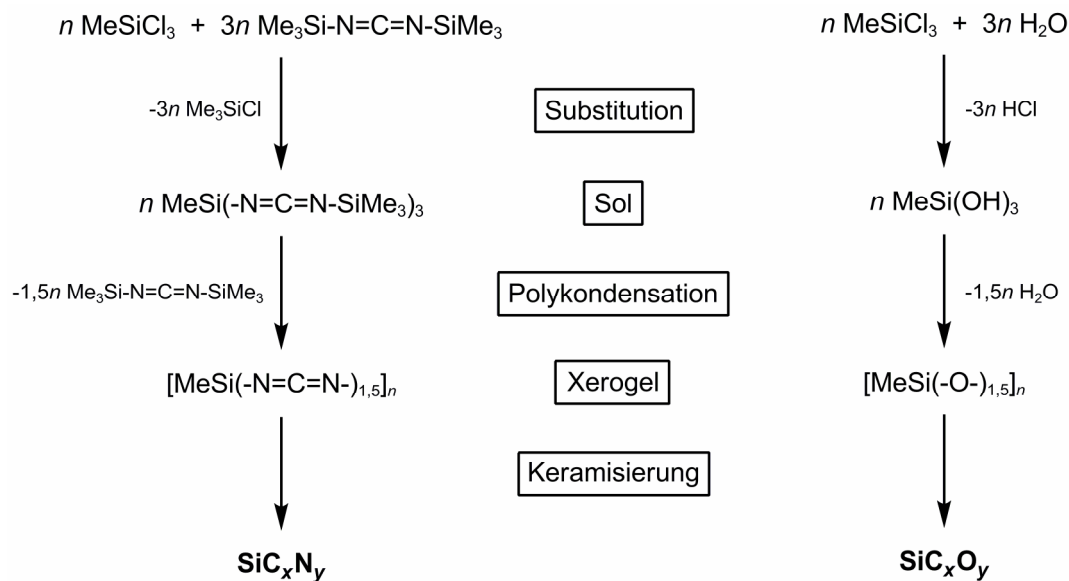
Nucleophilkatalysierte Hydrolyse



Schema 2–2: Reaktionsmechanismus der Hydrolyse der Tetraorthosilicate bis zur ersten Substitutionsstufe unter Einwirkung verschiedener Katalysatorsystemen.^[133]

Das Wachstum der aktivierten Monomere zum Gel verläuft über eine Reihe von Carbodiimidolyse-/Kondensationsreaktionen^[98] (Schema 2–1) bzw. Hydrolyse-/Kondensationsreaktionen^[133] (Schema 2–2). Beide Systeme weisen in diesem Stadium große Ähnlichkeiten auf. Aufgrund der ternären Funktionalisierung entstehen durch den Fortschritt der Reaktion quervernetzte Polymercluster, deren dreidimensionale Ausrichtung beim Sol-Gel-Übergang zur Verfestigung der Reaktionsgemische führt. Der frisch hergestellte Gel-Körper stellt ein weitmaschiges Polymergerüst dar, welches in seiner Porenstruktur die gesamte flüssige Reaktionsphase enthält. Die Gel-Oberfläche besteht zum größten Teil aus reaktiven Endgruppen, die nach der Gelierung zu Kondensationsreaktionen neigen und zur Verdichtung der festen Phase führen. Dieses Verhalten wird als Alterungsprozess bezeichnet und ist mit einer Phasenseparation und oft mit Schrumpfung des Gel-Körpers verbunden.^[133, 98]

Durch die konventionelle Trocknung des Gel-Körpers bricht die Porenstruktur unter Einwirkung der Kapillarkraft des Flüssigkeitsmeniskus auf die Porenwände zusammen und es entsteht ein Xerogel.^[140] Die oxidische Sol-Gel-Synthese monosubstituierter Chlor- sowie Alkoxysilane ergibt Polysilsesquioxane ($[\text{RSiO}_{1,5}]_n$) als polymere Vorstufen zur Herstellung von Siliciumoxycarbid-Gläsern,^[151, 152] die viele Parallelen zum Keramisierungsverhalten des Polysilsesquicarbodiimid-Gels ($[\text{RSi}(\text{N}=\text{C}=\text{N})_{1,5}]_n$) zeigen.^[98, 127] Die Gegenüberstellung der oxidischen sowie nichtoxidischen Sol-Gel-Systeme ist im Schema 2–3 graphisch dargestellt.



Schema 2–3: Gegenüberstellung des nichtoxidischen mit dem klassischen oxidischen Sol-Gel-System bis zur Entstehung keramischer Materialien.^[98]

Die über die Sol-Gel-Synthese erhältlichen Polysilsesquiverbindungen haben sich besonders für die Herstellung keramischer SiCN- und SiCO-Gläser bewährt. Aufgrund der dreifachen Koordination des Siliciums mit Stickstoff^[98] bzw. Sauerstoff^[152] erreichen diese Gläser höhere N/Si- bzw. O/Si-Verhältnisse als die aus linearen poly(diorganosilylcarbodiimid)-^[109, 153] bzw. poly(diorganosiloxan)-abgeleiteten^[133, 154] Gläsern. Sie weisen aufgrund des höheren Vernetzungsgrades im Gel-Zustand höhere keramische Ausbeuten auf. Der Kohlenstoffgehalt wird durch die Größe des organischen Substituenten am Silicium oder durch Einsatz von Gemischen an monosubstituierten Organosiliciumverbindungen gesteuert^[120, 152] und verleiht den Gläsern eine höhere thermische Stabilität gegenüber Oxidation und Kristallisation.^[119, 154]

2.2.3.8 Thermisch induzierte Keramisierung

Die Herstellung der SiCN-Keramiken aus Polysilylcarbodiimiden schließt ihre thermische Zersetzung ein, die über drei Stufen verläuft. In der ersten Stufe wird die Kondensation der Trimethylsilyl-Endgruppen abgeschlossen, die nach der Alterung noch vorhanden sind. Während der zweiten Stufe werden im Temperaturbereich um 500 °C die organischen Substituenten zu leichtflüchtigen Verbindungen zersetzt, wobei die Hauptkeramisierung der keramischen Vorläufer stattfindet. Oberhalb von 900 °C treten Atomumlagerungen auf, die zur Ausscheidung thermisch stabiler Phasen in der eigentlichen Keramik führen. Hierbei nimmt das Siliciumdicarbodiimid aufgrund seines Aufbaus eine Sonderstellung ein.

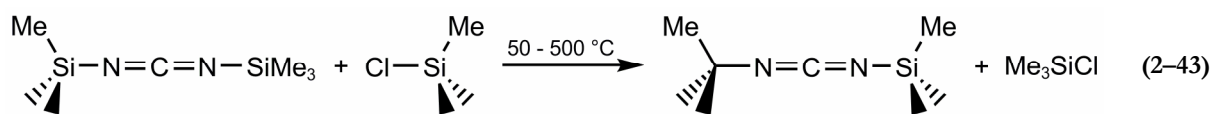
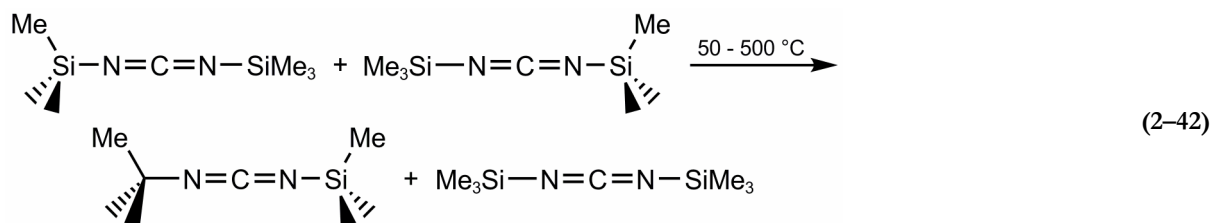
Poly(diorganosilylcarbodiimide)/Poly(organosilsesquicarbodiimide)

Die thermisch induzierte Keramisierung der Poly(diorganosilylcarbodiimide) sowie Poly(organosilsesquicarbodiimide) zu SiCN-Keramiken wurde durch verschiedene, sich ergänzende Analysemethoden bis zu ihrer Kristallisation aufgeklärt.^[110, 127, 153] Als Standarduntersuchung der thermisch induzierten

Keramisierung hat sich die simultane Thermoanalyse (STA) etabliert. Bei dieser Methode werden die Massenänderung (TG) sowie der Energieumsatz (DTA/DSC) der Zersetzungsreaktionen der präkeramischen Vorläufer erfasst. Eine gekoppelte Gasanalytik (FTIR/MS) liefert quantitative sowie qualitative Informationen über gasförmige Zersetzungsprodukte und damit wichtige Erkenntnisse über chemische und physikalische Abläufe in Abhängigkeit von der Temperatur.^[155]

Der Aufbau der Keramiken auf atomarer Ebene wird mit spektroskopischen Methoden untersucht. Die Schwingungs- (FTIR/RAMAN) und Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR) liefern Informationen über die Koordination sowie die Bindungsverhältnisse der Atome in der Materie, während Ausscheidungen und Umwandlungen von kristallinen Phasen durch Röntgenbeugung (XRD) untersucht werden.^[110, 127, 153] Die Kombination dieser Methoden führt zu einer systematischen Klassifizierung der Zersetzungsschritte bei der Keramisierung der Poly(diorganosilylcarbodiimide) und Poly(organosilsesquicarbodiimide). Das Zersetzungsverhalten sowie das Eigenschaftsprofil der poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken lassen sich durch Molekulardesign bei den Synthesen steuern. Hierdurch sind komplexe keramische Hochleistungswerkstoffe zugänglich, die aus niedermolekularen Verbindungen entwickelt werden können.^[119, 124]

Zu den charakteristischen Abläufen während der thermischen Behandlung der Poly(organosilylcarbodiimide) gehören die für Sol-Gel-Synthesen typischen Polykondensationsreaktionen der Trimethylsilyl-Endgruppen unter Abspaltung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids. Ein weiteres häufig freigesetztes Produkt stellt Chlortrimethylsilan dar, welches im Grünkörper der Poly(organosilylcarbodiimide) eingeschlossen ist und durch thermisches Erweichen des Materials entweicht bzw. durch Substitutionsreaktionen der nicht umgesetzten Si-Cl-Bindungen mit endständigen Trimethylsilylcarbodiimid-Gruppen entsteht.^[97, 98]



Beide Reaktionen finden während der Alterung bei niedriger Temperatur statt. Obwohl nach der Alterung der Gele durch FTIR-Spektroskopie weder Trimethylsilyl-Endgruppen noch Si-Cl-Bindungen detektiert

werden können, wird die Abspaltung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids und des Chlortrimethylsilans durch STA-MS/FTIR-Untersuchungen bis 500 °C nachgewiesen. In Abhängigkeit von den Herstellungs- und Alterungsbedingungen der Poly(organo)silylcarbodiimid-Verbindungen beträgt der Massenverlust vor der Hauptkeramisierung bis zu 10 Gew.-%.^[97, 98] Im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen Polycarbosilanen^[156, 157] sowie Polysilazanen^[158, 159] findet in dieser ersten Stufe der Keramisierung keine Freisetzung von oligomeren Fragmenten statt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Vernetzungsverhalten der linearen Poly(diorgano)silylcarbodiimide) mit niedrigem Polymerisationsgrad untersucht. Demnach hängt der Massenverlust durch Abspaltung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids aus den Kettenenden der Polymere von der Kettenlänge ab und beträgt im Temperaturbereich bis 300 °C ca. 30 Gew.-%. Die reaktiven Seitengruppen (Vinyl-, Silan-Gruppen) entlang der Polymerkette lassen sich thermisch vernetzen. Die Vernetzungsreaktionen finden parallel zu den Polykondensationsreaktionen im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C ohne zusätzlichen Massenverlust statt. Der Temperaturbereich der Vernetzungsreaktionen wird anhand der DTA-Signale der STA-Untersuchungen ermittelt, während der genaue Reaktionsablauf durch FTIR- und MAS-NMR-Spektroskopie untersucht wird.^[111]

Die Hauptkeramisierung findet im mittleren Temperaturbereich zwischen 450 und 600 °C statt.^[98, 109, 110] In dieser Stufe zersetzen sich die organischen Substituenten am Siliciumatom sowie die Carbodiimid-Gruppen. Die Summe der Energiebilanz aller Teilzersetzungsreaktionen weist einen exothermen Charakter auf. In einem schmalen Temperaturbereich oberhalb von 500 °C wird ein signifikanter Massenverlust von bis zu 30 Gew.-% festgestellt.^[98, 109, 110] Das Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte erstreckt sich von den protonierten organischen Seitengruppen bis hin zu Verbindungen, die aus Fragmenten der Seiten- und der Carbodiimid-Gruppen gebildet und als Nitrile oder Isonitrile freigesetzt werden, wobei Cyanwasserstoff das Hauptzersetzungsprodukt der Carbodiimid-Gruppe bei der Keramisierung darstellt.^[98, 110]

Intensiven Untersuchungen nach wird während der Hauptkeramisierung die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppe durch den Angriff von Zersetzungsfragmenten der organischen Substituenten der Siliciumatome eingeleitet, was die Molekülstruktur der detektierbaren gasförmigen Zersetzungsprodukte erklärt.^[120, 127] Trotz der Keramisierung bleibt ein geringer Anteil der Carbodiimid-Gruppen bis 1000 °C erhalten. Sie werden durch ihre charakteristische asymmetrische Valenzschwingung bei ca. 2152 cm⁻¹ in den FTIR-Spektren nachgewiesen und belegen eine außergewöhnliche thermische Beständigkeit der Carbodiimid-Gruppe in dieser Stoffklasse.^[98] Entscheidend für den Aufbau der Mikrostruktur und der Zusammensetzung der Keramik in diesem Stadium ist die Ausscheidung des freien, röntgenamorphen

Kohlenstoffs aus dem Polymergerüst, dessen Entstehung durch seine schwache Absorptionsbande bei 1564 cm^{-1} bestätigt wird.^[120]

Die Untersuchung der chemischen Umgebung einzelner Kerne durch MAS-NMR-Spektroskopie verdeutlicht die Änderung der Atomanordnung nach der Hauptkeramisierung. Aus den ^1H - sowie ^{13}C -MAS-NMR-Spektren geht eine signifikante Abnahme des Anteils der organischen Reste in der Materie hervor. Die Entstehung weiterer Kohlenstoffspezies wird jedoch nicht bestätigt. Die chemische Verschiebung der ^{15}N -Kerne der Carbodiimid-Gruppe von -324 nach -309 ppm gibt Hinweise auf die Entstehung der Si-N-Si-Strukturelemente, analog zum Siliciumnitrid.^[127, 160] Die Koordinationssphäre des Siliciums verändert sich beträchtlich. Im ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum werden nach der Keramisierung vier Signale nachgewiesen, die eindeutig den Strukturelementen $\text{CSiN}_2(\text{NCN})$, CSiN_3 , $\text{SiN}_2(\text{NCN})_2$ sowie $\text{SiN}_3(\text{NCN})$ zuordnen lassen und die Tendenz zur Bildung von SiN_4 -Tetraedern nahe legen.^[127]

Nach der Hauptkeramisierung befinden sich die zersetzten Poly(organosilylcarbodiimide) im thermisch stabilen Zustand. Über einen großen Temperaturbereich werden weder Massenänderungen noch Wärmesignale erfasst. Erst oberhalb von 900 °C wird der kohlenstoffgebundene Wasserstoff abgespalten.^[110] Die noch intakten Carbodiimid-Gruppen werden unter Freisetzung von molekularem Stickstoff sowie unter Ausscheidung von weiterem freien, röntgenamorphen Kohlenstoff quantitativ zersetzt.^[98, 127] Der Massenverlust dieser Zersetzungsstufe hängt vom Massenanteil des Stickstoffs im Material ab und kann bis zu 10 Gew.-% betragen.^[98, 127] Nach dem Abschluss dieser zweiten Keramisierungsstufe gehen die poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken in einen thermisch stabilen Zustand über und weisen bis zum Eintritt der Kristallisation oberhalb von 1500 °C hohe thermische Beständigkeit auf.

Nach der Zersetzung der Poly(organosilylcarbodiimide) oberhalb von 1000 °C werden die keramischen Materialien als Komposite aufgefasst, deren Mikrostruktur aus elementarem röntgenamorphen Kohlenstoff besteht, in dem röntgenamorphe Siliciumnitrid-Nanopartikel fein dispergiert sind. Die ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren zeigen nur die chemische Verschiebung der SiN_4 -Tetraeder bei -49 ppm .^[110, 127, 153] Im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1500 °C bleiben die poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken im röntgenamorphen Zustand und sie erfahren keine weiteren strukturellen Veränderungen.

Die keramische Ausbeute der Poly(diorganosilylcarbodiimide)^[109, 110] sowie der Poly(organosilsesquicarbodiimide)^[98] liegt zwischen 45 und 65% . Der hohe Massenverlust wird auf die Größe der organischen Substituenten am Silicium zurückgeführt, die während der Hauptkeramisierung in protonierter Form aus

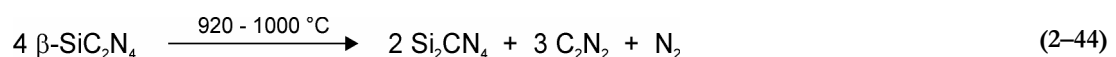
den Materialien entweichen.^[110] Reaktive Seitengruppen neigen zu Vernetzungsreaktionen, wodurch die keramische Ausbeute gesteuert und erhöht wird.^[109]

Ein besonderes Merkmal der poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken ist deren hoher Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt. Das N/Si-Verhältnis in der Keramik kann durch die Anzahl der siliciumgebundenen Carbodiimid-Gruppen sowie der Vernetzungsfähigkeit der Seitengruppen eingestellt werden. Poly(diorganosilylcarbodiimide) mit vernetzungsfähigen Seitengruppen weisen ein N/Si-Verhältnis von 1,3 auf,^[109, 110] während bei analogen Polymeren mit nicht vernetzungsfähigen Phenyl- bzw. Methylsubstituenten das N/Si-Verhältnis bei ca. 1 liegt.^[110] Bei den Poly(organosilsesquicarbodiimiden) beträgt das N/Si-Verhältnis 1,5.^[98, 120] Der Kohlenstoffgehalt wird individuell durch die Wahl der organischen Substituenten eingestellt und das C/Si-Verhältnis liegt im Bereich zwischen 1 und 5.^[109, 110, 120] Im Vergleich zu den gewöhnlichen poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken weisen die polysilazan-abgeleiteten Keramiken niedrigere N/Si- und C/Si-Verhältnisse auf, die kleiner als 1 sind.^[111, 153]

Siliciumdicarbodiimid

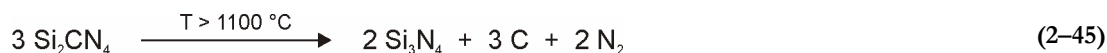
Aufgrund seiner Struktur weicht das Keramisierungsverhalten des Siliciumdicarbodiimids erheblich von dem der Poly(diorganosilylcarbodiimide) und Poly(organosilsesquicarbodiimide) ab.

Die thermische Behandlung des Siliciumdicarbodiimids bis 350 °C ist mit einem Massenverlust von 3 Gew.-% verbunden. Auch im Fall des Siliciumdicarbodiimids findet die Polykondensation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids statt, das anschließend zusammen mit den Chlortrimethylsilan- und den Lösungsmittelresten entfernt wird. Die Summe aller Reaktionen in diesem Stadium wird als Formierung des Rohprodukts betrachtet.^[96] Statt der typischen Hauptkeramisierung im mittleren Temperaturbereich zwischen 450 und 600 °C^[98, 109, 110] wandelt sich das formierte Siliciumdicarbodiimid zum polykristallinen Siliciumdicarbodiimid (β -SiC₂N₄) um. Bis 800 °C hat β -SiC₂N₄ dieselbe chemische Zusammensetzung wie das formierte, röntgenamorphe Siliciumdicarbodiimid. Die partielle Zersetzung von $\frac{3}{4}$ der Carbodiimid-Gruppen findet zwischen 920 und 1000 °C statt und führt nach einer Massenabnahme von 30 Gew.-% zum kristallinen Silicium(carbodiimid)nitrid (Si₂CN₄). Massenspektrometrisch werden nur Stickstoff und Dicyan (C₂N₂) als einzige gasförmige Produkte dieser Zersetzungsreaktion nachgewiesen.^[96]



Alle chemischen Umwandlungen des Siliciumdicarbodiimids lassen sich bis 1000 °C mit FTIR- sowie MAS-NMR-Spektroskopie verfolgen. Nach der Formierung bei 350 °C verschwinden die charakteristischen Signale der Trimethylsilyl-Endgruppen in den FTIR- und ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren. Die asymmetrische Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe bei 2158 cm⁻¹ erscheint im FTIR-Spektrum über den gesamten Temperaturbereich und ist die einzige kohlenstoffhaltige funktionelle Gruppe, die mittels ¹³C-MAS-NMR-Spektroskopie detektiert wird. Die Siliciumkerne des formierten und kristallinen Siliciumdicarbodiimids weisen eine einheitliche tetraedrische Koordination von vier Carbodiimid-Gruppen (Si(NCN)₄) auf, die dem Signal bei -104 ppm im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum zugeordnet wird. Die Entstehung des Silicium(carbodiimid)nitrids wird durch eine Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-MAS-NMR-Signals auf -67 ppm belegt, was auf eine (Si(NCN)N₃)-Koordination des Siliciums hindeutet. Die Ausscheidung des freien Kohlenstoffs bis 1000 °C wird aufgrund der weißen Farbe der polykristallinen Phasen ausgeschlossen.^[96, 101]

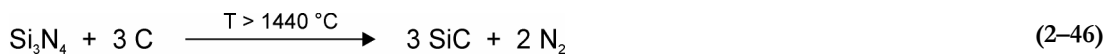
Die thermische Behandlung des Silicium(carbodiimid)nitrids oberhalb von 1100 °C hat die vollständige Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen unter Bildung einer röntgenamorphen Keramik zur Folge. Dabei wird ein Teil des Stickstoffs freigesetzt und der Kohlenstoff scheidet sich in der keramischen Matrix aus.^[95, 96]



Die chemische Verschiebung der Siliciumkerne im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum kommt bei -48 ppm vor und belegt somit die Entstehung des röntgenamorphen Siliciumnitrids, welches erst ab 1400 °C mit dem freien Kohlenstoff in einer Festkörperreaktion weiterreagiert. Die Auslagerung der Keramik bei 1400 °C führt zu einer Kohlenstoff/Stickstoff-Mischbesetzung der Siliciumtetraederecken (SiC_{4-x}N_x mit 0 ≤ x ≤ 4), welche durch weitere breite Signale im Bereich zwischen -10 und -22 ppm des ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrums zum Ausdruck kommt.^[96, 101]

2.2.3.9 Kristallisation der Poly(organosilylcarbodiimide)

Die Umwandlung der röntgenamorphen poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken zu polykristallinen Phasen wird durch die thermodynamische Stabilität des Si₃N₄/C-Systems bestimmt. Theoretische Berechnungen für das Si₃N₄/C-System sagen eine thermisch stabile Koexistenz vom Siliciumnitrid und Kohlenstoff in Kompositmaterialien bis 1440 °C vorher.^[122, 123] Temperaturen über 1440 °C initiieren die Festkörperreaktion zwischen Siliciumnitrid und Kohlenstoff, die zur Entstehung des polykristallinen Siliciumcarbids unter Freisetzung von Stickstoff führt.^[124, 127]



Die Bildung des Siliciumcarbids verlangt eine Umordnung der Atome in den Keramiken und wird durch einen geringen Massenverlust in der Thermogravimetrie sowie durch Auftreten der ^{29}Si -MAS-NMR-Signale für kohlenstoffkoordinierte Siliciumkerne angezeigt. Die Entstehung der kristallinen Phasen wird durch Röntgenbeugungsuntersuchungen erst nach längerer Auslagerung der Keramiken bei $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen und deutet auf eine kinetisch gehemmte Festkörperreaktion hin, die auf langsamen Diffusionsprozessen in der festen Materie basiert. Die Kristallisation wird bei ca. $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschlossen. Bei dieser Temperatur werden nach der Reaktionsgleichung (2–46) stöchiometrische Mengen an Stickstoff freigesetzt und in den ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren dominiert die chemische Verschiebung der vierfach kohlenstoffkoordinierten Siliciumkerne. Das Kornwachstum im Siliciumcarbid ist durch die Intensivierung und Verschärfung der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen nachweisbar.^[127, 153]

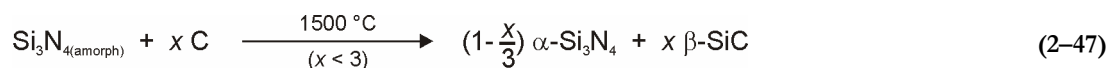
Die chemische Zusammensetzung der poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken kann in einem weiten Bereich durch die Wahl der bei der Synthese eingesetzten Chlorsilane eingestellt werden (Abschnitt 2.2.3.8).^[109, 110, 120] Während das N/Si-Verhältnis immer größer als 1 ist, nimmt das C/Si-Verhältnis Werte an, die auch kleiner 1 sein können. Das Kristallisationsverhalten sowie die endgültige Phasenzusammensetzung der Keramiken werden allein durch den Kohlenstoffgehalt festgelegt. Der Kohlenstoffgehalt entscheidet über den Umsatz seiner Reaktion mit dem Siliciumnitrid (2–46)^[153] und erlaubt die Einteilung der poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken bezüglich ihrer Kristallisation in drei Gruppen.

Keramiken mit einem C/Si-Verhältnis von 1 wandeln sich bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ analog der Reaktionsgleichung (2–46) zu reinem polykristallinem Siliciumcarbid um. Einen Vertreter dieser Gruppe stellt Poly(methylsilsesquicarbodiimid) dar, welches nach seiner Kristallisation als polykristallines β -SiC mit einem geringen Anteil an α -SiC vorliegt. Beim Durchlaufen der Temperatur um $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ entstehen intermediär die kristallinen Phasen des α - sowie β - Si_3N_4 , die sich durch schwache Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen identifizieren lassen. Spuren von Stickstoff in der polykristallinen Keramik werden in vernachlässigbaren Mengen durch Elementaranalyse nachgewiesen.^[124, 127]

Die Kristallisation der Keramiken mit einem größeren C/Si-Verhältnis als 1 führt zwangsläufig zu SiC/C-Kompositkeramiken. Solche Keramiken werden aus Poly(diorganosilylcarbodiimiden) sowie Poly(organosilsesquicarbodiimiden) mit kohlenstoffreichen Substituenten am Polymergerüst hergestellt.^[110, 120] Einen außergewöhnlichen Einfluss auf die Kristallisation übt ein Überschuss an freiem Kohlenstoff in der keramischen Matrix aus. Dabei wird die Diffusion im Material durch die Bildung von

Nanodomänen aus graphenartigen Kohlenstoffschichten (turbostratischer Kohlenstoff) gehemmt. Poly(phenylsilylcarbodiimide) zeigen dieses Verhalten, die erst ab 1700 °C mit merklicher Geschwindigkeit kristallisieren und ab 2000 °C zusätzlich eine kristalline Graphitphase aufweisen.^[110, 119]

Die siliciumdicarbodiimid-abgeleitete Keramik weist nach der Zersetzung des Silicium(carbodiimid)nitrids die Zusammensetzung $\text{SiC}_{0,45}\text{N}_{1,40}$ auf und stellt die einzige bekannte Keramik dieser Stoffklasse mit einem kleineren C/Si-Verhältnis als 1 dar. Den ²⁹Si-MAS-NMR-Untersuchungen nach setzt die Kristallisation dieser Keramik bei 1400 °C unter Bildung von kohlenstoffkoordiniertem Silicium ein. Aufgrund des niedrigen Kohlenstoffgehalts spielt die Entstehung des Siliciumcarbids bei der Kristallisation eine untergeordnete Rolle. Sie wird erst nach isothermer Auslagerung bei 1600 °C durch Röntgenbeugungsexperimente festgestellt. Von Bedeutung ist in diesem Fall die Umwandlung des röntgenamorphen Siliciumnitrids zu den kristallinen Modifikationen α - sowie β - Si_3N_4 , die bei einer Temperatur von 1500 °C abgeschlossen wird. Das Endprodukt der Kristallisation ist eine $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ -Kompositkeramik.^[101, 153]



Die Siliciumcarbodiimid-Chemie erweist sich als besonders vorteilhaft für die Herstellung sauerstofffreier SiCN-Keramiken. Durch Molekulardesign lassen sich keramische Hochleistungswerkstoffe herstellen, deren Eigenschaftsprofil durch Variation der chemischen Zusammensetzung gezielt auf die Anforderungen abgestimmt werden kann. Das Spektrum der möglichen Produkte erstreckt sich von temperatur- und oxidationsbeständigen Gläsern bis hin zu $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}/\text{C}$ -Verbundmaterialien mit exzellenten mechanischen Eigenschaften.^[153] Auch unter wirtschaftlichen Aspekten ist dieses System aufgrund der Verfügbarkeit preiswerter Ausgangssubstanzen sowie der milden Reaktionsbedingungen der Flüssigphasen-Chemie interessant.^[124]

In der vorliegenden Arbeit wird die Siliciumcarbodiimid-Chemie erneut aufgegriffen. Ziel der Untersuchungen stellt die Entwicklung eines sogenannten Templatverfahrens für die Herstellung 2D-angeordneter Nanostrukturen im Si/C/N-System dar. Der Einfluss der Nanodimensionierung auf das thermische Verhalten wird untersucht und mit den literaturbekannten Erkenntnissen über SiCN-Bulk-Keramiken verglichen.

2.2.4 Polymerabgeleitete Keramiken

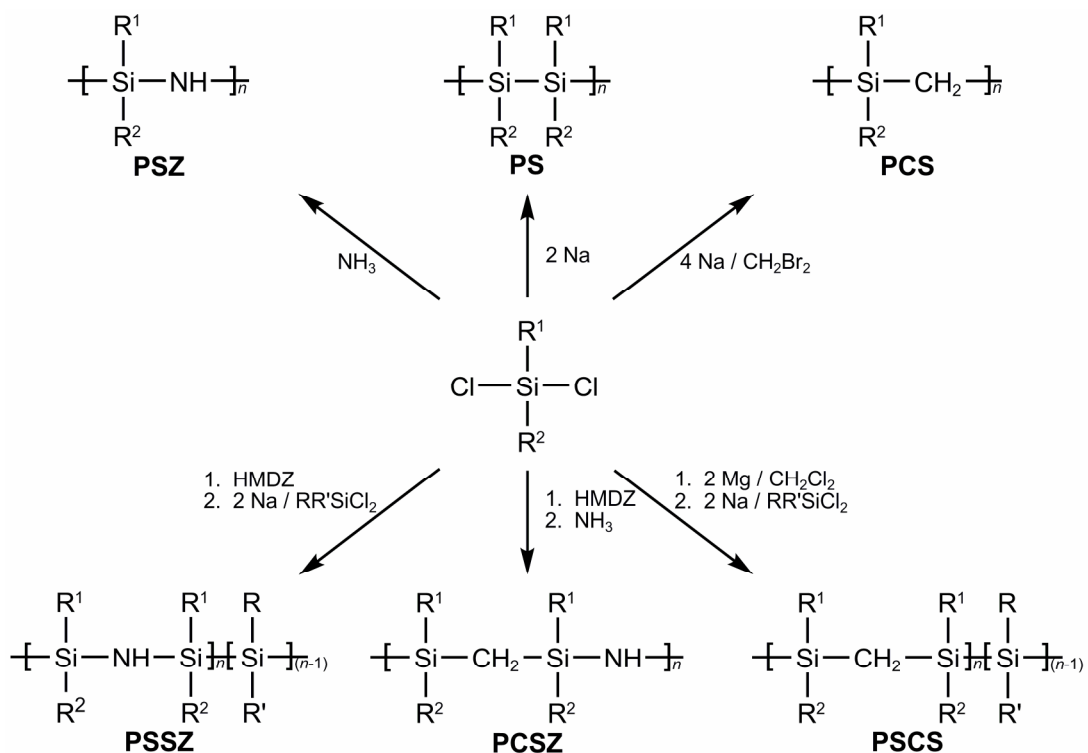
2.2.4.1 Organosiliciumpolymere

Die Polymerchemie des Siliciums hat ihren Ursprung in den Anfängen des 20. Jahrhunderts als in Anlehnung an die organischen Polymere Versuche zur Herstellung von Si-Si-Polymerketten, sogenannte Polysilane, mit $[-SiR_2-]_n$ -Wiederholungseinheiten unternommen wurden.^[161, 162] Aufgrund des niedrigen Polymerisationsgrades, der Hydrolyseempfindlichkeit der Si-Si-Bindung sowie der Schwierigkeiten bei der Herstellung in großtechnischem Maßstab hat diese Polymerklasse lange Zeit kein nennenswertes technisches Interesse erlangt.^[163] Erst die *Müller-Rochow*-Synthese^[164] ermöglichte die Herstellung der Chlororganosilane in großen Mengen und trieb so die Entwicklung der Siliciumchemie im Hinblick auf die Produktion siliciumhaltiger Polymere voran. Zu den ersten Polymerklassen des Siliciums gehören die Polysiloxane sowie die Polysilane, von denen eine breite Produktpalette technische Anwendung findet. Polysiloxane werden aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in *Life-Science* Produkte sowie bei der Veredelung von Oberflächen eingesetzt. Sie werden unter dem Namen ORMOSILE bzw. ORMOCERE vermarktet und finden eine breite Anwendung.^[142, 143] Polysilane weisen exzellente optische, elektronische sowie photophysikalische Eigenschaften auf und sind in Schlüsseltechnologien integriert.^[163, 165]

Die Tendenz der Organosiliciumverbindungen zur Bildung sauerstofffreier Siliciumkeramiken wurde zum ersten Mal im Jahr 1956 bei der Zersetzung des Tetramethylsilans sowie Tetraethylsilans bei 700 °C festgestellt.^[166] Zwei Jahrzehnte später gelang *Yajima*^[167, 168] die Herstellung der ersten SiC-Faser durch thermische Zersetzung und anschließende Keramisierung des Polydimethylsilans.^[169, 170] Quasi gleichzeitig stellten *Verbeek* und *Winter*^[171, 172] die ersten Si_3N_4/SiC -Verbundmaterialien durch Keramisierung stickstoffhaltiger Organosiliciumverbindungen her. Beide Meilensteine verdeutlichten das Anwendungspotenzial der hochmolekularen Organosiliciumverbindungen für die Herstellung keramischer Werkstoffe und das führte zur Einführung einer neuen Werkstoffklasse, den sogenannten polymerabgeleiteten Keramiken (*polymer derived ceramics*, PDCs). Der Schwerpunkt des wissenschaftlich-technischen Interesses an den polymerabgeleiteten Keramiken verlagert sich immer stärker auf die Optimierung der Eigenschaften der Ausgangspolymere, im Hinblick auf ihre Verarbeitbarkeit von der Formgebung bis zu ihrer Umwandlung in dichte keramische Formkörper.^[173] Eine große Anzahl präkeramischer Vorläufer sind bereits kommerzialisiert und werden zum Beispiel als oxidationsbeständige Beschichtungen oder keramische Klebstoffe angewandt.^[390]

Anhand der chemischen Zusammensetzung und des strukturellen Aufbaus der Polymerkette werden die Organosiliciumpolymere in den Hauptkategorien Polysilane (PS), Polycarbosilane (PCS), Polysilacarbosilane (PSCS), Polysilazane (PSZ), Polysilasilazane (PSSZ) und Polycarbosilazane (PCSZ) unterteilt.^[174]

Weitere Unterscheidungsmerkmale basieren auf den funktionellen Seitengruppen, die das chemische Verhalten der Polymere bestimmen und spielen eine untergeordnete Rolle. Durch geeignete Wahl der Ausgangsverbindungen für die Polymersynthese können durch thermisch induzierte Zersetzung röntgenamorphe Keramiken hergestellt werden, die entweder den binären Si/C-, Si/N-Systemen oder dem ternären Si/C/N-System zu zurechnen sind und nach Kristallisation als Si₃N₄/SiC/C-Verbundmaterialien vorliegen.^[175] Die Strukturmerkmale sowie die wichtigsten Synthesemethoden dieser Polymere sind im Schema 2–4 dargestellt.^[174]



Schema 2–4: Chemische Struktur und Synthesereaktionen der Organosiliciumpolymere aus Dichlorsilanen für die Herstellung polymerabgeleiteter Keramiken im Si/C/N-System.^[174]

Der Begriff „Keramik“ bezeichnet makroskopisch geformte massive unlösliche Festkörper aus anorganisch-nichtmetallischen Materialien, sogenannte Funktions- und Konstruktionskeramiken, deren Herstellungsprozess durch ihre thermische Behandlung bei hoher Temperatur ($T > 800 \text{ °C}$) abgeschlossen wird. Die technisch interessanten Keramiken, Siliciumcarbid und Siliciumnitrid, werden durch das klassische pulvermetallurgische Verfahren hergestellt, welches auf der Verdichtung von feinen Pulvern während des Sinterprozesses basiert.^[175] Die Technologie der polymerabgeleiteten Keramiken eröffnet neue Wege zur Entwicklung neuer keramischer Funktionsmaterialien mit hohem technischem Anwendungspotenzial.^[176] Durch die Möglichkeit zur chemischen Modifikation der Ausgangsstoffe werden die Eigenschaften der Polymere so eingestellt, dass deren Verarbeitung zu keramischen Fasern,^[177] Beschichtungen,^[178] Schäumen,^[179] Membranen^[180] und 3D-Mikrostrukturen^[112, 181] für Hochtemperatur-

anwendungen möglich ist. Dabei handelt es sich um keramische Strukturen, die durch Verarbeitung keramischer Pulver nicht hergestellt werden können.^[205] Viele dieser neuartigen keramischen Funktionsmaterialien sind als Massenprodukte in der Automobil-, Halbleiter- und Telekommunikationsindustrie integriert und Basis für die Erschließung neuer Schlüsseltechnologien der Zukunft.^[182]

2.2.4.2 Verarbeitung der Organosiliciumpolymere

Der direkte Vergleich der klassischen pulvermetallurgischen Methode mit der Polymermethode zeigt die Vorteile der Herstellung der Siliciumkeramiken durch den Einsatz polymerer Vorläuferverbindungen. Die Unterschiede beider Methoden liegen in den jeweiligen Verarbeitungsmöglichkeiten und den daraus entstehenden Materialeigenschaften.^[175]

Die pulvermetallurgische Methode läuft über mehrere Schritte ab und wird durch die Verdichtung des Materials beim Sinterprozess abgeschlossen. Sie beschränkt sich auf die binären Systeme SiC und Si₃N₄, die sich über die flüssige Phase durch den Lösungs-/Wiederausscheidungsmechanismus verdichten lassen. Für die Verarbeitung der Ausgangskomponenten werden Hilfsstoffe wie Bindemittel zur Formstabilisierung sowie Sinteradditive (Y₂O₃, Al₂O₃ und MgO) zur Bildung der eutektischen Schmelze benötigt.^[183] Die Überreste der Sinteradditive liegen in Form einer sekundären oxidischen Glasphase im Endprodukt vor und setzen durch ihr thermisches Erweichen die Temperaturstabilität der Werkstoffe herab.^[184, 185] Die Keramiken aus der pulvermetallurgischen Methode liegen als polykristalline Formkörper vor. Ihre mechanischen Eigenschaften werden durch die entstehende Mikrostruktur (Gefüge) festgelegt.^[183, 186]

Die Verarbeitung und Formgebung der Polymere zu den endgültigen Werkstoffen erfolgt durch Standardverfahren, wie Spritzgieß-, Press-, Umformverfahren und Extrudieren, die in der Kunststofftechnik etabliert sind.^[187] Thermisch induzierte Vernetzungsreaktionen verfestigen die Form der Grünkörper, bevor sie in der anschließenden Temperaturbehandlung keramisiert werden. Durch die Polymermethode wird der Einsatz von Hilfsstoffen vermieden und die Reinheit der Endprodukte erhöht. Nach der Keramisierung und kurzzeitiger Auslagerung bei 1000 °C befinden sich die polymerabgeleiteten Keramiken in einem thermisch stabilen Zustand^[122] und weisen vergleichbare thermomechanische Eigenschaften mit den klassischen Keramiken auf.^[65, 195] Für einen weiten Temperaturbereich liegen sie im röntgenamorphen Zustand ohne erkennbare Mikrostruktur vor, wodurch die mechanische Festigkeit aufgrund der fehlenden dreidimensionalen Defekte (Korngrenzen) erhöht wird.

Gegen die Herstellung massiver technischer Konstruktionskeramiken aus Siliciumpolymeren spricht die starke Schrumpfung der Formkörper während der Keramisierung.^[188] Bei der Umwandlung der Polymere

zu Keramiken wird ein Massenverlust von 10 – 30 Gew.-% verzeichnet, der durch Zersetzung der organischen Reste zustande kommt. Parallel dazu wird eine Schrumpfung der Formkörper verzeichnet, welche durch Verdichtung der Masse ausgelöst wird. Die Volumenabnahme wird durch die systembedingte Erhöhung der Dichte von ca. 1 g cm^{-3} in den Polymeren auf ca. 3 g cm^{-3} in den Keramiken verursacht und kann bis zu 50 Vol.-% des Anfangsvolumens betragen.^[175] Im Vergleich dazu führt die Verdichtung der Keramiken über den Sinterprozess zu einer Volumenabnahme, die in der Größenordnung um die 15 Vol.-% liegt.^[65, 175] Der Massenverlust und die Schrumpfung werden durch Beimengung von aktiven sowie passiven Füllstoffen in der Polymermatrix verhindert, wodurch die gasförmigen Zersetzungsprodukte erneut chemisch gebunden werden bzw. die Ausgangsdimension erhalten bleibt.^[188]

Über die Polymermethode sind röntgenamorphe Keramiken in multinären Systemen zugänglich. Die chemische Modifizierung der Organosiliciumpolymere sowohl mit nichtmetallischen^[189] als auch mit metallorganischen^[190, 191] niedermolekularen Komponenten ermöglicht die Herstellung von Keramiken mit einer Elementverteilung auf atomarer Ebene. So gelingt die Einstellung und Optimierung des Eigenschaftsprofils dieser Keramiken durch die chemische Zusammensetzung und die molekulare Struktur der Polymere,^[175] ähnlich zu dem Sol-Gel-Prozess (Abschnitt 2.2.3.7).^[315, 317]

2.2.4.3 Eigenschaften polymerabgeleiteter Keramiken

Die technische Bedeutung der polymerabgeleiteten Keramiken basiert auf den Verarbeitungsmöglichkeiten sowie auf der Variation der homogenen chemischen Zusammensetzung bis auf atomare Ebene. Solche Keramiken besitzen besondere isotrope Funktionseigenschaften, die für die vielfältigen technischen Anwendungen notwendig sind. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften werden durch makroskopische Strukturmerkmale wie dem Aufbau der Mikrostruktur sowie der Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt.

Die Umwandlung der polymeren Grünkörper in Keramiken ist mit einem hohen Massenverlust und einer starken Volumenabnahme verbunden.^[188] Bedingt durch die thermische Abspaltung der organischen Reste (gasförmige Zersetzungsprodukte) und die Schrumpfung sind die polymerabgeleiteten Siliciumkeramiken durch Risse^[188] und eine ausgeprägte Porenstruktur^[192, 193] gekennzeichnet, die einen Anteil von 15% des Gesamtvolumens ausmachen können. Die Poren entstehen durch die Freisetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte und zählen zu den wichtigsten Defekten, die zum Versagen der keramischen Konstruktionswerkstoffe führen.^[194] Aus diesem Grund sind reine polymerabgeleitete SiCN-Keramiken für den Einsatz unter starker mechanischen Beanspruchung nicht geeignet.^[188]

Im Vergleich zu konventionellen Keramiken sind in polymerabgeleiteten Keramiken aufgrund ihrer additivfreien Herstellung keine Korngrenzen in Form einer sekundären oxidischen Phase vorhanden.^[195] Sie weisen nach der Keramisierung eine homogene chemische Zusammensetzung auf und sind röntgenamorph. Für ihre Anwendung bis zu Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur von 1400 °C sind diese strukturellen Eigenschaften der polymerabgeleiteten Keramiken von Vorteil, da ihr erhöhter Kriechwiderstand jegliche plastische Verformung des Werkstoffs unterbindet.^[192] Das besondere Merkmal im Kriechverhalten liegt in der Ausbildung von SiC- und Si₃N₄-Nanokristalliten beim Anlegen einer mechanischen Belastung bei hohen Temperaturen, welche die keramische Matrix stabilisieren. Die chemische Zusammensetzung ändert sich dabei nicht.^[193, 195] Die Kriechgeschwindigkeit der polymerabgeleiteten Keramiken ist um zwei Größenordnungen niedriger als die der konventionell gesinterten Siliciumkeramiken, die aufgrund der oxidischen Glasphase schon ab niedrigeren Temperaturen (1350 °C) ein ausgeprägtes Kriechverhalten aufweisen.^[185, 192]

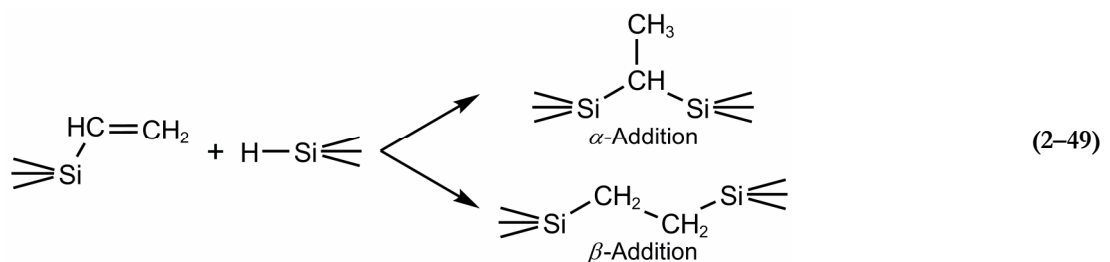
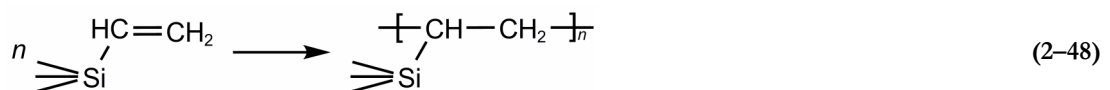
Sauerstofffreie polymerabgeleitete Siliciumkeramiken werden unter inerten Bedingungen, d.h. unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit hergestellt. Sowohl die Polymere als auch die intermediären keramischen Phasen enthalten reaktive Zentren, die mit Sauerstoff und Wasser irreversibel reagieren. Erst nach abgeschlossener Keramisierung zeigen die SiCN-Keramiken eine exzellente Oxidationsbeständigkeit, die eine technische Anwendung bis 1600 °C erlaubt.^[196] Bei thermischer Auslagerung unter Luft bildet sich auf der Oberfläche der SiCN-Keramik eine dichte Siliciumdioxid-Schicht. Diese Passivierungsschicht besteht aus α -Cristobalit,^[195] der einen sehr niedrigen Sauerstoff- und Stickstoffdiffusionskoeffizienten aufweist, wodurch der Stofftransport durch die Schicht stark gehemmt wird.^[197] Dadurch wird erstens eine weitere Oxidation der Keramik verhindert und zweitens die Reaktion zwischen Siliciumnitrid und Kohlenstoff zum Siliciumcarbid und Stickstoff vollständig unterbunden. Stattdessen findet die Kristallisation von α -Si₃N₄ sowie α -SiC unter Bildung eines Si₃N₄/SiC/C-Verbundmaterials mit hohem Kriechwiderstand statt.^[195, 196]

Aufgrund des röntgenamorphen Zustands gehören die SiCN-Keramiken zusammen mit den SiOC-Keramiken zu den keramischen Gläsern.^[42] Bereits in ihrem röntgenamorphen Zustand besitzen SiCN-Keramiken hohe Verschleißfestigkeit sowie ausgezeichnete Temperatur-, Korrosions-, und Oxidationsbeständigkeit, die mit den entsprechenden Eigenschaften der gesinterten Keramiken (SiC, Si₃N₄) vergleichbar sind.^[195, 196] Trotz ihrer geringen mechanischen Festigkeit bieten polymerabgeleitete Keramiken aufgrund des polymerartigen Vorläufers sowie der niedrigen Keramisierungstemperatur eine Fülle an Möglichkeiten, die ihre Verarbeitung zu Schichten sowie faserverstärkten Konstruktions- und Verbundwerkstoffen erlauben.^[175] Dadurch finden diese Anwendung in Bereichen statt, wo pulvermetallurgisch hergestellte Keramiken nicht eingesetzt bzw. verarbeitet werden können.

2.2.4.4 Vernetzungsreaktionen

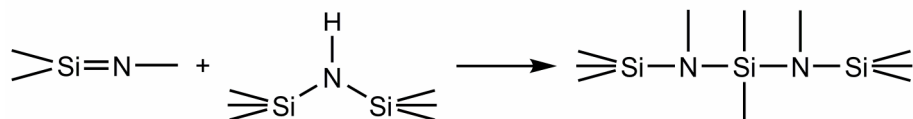
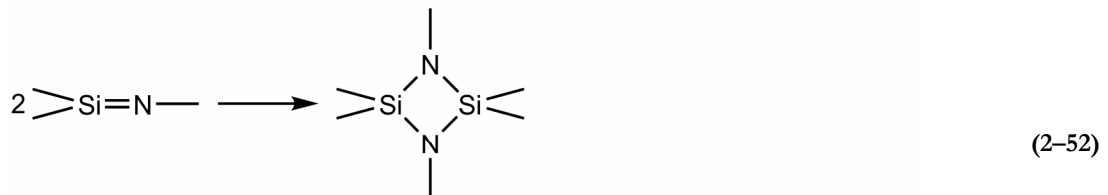
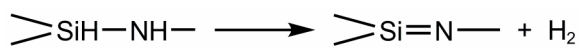
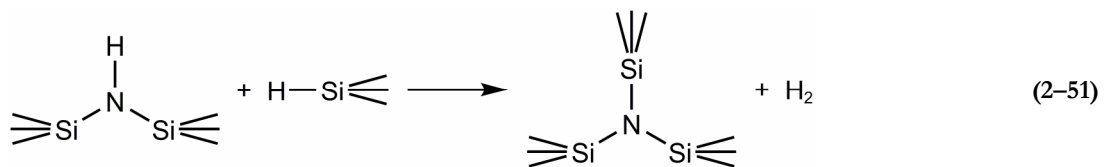
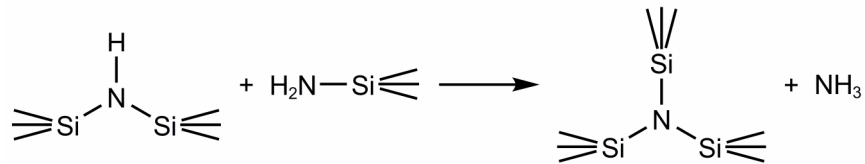
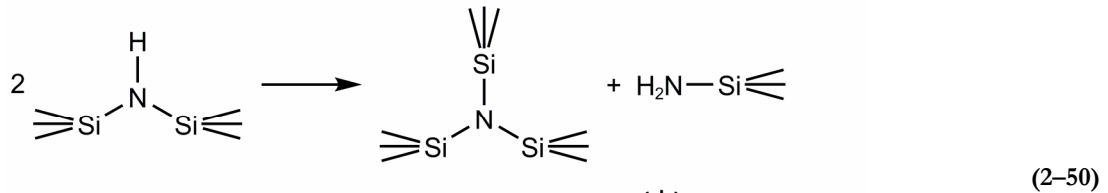
Die Verarbeitung der Organosiliciumpolymere zu geformten Grünkörpern mit definierter Struktur verläuft direkt über die flüssige Phase der reinen Polymere^[168] bzw. deren Lösungen^[178] oder indirekt über kaltisostatisches (CIP) bzw. heißisostatisches (HIP) Pressen vorvernetzter Pulver.^[187, 188, 198] Die Stabilisierung der Form des Grünkörpers wird durch intra- und intermolekulare Vernetzungsreaktionen erreicht, die eine Verformung des Werkstoffs während des Keramisierungsprozesses durch Erweichen oder Verschmelzen des Materials verhindern.^[175] Die Vernetzung wird über reaktive funktionelle Seitengruppen entlang der Polymerkette des Polymergerüsts gesteuert und kann dadurch individuell auf die Anforderungen des Formgebungsverfahrens abgestimmt werden. Die thermisch induzierten Vernetzungsreaktionen finden je nach Wahl und Reaktivität der funktionellen Gruppen im Temperaturbereich zwischen 120 und 500 °C statt.^[157, 159]

Bei der Herstellung polymerabgeleiteter keramischer Werkstoffe haben sich für die Vernetzung besonders die Bindungsknüpfungsreaktionen wie Polymerisations- und Additionsreaktionen der Vinyl-^[115, 193] und Allyl-Gruppe^[181] bewährt. Bei diesen Reaktionen handelt es sich um die Vinylpolymerisation und die Hydrosilylierung, die bei allen Polymerklassen einsetzbar sind und zwischen den Substituenten des Siliciums ab 120 °C stattfinden.^[174] Beide Reaktionen führen zur primären Quervernetzung der Polymere ohne Massenverlust und Volumenabnahme. In diesem Stadium hängt die Vernetzungsgeschwindigkeit nur von der Konzentration und dem Verhältnis der beteiligten reaktiven Gruppen ab.^[158]

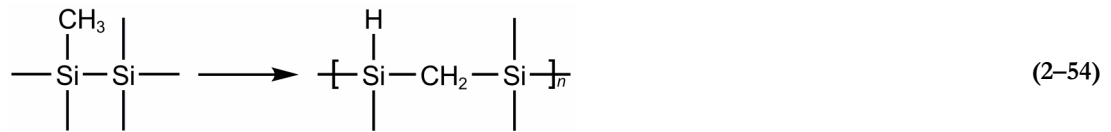


Weitere Vernetzungsreaktionen laufen im Temperaturbereich zwischen 200 und 500 °C in Form von Eliminierungen unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen ab. Diese Reaktionen sind polymerspezifisch und führen zu (Si-N-Si)-, (Si-C-Si)- sowie (Si-Si)-Struktureinheiten, die typische Wiederholungseinheiten der Polymerketten darstellen.^[174] Bei der zweistufigen Transaminierung und der intermolekularen Dehydrokopplung zwischen Amin- (N-H) und Silan-Gruppen (Si-H) werden Wasserstoff und Ammoniak abgespalten. Beide Vernetzungsreaktionen sind ausschließlich bei den Polysilazanen zu finden und verlaufen im Temperaturbereich zwischen 250 bis 500 °C. Einen speziellen

Fall hierbei stellt die 1,2-Dehydrokopplung dar, die über die Bildung von Silylimin-Gruppen (Si=N) weitere Cycloadditionen sowie Insertionsreaktionen einleitet und zur Erhöhung des Vernetzungsgrades beiträgt.^[159]



Die Dehydrokopplung verläuft zwischen zwei Silan-Gruppen (Si-H) ab 475 °C und führt zur Bildung von Si-Si-Bindungen,^[157] die eine wichtige funktionelle Gruppe für die Kumada-Umlagerung^[199] der methylsubstituierten Organosiliciumpolymeren bei 600 °C darstellt. Die Kumada-Umlagerung ist eine typische Reaktion der Polymethylsilane. Über einen radikalischen Kettenreaktionsmechanismus werden hauptsächlich Methylen-Gruppen (CH₂) in die Si-Si-Bindungen eingebaut.^[157, 159] Dadurch bietet sich die Möglichkeit kleine organische Substituenten im keramischen Netzwerk einzubinden, wodurch der Kohlenstoffgehalt in der Keramik sowie die keramische Ausbeute erhöht werden.^[157]



Die Abspaltung von Wasserstoff und Ammoniak in den Vernetzungsreaktionen der Organosiliciumpolymere leitet die Hauptkeramisierung ein, wodurch der Übergang vom organischen in den anorganischen Zustand stattfindet. Das Spektrum der gasförmigen Zersetzungsprodukte während der Hauptkeramisierung im mittleren Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C umfasst Wasserstoff, Ammoniak sowie niedermolekulare Kohlenwasserstoffe. Durch Abspaltung der wasserstoffhaltigen Verbindungen wird ein Massenverlust hervorgerufen, der zugleich zur Verdichtung der Keramik führt.^[158]

Im Gegensatz zu den thermisch induzierten Vernetzungsreaktionen, die stets das gesamte Volumen des Grünkörpers betreffen, ermöglichen Vernetzungsreaktionen, die auf Photolithographieprozesse beruhen, lokale, lateral aufgelöste Vernetzungen. Damit kann eine kontrollierte Mikrostrukturierung der SiCN-Keramiken erfolgen. Solche photolithographie-basierten Prozesse sind bereits in der Halbleiter- und Mikroelektronikindustrie etabliert. Die Vernetzung modifizierter Organosiliciumpolymere mit lichtempfindlichen Substanzen (Photoresist) wird üblicherweise bei milden Temperaturen initiiert. So ermöglichen zum Beispiel 2-Isocyanatoethyl-methacrylat^[112, 113] und η^5 -Cyclopentadienylmethyltrimethylplatin^[181] eine partielle Vernetzung durch UV-Belichtung über Photomasken^[113] oder Laserbestrahlung,^[112, 181] wodurch 2D- und 3D-mikrostrukturierte SiCN-Keramiken (Nano-Stereo-Lithographie) (Abbildung 2-7) hergestellt werden können.

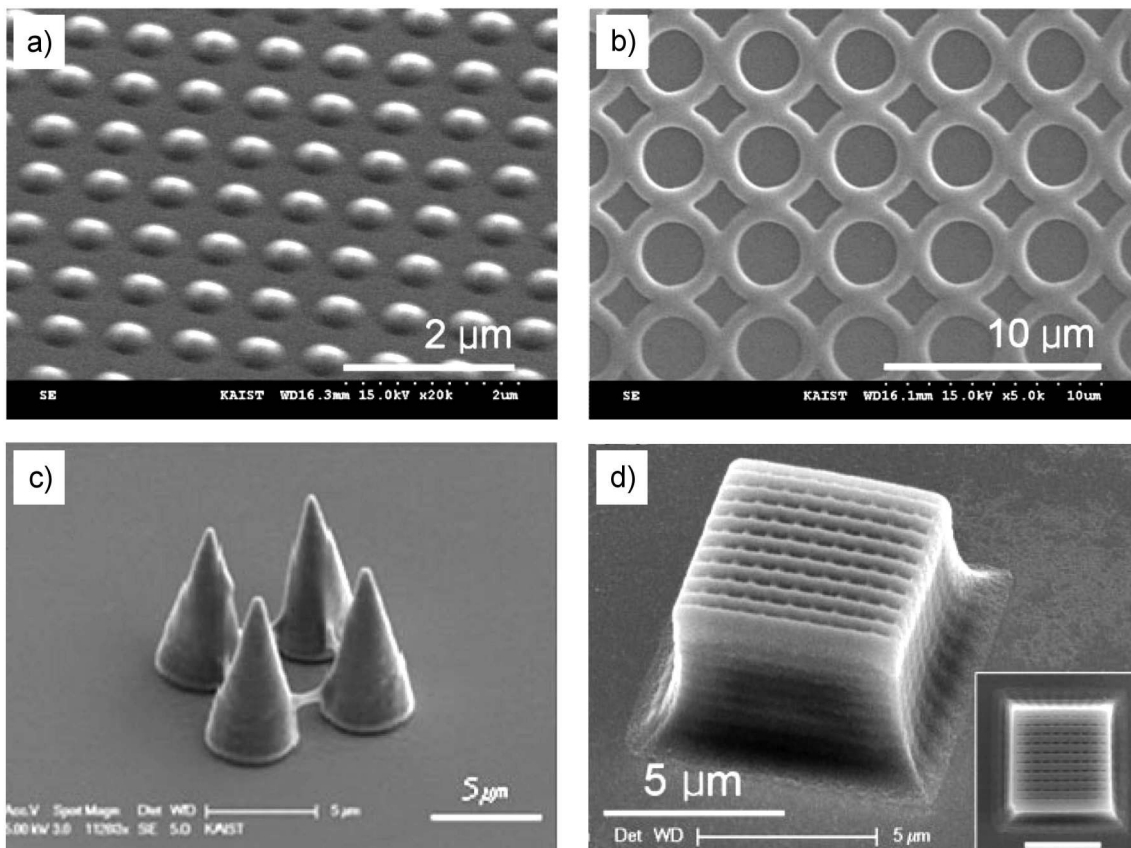


Abbildung 2–7: REM-Aufnahmen 2D- und 3D-nanostrukturierter keramischer a) punktartiger, b) kreisförmiger und c) konusförmiger Strukturen sowie d) holzartiger Porenstrukturen, hergestellt nach der Nano-Stereo-Lithographie-Methode.^[112, 181]

Zur Herstellung einfacher Mikrostrukturen aus vernetzungsfähigen Organosiliciumpolymeren hat sich die Templatmethode (soft-Lithographie) besonders bewährt (Abbildung 2–8). Nach der Beschichtung der mikrostrukturierten Template mit präkeramischen Vorläufern, die Spuren der Radikalstarter 1,1-Bis(*tert*-butylperoxy)-3,3,5,-trimethylcyclohexan^[115] bzw. Dicumylperoxid (DCP)^[114] enthalten, erfolgt die Vernetzung über radikalische Vernetzungsreaktionen bei milden Temperaturen zwischen 70 und 140 °C. Die Mikrostrukturen werden nach Entfernung der Template keramisiert.^[114, 115]

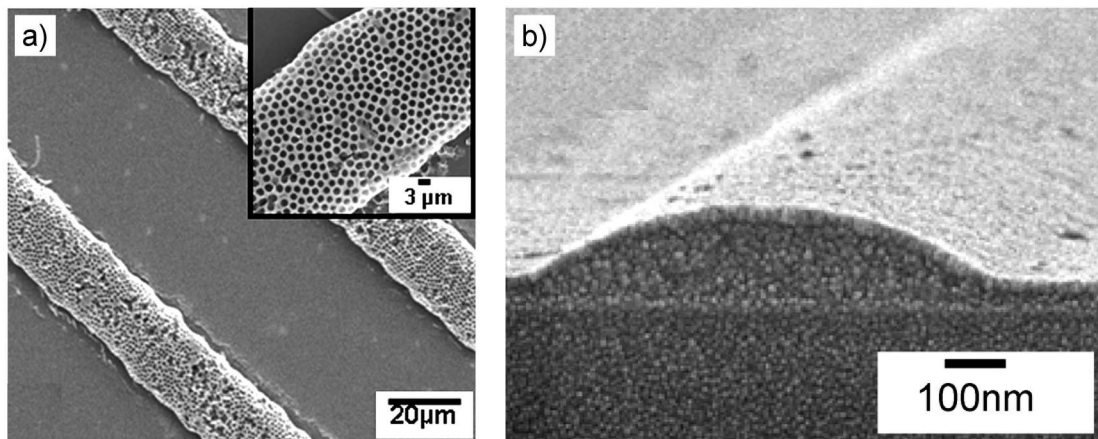


Abbildung 2-8: REM-Aufnahmen a) poröser und b) massiver keramischer Mikrostrukturen, hergestellt nach der templat-gestützten Soft-Lithographie-Methode.^[114, 115]

Siliciumkeramiken können aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften für die Herstellung funktioneller mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) genutzt und unter extremen Bedingungen eingesetzt werden.^[200] Die Entwicklung solcher Systeme basiert seit Jahrzehnten auf dem selektiven Ätzen einkristalliner sowie polykristalliner Substrate, die über Gasphasenprozesse abgeschieden werden.^[182] Die polymerabgeleiteten mikroelektromechanischen Systeme können durch die vielfältigen Prozessierungsmöglichkeiten weitere wichtige Eigenschaften wie eine große Oberfläche^[179, 180] sowie eine, über die chemische Zusammensetzung, einstellbare Bandlücke aufweisen. Die Einstellung der elektrischen Eigenschaften zwischen Halbleiter^[201] und Isolatoren^[202] machen sie zu leistungsfähigen Komponenten auf dem Gebiet der Sensorik. Im Rahmen dieser Arbeit werden durch Infiltrationstechniken zum ersten Mal nanodimensionierte 2D-angeordnete Strukturen im Si/C/N-System aus ausgewählten kommerziell erhältlichen Organosiliciumpolymeren hergestellt.

2.2.4.5 Keramisierung unter Inertgas

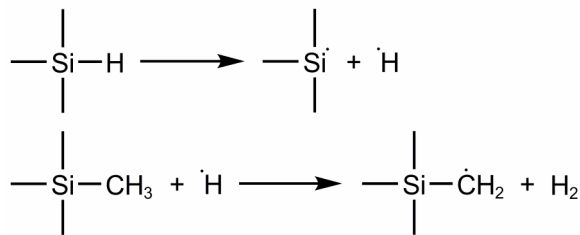
Der komplexe Reaktionsmechanismus der Keramisierung der Organosiliciumpolymere umfasst die homolytische Spaltung der Si-H-, Si-C- und C-H-Bindungen sowie die Rekombination von Radikalen. Die Aufklärung des Keramisierungsmechanismus basiert auf Untersuchungen der thermischen Zersetzung niedermolekularer Modellsubstanzen wie Trimethylsilan^[203] $((\text{CH}_3)_3\text{SiH})$ sowie Tetramethylsilan^[204] $(\text{Si}(\text{CH}_3)_4)$ in der Gasphase. Beide Verbindungen zersetzen sich unter inerten Bedingungen ab 700 °C und zeigen ein breites Spektrum an Zersetzungsprodukten in der Gasphase sowie im festen Rückstand, die strukturelle Ähnlichkeiten mit den Zersetzungsprodukten und den intermediären keramischen Stufen der Organosiliciumpolymere aufweisen, obwohl die letzte in der kondensierten Phase stattfindet.^[157] Die Reihenfolge der ablaufenden Zersetzungsreaktionen mit steigender Temperatur hängt von der Dissoziationsenergie der beteiligten Bindungen und der Reaktivität der funktionellen Gruppen ab. In

Organosiliciumpolymeren nimmt die Dissoziationsenergie der vorhandenen Bindungen in der Reihe von Si-N über Si-H, Si-Si, Si-C bis C-H zu.^[158]

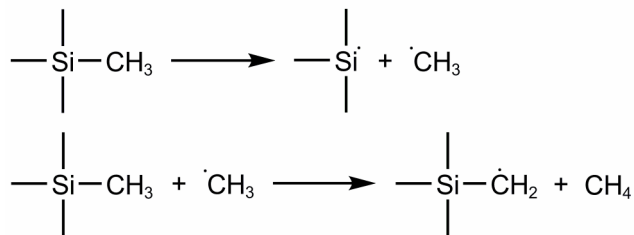
Im Fall der stickstoffhaltigen präkeramischen Vorläufer (PSZ, PCSZ) beginnt die Hauptkeramisierung mit dem Abschluss der Transaminierung, die auch als Vernetzungsreaktion betrachtet wird.^[158, 159] Sie weist die höchste Reaktionsgeschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C auf. Für den Mechanismus wird ein Ligandenaustausch zwischen den Si-H- und Si-N-Bindungen postuliert. Dieser Mechanismusverlauf wird durch das Auftreten von geringen Mengen an monomeren Aminosilanen in der Gasphase gestützt, die durch die Depolymerisation der Endgruppen über Ligandenaustauschreaktionen entstehen.^[158, 159]

In allen Klassen der Organosiliciumpolymeren werden im Temperaturbereich zwischen 400 und 650 °C organische Reste in Form leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe und molekularen Wasserstoffs abgespalten.^[157, 159] Die Hauptprodukte stellen Wasserstoff und Methan dar, während in Abhängigkeit von der Länge sowie der Vernetzungsfähigkeit der Seitengruppen geringe Mengen an Ethan, Ethylen und Propan bei höheren Temperaturen freigesetzt werden.^[157, 159] Die Summe der Enthalpien dieser Reaktionen weist einen endothermen Charakter auf.^[205] Im Schema 2–5 sind die Zersetzungsreaktionen unter Abspaltung von Wasserstoff und Methan sowie die möglichen Rekombinationen der Radikale in vereinfachter Form dargestellt.

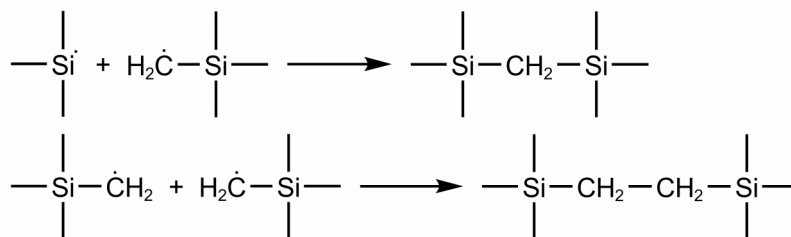
Wasserstoffabspaltung



Methanabspaltung



Rekombinationsreaktionen



Schema 2-5: Verlauf der Wasserstoff- und Methan-Abspaltung im Endstadium der Hauptkeramisierung (400 °C < T < 650 °C) präkeramischer siliciumhaltiger Vorläufer.^[205]

Der hohe Massenverlust bei der Hauptkeramisierung der Polycarbosilane ist auf die Abspaltung der Alkylsilane zurückzuführen. Besonders die methylsubstituierten Polycarbosilane bewahren bis zu Beginn der Hauptkeramisierung ihre linearen Polymerketten und neigen zur Abspaltung von Dimethylsilan ((CH₃)₂SiH₂) und Trimethylsilan ((CH₃)₃SiH) sowie den homologen Dicarbosilanen aus den Kettenenden. Der Massenverlust durch Abspaltung niedermolekularer Alkylsilane kann bis zu 20 Gew.-% betragen.^[156, 157]

Die thermische Zersetzung der Organosiliciumpolymere wird im Temperaturbereich zwischen 700 und 1100 °C abgeschlossen. Aufgrund der hohen thermischen Stabilität der C-H-Bindung findet in diesem Schritt die Abspaltung des kohlenstoffgebundenen Wasserstoffs statt.^[159] Der Kohlenstoff weist eine zunehmende *sp*²-Hybridisierung auf und scheidet sich in der keramischen Matrix als freier turbostratischer Kohlenstoff aus.^[111, 157] Die Ausscheidung des freien Kohlenstoffs wird durch die Umordnung der Atome im Material verstärkt. Es bilden sich Si-C-Si- sowie Si-N-Si-Struktureinheiten, die mit Hilfe der ²⁹Si-MAS-NMR- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) nachgewiesen werden. Silicium weist in den SiC-Keramiken eine SiC₄-Koordination auf,^[114, 157] während in den SiCN-Keramiken die stickstoffreichen Koordinationen SiC_xN_{4-x} (x = 0, 1, 2) bevorzugt entstehen.^[193, 206] Diese Keramiken

befinden sich ab 1100 °C in einem thermomechanisch stabilen Zustand, der bis zum Einsetzen der Kristallisation unverändert bleibt.

Für die Herstellung polymerabgeleiteter Keramiken sind Organosiliciumpolymere mit hoher keramischer Ausbeute im Bereich zwischen 63 und 86% technisch interessant.^[158] Der Massenverlust wird sowohl durch die Abspaltung organischer Reste als auch durch die Freisetzung niedermolekularer Silane bestimmt. Insbesondere enthalten Keramiken aus Polymeren ohne vernetzungsfähige funktionelle Seitengruppen einen Siliciumgehalt von bis zu 50% des Siliciums der Ausgangspolymere.^[157, 158] Die keramische Ausbeute kann durch Optimierung der Vernetzungsbedingungen erhöht werden, wobei ein erhöhter Kohlenstoffgehalt durch den Einsatz ungesättigter funktioneller Gruppen erzielt wird.^[187, 193] Abgesehen von den SiC-Keramiken liegen die N/Si- und C/Si-Verhältnisse der SiCN-Keramiken im Bereich zwischen 0,5 und 1.^[157, 159]

2.2.4.6 Keramisierung unter Reaktivgas

Die polymerabgeleiteten Keramiken bestehen nach der Keramisierung in den röntgenamorphen Zustand aus einer Dispersion von SiCN-Nanopartikeln in einer graphenartigen Matrix. Sie wandeln sich bei der Kristallisation, ähnlich wie die poly(organosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken (Abschnitte 2.2.3.8 / 2.2.3.9), zu Si₃N₄/SiC/C-Verbundmaterialien um, deren genaue Zusammensetzung von der chemischen Zusammensetzung der röntgenamorphen Keramiken abhängt. Für technische Anwendungen sind insbesondere die stöchiometrisch zusammengesetzten keramischen Si₃N₄/SiC-Pulver^[207] ohne freien Kohlenstoff^[208] von Interesse. Die Herstellung solcher Keramiken über die direkte thermische Zersetzung der Organosiliciumpolymere gestaltet sich schwierig und liefert unter Umständen Verbundkeramiken mit elementarem Silicium.^[208] Zur Einstellung^[198] des Kohlenstoffgehalts bzw. zur Entfernung^[209] des freien Kohlenstoffs aus den Si₃N₄/SiC/C-Verbundmaterialien hat sich die Temperaturbehandlung unter Ammoniak als Reaktivgas zur Herstellung kohlenstofffreier SiCN-Keramiken oder polymerabgeleiteten Siliciumnitrids^[210] bewährt.

Umfangreichen Untersuchungen zur Folge kann im mittleren Temperaturbereich von 500 bis 550 °C durch die Reaktion des Ammoniaks mit den Organosiliciumpolymeren der Kohlenstoffgehalt der SiCN-Keramiken eingestellt werden.^[198] Ab 750 °C wird der freie Kohlenstoff durch seine Reaktion mit Ammoniak abgetragen, wodurch kohlenstofffreie SiCN-Keramiken zugänglich sind.^[209]

Die thermische Umwandlung der Organosiliciumpolymere zu Siliciumnitrid unter dem Einfluss der Ammoniak-Atmosphäre hängt nicht von der molekularen Struktur der Polymere ab.^[210] Vor und während der Hauptkeramisierung verhindert Ammoniak den Einbau der kohlenstoffhaltigen funktionellen

Gruppen in das keramische Netzwerk, indem alle organischen Reste über nucleophile Substitutionsreaktionen durch Amin-Gruppen ersetzt werden. Zusätzlich fangen die Alkyl-Radikale aus der homolytischen Spaltung der Si-C-Bindungen den Wasserstoff der Amin-Gruppen ab und führen so zum Abbau des Kohlenstoffs aus der Polymerkette und zur vollständigen Nitridierung des Siliciums.^[157, 210] Eine partielle Entfernung des Kohlenstoffs kann durch definierte Vorvernetzung der Polymere unter inerter Atmosphäre mit anschließender Ammoniak-Behandlung zwischen 500 und 550 °C erreicht werden.^[198]

Für die Entfernung des freien Kohlenstoffs ist die thermische Zersetzung des Ammoniaks an der keramischen Oberfläche ab 750 °C von entscheidender Bedeutung.^[159, 209] Der Kohlenstoff wird dabei von den Zersetzungsprodukten des Ammoniaks angegriffen und als Cyanwasserstoff (HCN) aus der Keramik entfernt.



Eine quantitative Entfernung des freien Kohlenstoffs nach der Keramisierung unter inerter Atmosphäre gelingt nur bei feinen Pulvern oder hochporösen Granulaten.^[209] Bei kompakten Formkörpern findet diese Abbaureaktion nur an der Oberfläche statt, während der in der keramischen SiCN-Matrix isolierte freie Kohlenstoff nicht angegriffen wird.^[198] Solche Keramiken weisen eine dünne Siliciumnitrid-Schicht an der Oberfläche auf, die sich ab 1500 °C in α -Si₃N₄ umgewandelt.^[210]

2.2.4.7 Kristallisation polymerabgeleiteter Keramiken

Die Auslagerung röntgenamorpher SiCN-Keramiken bei hohen Temperaturen führt zur Phasenseparation des polykristallinen Siliciumcarbids und Siliciumnitrids sowie des freien Kohlenstoffs. In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung setzt die kinetisch gehemmte Kristallisation der SiCN-Keramiken erst ab 1440 °C ein,^[123] während die binären polymerabgeleiteten SiC- und Si₃N₄-Keramiken bereits ab 1200 °C kristallisieren.^[153, 205] Die thermische Stabilität der röntgenamorphen Phase wird auf die gemischte Koordination des Siliciums mit Kohlenstoff und Stickstoff (SiC_xN_{4-x}, x = 1 – 3) zurückgeführt, die eine Nahordnung aufweist und thermodynamisch metastabil ist.^[122] In Abhängigkeit von der (SiC_xN_{4-x})-Koordination des Siliciums findet bereits unterhalb von 1440 °C eine Umlagerung zu SiC₄- und SiN₄-Koordinationen unter Bildung von Clustern statt, wodurch binäre Nanokristallite entstehen.^[187]

Röntgenbeugungsuntersuchungen belegen das Kornwachstum des α -SiC und des α -Si₃N₄ in den SiCN-Keramiken bis 1500 °C, ohne dass sich dabei die chemische Zusammensetzung der Keramik ändert. Ab 1500 °C verschiebt sich das α -Si₃N₄/ α -SiC-Verhältnis zu Gunsten des α -SiC, bis anschließend die

Reaktion zwischen Siliciumnitrid und freiem Kohlenstoff, unter Freisetzung des molekularen Stickstoffs, quantitativ kristallines Siliciumcarbid liefert.^[187] Das C/Si-Verhältnis in den Keramiken beeinflusst die Kristallisationstemperatur und ist damit der entscheidende Parameter für die Ausbildung der Mikrostruktur während der Kristallisation. Kohlenstoffarme SiCN-Keramiken ($C/Si < 1$) bilden Si_3N_4/SiC -Verbundkeramiken,^[187] während sich kohlenstoffreiche Keramiken ($C/Si > 1$) zu polykristallinen SiC/C-Verbundkeramiken umwandeln.^[211] Der überschüssige freie Kohlenstoff behält unter den Kristallisationsbedingungen seine turbostratische Struktur bei.

Weitere Phasenumwandlungen treten erst ab 1700 °C auf. Dabei wandeln sich α -SiC zum β -SiC und α - Si_3N_4 zum β - Si_3N_4 um. Siliciumnitrid zeigt in den Si_3N_4/SiC -Verbundkeramiken eine exzellente thermische Stabilität und zersetzt sich partiell ab ca. 2000 °C zu elementarem Silicium und Stickstoff, wodurch $Si_3N_4/SiC/Si$ -Verbundkeramiken entstehen.^[207] Der Partialdruck des Stickstoffs in der Atmosphäre übt bei thermischen Auslagerungen unter Umgebungsdruck keinen Einfluss auf die Stabilität und die Phasenzusammensetzung der SiCN-Keramiken.^[207, 208]

Die Folgen der Kristallisation liegen in der Verdichtung und der linearen Schrumpfung der Keramiken. Durch die Freisetzung des Stickstoffs nimmt die Masse, in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der röntgenamorphen Keramik, bis zu 20 Gew.-% ab, wodurch eine offene Porosität entsteht, die bis zu 40 Vol.-% des gesamten Volumens ausmachen kann.^[187]

Das Kristallisationsverhalten der binären polymerabgeleiteten Keramiken weicht erheblich von dem der SiCN-Keramiken ab. Die Kristallisation wird durch die einheitliche Koordination des Siliciums begünstigt, setzt bereits bei niedrigeren Temperaturen ein und hat eine exotherme Energiebilanz.^[205] Das polymerabgeleitete Siliciumcarbid kristallisiert ab 1250 °C in die Modifikation des β -SiC. Das Kornwachstum wird im Temperaturbereich zwischen 1600 und 1700 °C abgeschlossen, während der freie Kohlenstoff ab 2000 °C kristallisiert.^[189, 212]

Die direkte Herstellung des kohlenstofffreien Siliciumnitrids gelingt nur aus Polysilazanen, wie dem Perhydridopolysilazan, die keine kohlenstoffhaltigen Substituenten enthalten.^[153] Solche Polymere weisen ein niedrigeres N/Si-Verhältnis als Siliciumnitrid auf und bilden bei der Kristallisation Si_3N_4/Si -Verbundkeramiken. Die Kristallisation setzt ab 1150 °C ein und es bildet sich ein Phasengemisch aus α - Si_3N_4 und β - Si_3N_4 sowie α -Si.^[213] Das Verhältnis der Modifikationen im Phasengemisch verändert sich bis 1600 °C nicht.^[153]

Bei der vorliegenden Arbeit wird das Kristallisationsverhalten der polymerabgeleiteten Keramiken in Abhängigkeit von ihrer Dimensionierung untersucht. Hierfür werden exemplarisch Infiltrationsversuche mit sauerstofffreien Organosiliciumpolymeren in porösen Templaten durchgeführt und anschließend keramisiert.

2.3 Synthese-Strategien zur Herstellung nanostrukturierter Siliciumkeramiken

2.3.1 Nanomaterialien – Grundlegende Betrachtung

Die klassischen Untersuchungen der Materialien beschäftigen sich mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften makroskopischer Festkörper mit definierter Geometrie. Unterschreiten die Abmessungen der Strukturen eine kritische Größe von ca. 100 nm (Nanostrukturen), verändern sich die meisten dieser Eigenschaften oder erst dadurch treten weitere wichtige Funktionseigenschaften auf. Die Nanodimensionierung der Materie bis hin zur Bildung von Atomclustern hat eine starke Zunahme des Oberfläche/Volumen-Atomverhältnisses zur Folge, wodurch in Kombination mit der geometrischen Krümmung der nanoskaligen Strukturen besonders reaktive Oberflächen entstehen. Die ausgeprägte Oberflächenaktivität nanoskaliger Objekte wird in der heterogenen Katalyse^[214] und beim Sinterprozess keramischer Pulver^[65] industriell genutzt.

Die Entwicklung zukünftiger Hochleistungsprodukte basiert auf Funktionsmaterialien mit besonderen elektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften und verlagert sich stetig auf das Aufgabengebiet der Nanotechnologie. So weicht beispielsweise die elektronische Bandstruktur nanoskaliger Materialien erheblich von der makroskopischer Festkörper ab und führt zu neuem elektrochemischem Verhalten, welches sich leicht durch Veränderung der Umgebungsbedingungen beeinflussen lässt. Dieses Funktionsprinzip liegt den Gassensoren zu Grunde, die auf nanoskaligen oxidischen Halbleitern basieren.^[215] Parallel zur Entwicklung neuartiger nanoskaliger Funktionsmaterialien wird ihre Integration zu makroskopischen Systemen untersucht, die wiederum an individuell angepassten Mess- und Charakterisierungsmethoden für die Erfassung und Bearbeitung der Messsignale gekoppelt werden können.^[215] Der gesamte Aufbau wird schließlich miniaturisiert und zum Endprodukt mit technischem Anwendungspotenzial entwickelt.^[28, 29, 47]

Das wohl prominenteste Beispiel unter den Nanomaterialien stellen die im Jahr 1991 entdeckten Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) dar.^[17] Aufgrund ihrer quasi-eindimensionalen zylindrischen Geometrie weisen sie das höchste Oberfläche/Volumen-Verhältnis unter den Nanostrukturen sowie anisotrope Eigenschaften entlang ihrer Achse auf, was sich in den einzigartigen mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Kohlenstoff-Nanoröhren widerspiegelt. Durch die Entwicklung geeigneter Synthese-Strategien^[216, 217] konnte das Aufwachsen quasi-eindimensionaler Nanostrukturen für alle Stoffklassen

erfolgreich realisiert werden.^[218] Zu den meist untersuchten Systemen gehören metallische,^[265] halbleitende,^[219] keramische^[220] sowie polymerabgeleitete^[221] Nanostrukturen, die bezüglich ihrer Eigenschaften ein technisches Anwendungspotenzial besitzen.^[222]

Dieses Kapitel beschreibt die wichtigsten literaturbekanntesten Methoden für die Herstellung binärer und ternärer 1D-nanostrukturierter Siliciumkeramiken im Si/C/N-System. In Bezug auf das Ziel und die Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit wird auf die experimentellen Einschränkungen sowie die Schwierigkeiten bei der Herstellung von chemisch und strukturell maßgeschneiderten sauerstofffreien SiCN-Nanostrukturen hingewiesen.

2.3.2 Siliciumcarbide-Nanostrukturen

2.3.2.1 Carbothermische Reaktion

Die Synthese freistehender Einkristalle auf Oberflächen, sogenannte *whisker*, gekoppelt mit der Aufklärung des VLS-Wachstumsmechanismus^[223] (*vapor-liquid-solid*) legten die Herstellung der 1D-Nanostrukturen über Gasphasenprozesse nahe. Die Erkenntnis einer konstanten Feldemission freistehender Siliciumcarbide-Einkristalle über den gesamten Temperaturbereich bis 1200 °C^[25] zeigte recht früh das Potenzial des nanostrukturierten Siliciumcarbids für Hochtemperaturanwendungen. Es wurde eine große Vielfalt an Synthesetechniken entwickelt, die größtenteils auf den klassischen Synthesemethoden des Siliciumcarbids basieren und den Stofftransport über die Gasphase zu Grunde legen.^[216]

Die carbothermische Reaktion des Siliciumdioxids stellt die älteste und prominenteste Methode zur Herstellung des 1D-nanoskaligen Siliciumcarbids dar. Die Vorteile liegen hauptsächlich in der Natur des Reaktionsmechanismus,^[61] der über die Reaktion des Siliciumoxids aus der Gasphase verläuft. Das Wachstum der Nanostrukturen kann sowohl über die Reaktionsbedingungen als auch durch die Wahl der Edukte kontrolliert werden.

Der Einsatz der CNTs bei der carbothermischen Reaktion ist für die Herstellung des 1D-nanoskaligen Siliciumcarbids von entscheidender Bedeutung. Die CNTs dienen als Kohlenstoffquelle und Templat zugleich, da sie während der Synthese ihre Form auf das Produkt übertragen (*shape memory synthesis, SMS*).^[224] Durch Verwendung monodisperser CNTs können Siliciumcarbide-Nanostrukturen ab einem Durchmesser von 2 nm mit einer engen Durchmesser- und Längenverteilung erhalten werden.^[225] Die Reaktion verläuft im Temperaturbereich zwischen 1300 und 1400 °C und setzt eine räumliche Abtrennung der Edukte voraus. Dadurch entstehen reine einkristalline Siliciumcarbide-Nanostrukturen, die in der kubischen β -SiC-Modifikation vorliegen und ein Wachstum entlang der kristallographischen [111]-Richtung aufweisen.^[226] Die Reaktion findet an der Oberfläche der CNTs statt und kann durch die

Stöchiometrie der Edukte und die Reaktionsdauer kontrolliert werden. Hierdurch sind hohle Strukturen, sogenannte Siliciumcarbid-Nanoröhren (*nanotubes*, NTs), zugänglich.^[224]

Eine Variante der CNTs-basierten carbothermischen Reaktion stellt die Reaktion dar, bei der das Siliciumoxid in der Gasphase durch Reduktion des Siliciumdioxids mit elementarem Silicium entsteht. Bei dieser zweistufigen Reaktion^[227] erhöht elementares Silicium den Partialdruck des Siliciumoxids und die Reaktion tritt ab 1200 °C ein. Die niedrige Reaktionstemperatur führt im Gegensatz zu der oben beschriebenen Synthesemethode zu polykristallinen Siliciumcarbid-Nanoröhren (SiC-NTs), deren Wände aus agglomerierten β -SiC-Kristalliten mit zufälliger Orientierung (Abbildung 2–9) aufgebaut sind.^[228]

Die klassische carbothermische Reaktion nach dem Acheson-Verfahren^[58] kann unter optimierten experimentellen Bedingungen ebenfalls zur Herstellung freistehender einkristalliner β -SiC-Nanodrähte (*nanowires*, NWs) mit einem Durchmesser im Nanometerbereich herangezogen werden. Hierbei setzt die Synthese eine feine SiO₂/C-Dispersion mit hoher Oberfläche als Edukt voraus. Solche Edukteigenschaften werden durch Sol-Gel-Prozesse erzielt, wobei der benötigte Kohlenstoff in Form eines organischen Vorläufers im Siliciumdioxid-Gel vorgegeben wird.^[229] Als mögliche Kohlenstoffvorläufer werden Kohlenhydrate,^[229, 230] Polymere^[231] sowie hochporöse Aktivkohlen^[232, 233] eingesetzt. Unter diesen Bedingungen hat sich für die carbothermische Reaktion der Temperaturbereich zwischen 1400^[231] und 1650 °C^[229] als geeignet herausgestellt. Die β -SiC-NWs wachsen auf den hexagonalen Flächen der Siliciumcarbid-Kristallite nach dem VS-Mechanismus (*vapor-solid*) und zeigen selbst einen hexagonalen Querschnitt (Abbildung 2–9).^[230, 231] Sie wachsen entlang der kristallographischen [111]-Richtung und erreichen, in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, Längen bis zu 100 μ m.

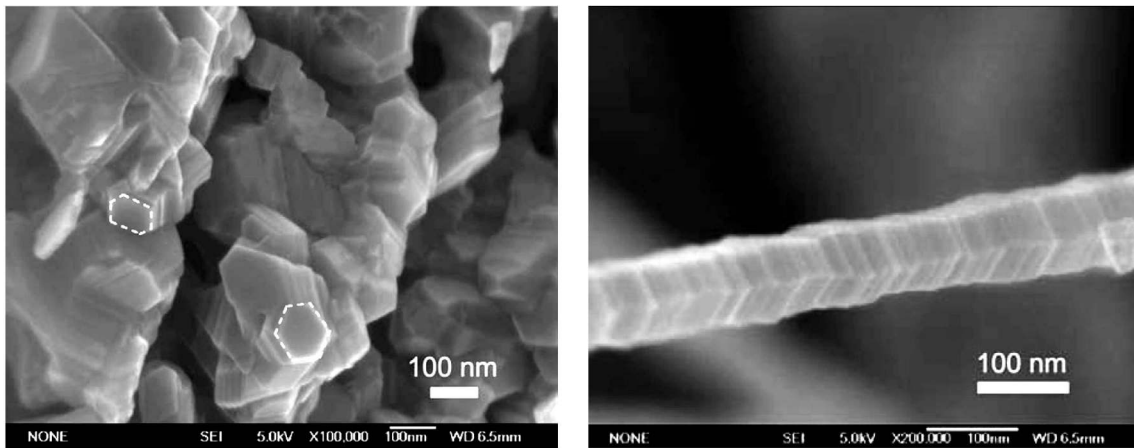


Abbildung 2–9: REM-Aufnahmen hexagonaler Kristallflächen auf den Siliciumcarbid-Partikeln, die das Wachstum der β -SiC-NWs mit hexagonalem Querschnitt nach dem VS-Mechanismus begünstigen. Herstellung durch carbothermische Reaktion des Siliciumdioxids.^[230]

Ähnliche Morphologien weisen die β -SiC-NWs auf, die direkt aus den Elementen Silicium und Kohlenstoff hergestellt werden.^[234, 235] Diese Synthese basiert ebenfalls auf der carbothermischen Reaktion zwischen der oxidischen Passivierungsschicht des Siliciums und dem Kohlenstoff. Sie verläuft nach dem VS-Mechanismus und liefert aufgrund der niedrigen SiO_2 -Konzentration geringe Ausbeuten. Von technischer Bedeutung sind die Synthesen, bei denen eins der Edukte als Substrat für das Wachstum der Nanostrukturen genutzt wird. Der experimentelle Aufbau besteht aus zwei Reaktionszonen. Mit Hilfe inerter Trägergase werden aus der ersten Reaktionszone Siliciumdämpfe auf das Graphit-Substrat^[236] in der zweiten Reaktionszone oder umgekehrt, Kohlenmonoxid (*in situ* Oxidation des Kohlenstoffs) auf den Silicium-Wafer^[237] transportiert. Ein wichtiger Vorteil dieser Synthese ist die direkte elektrische Kontaktierung der Nanostrukturen durch das verwendete Substrat, wodurch weitere Anwendungspotenziale wie Feldemission und Photolumineszenz leichter und direkt untersucht werden können.^[238]

Die Siliciumcarbid-Nanostrukturen, die durch carbothermische Reaktion hergestellt werden, wachsen nach dem VS-Mechanismus (Abbildung 2–11, Seite 61) und weisen, unabhängig von der Synthesevariante, viele Gemeinsamkeiten auf. Sie liegen in der β -SiC-Modifikation vor, wachsen entlang der kristallographischen [111]-Richtung und enthalten Stapelfehler (SF, *stacking faults*) in einem regelmäßigen Abstand von 0,25 nm (Abbildung 2–10).^[235]

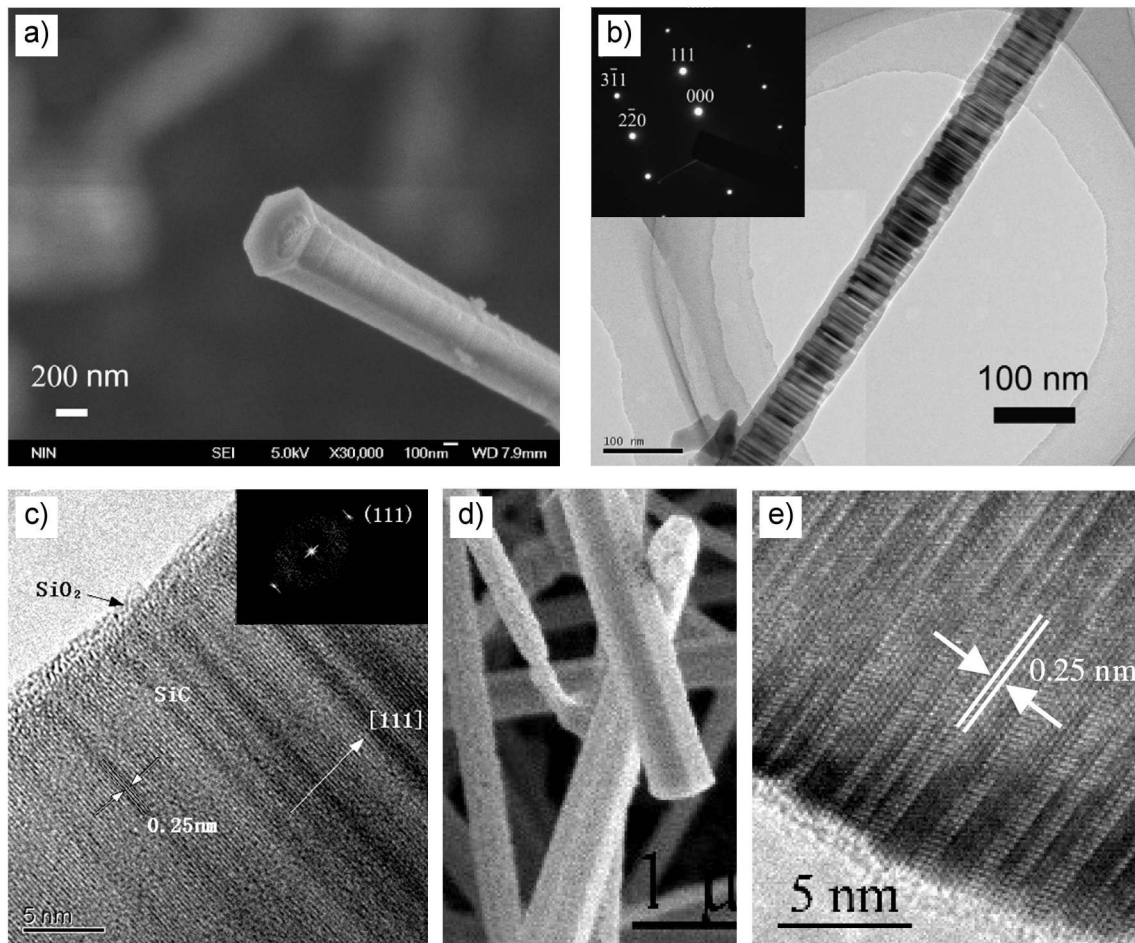


Abbildung 2-10: a) REM- und b) TEM-Aufnahmen einkristalliner β -SiC-NWs hergestellt aus den Elementen,^[234] c) charakteristische Siliciumdioxid-Schicht an der Oberfläche der Siliciumcarbid-Nanostruktur,^[233] d) REM- und e) TEM-Aufnahmen einkristalliner β -SiC-NWs mit Stapelfehler, hergestellt durch Abscheidung aus den Elementen.^[235]

Siliciumcarbid-Nanostrukturen besitzen aufgrund des kristallinen Wachstums eine stöchiometrische Zusammensetzung. Ein Artefakt der Synthesemethode stellt die Siliciumdioxid-Schicht auf der Oberfläche der Nanostrukturen dar.^[229, 232] Sie entsteht durch Abscheidung des Siliciumoxids aus der Gasphase. Ihre Dicke wird durch die Reaktion bei niedrigen Temperaturen kontrolliert und kann technisch als elektrische Isolierung dienen.^[239, 240]

2.3.2.2 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*, CVD) ist ein generelles Syntheseverfahren zur Abscheidung dünner Schichten (*thin films*) auf Substraten.^[241] Das Verfahren basiert auf dem Transport niedermolekularer Verbindungen über die Gasphase und deren Abscheidung unter Zersetzung auf einem geheizten Substrat. Bei der Herstellung von 1D-Nanostrukturen werden unter ähnlichen Reaktions-

bedingungen Übergangsmetalle wie Eisen, Cobalt oder Nickel verwendet. Diese Metalle wirken als Katalysatoren und geben über ihre Partikelgröße den Durchmesser der Nanostrukturen vor.^[216]

Für die Herstellung der Siliciumcarbid-Nanostrukturen zeichnet sich die chemische Gasphasenabscheidung besonders durch ihre Flexibilität hinsichtlich der Edukte, des experimentellen Aufbaus, der niedrigen Prozesstemperatur von 1000 °C und der Möglichkeit zur Herstellung geordneter Nanostrukturen aus. Die klassische Synthese der Siliciumcarbid-Nanostrukturen basiert auf der Zersetzung eines Tetrachlorsilan/Kohlenwasserstoff-Gemisches auf Metall-Partikeln.^[242] Diese Synthesemethode wird durch Verfahren verdrängt, bei denen Organosiliciumverbindungen als Ausgangsverbindungen eingesetzt werden (*metalorganic chemical vapor deposition*, MO-CVD).^[243] Das Spektrum der verwendeten Verbindungen erstreckt sich vom Trichlormethylsilan (CH_3SiCl_3)^[244] bis hin zu leicht verdampfbaren oligomeren Carbosilanen^[245] und Polycarbosilanen.^[246]

Als geeignete Katalysatoren im Si/C-System haben sich Eisen und Nickel bewährt. Die Zugabe des Katalysators erfolgt oft über die Gasphase, wobei leichtflüchtige Koordinationsverbindungen der Metalle (Ferrocen)^[242] mit dem Trägergas in die Reaktionszone befördert und erst dort thermisch zu metallischen Partikeln zersetzt werden. Eine weitere Möglichkeit bietet die Imprägnierung der Substrate mit entsprechenden Metallsalz-Lösungen ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$).^[247] Um eine konstante katalytische Aktivität über die gesamte Reaktionsdauer zu gewährleisten, wird mit dem Trägergas eine geringe Menge an Wasserstoff eingespeist, wodurch die Metalloberfläche kontinuierlich regeneriert wird.

Für die Herstellung geordneter Siliciumcarbid-Nanostrukturen werden metall-beschichtete Silicium-Wafer als Substrate verwendet. Durch Optimierung der Prozessparameter wird aus dem Silicium-Wafer mit Hilfe eines Kohlenstoff-Vorläufers das siliciumhaltige Edukt *in situ* erzeugt. Geeignete reaktive Kohlenstoff-Vorläufer sind Kohlenmonoxid (CO),^[248] Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4)^[249] und Methan (CH_4).^[250] Die Diffusion des Kohlenmonoxids in die flüssige NiSi-Legierung führt zu ihrer Kohlenstoff-Sättigung und der anschließenden Ausscheidung der β -SiC-NWs. Tetrachlorkohlenstoff zersetzt sich partiell unter Bildung von Chlorgas. Dieses reagiert mit dem Silicium-Wafer unter Bildung von Tetrachlorsilan (SiCl_4). Beide Gase reagieren am Nickel-Katalysator und bilden β -SiC-NWs. Im Fall des Methans wird eine Nickel-Beschichtung mit einer Dicke von ca. 100 nm benötigt. Als Wachstumsmechanismus wird die Diffusion des Siliciums durch die Nickel-Schicht an die Spitze der Nanostruktur angenommen. Anschließend wird das Silicium durch das Wachstum der β -SiC-NWs verbraucht.

Bei einigen Syntheseverfahren liegen die Silicium- und Kohlenstoff-Quellen in der festen Phase vor. Ausgangsstoffe wie Si/C-^[251] Si/SiO₂/C-^[252] oder SiO₂/C-Gemische^[253] werden fein gemahlen und bei

einem Druck von bis zu $2,5 \cdot 10^7$ Pa zu Pellets gepresst.^[252] Diese Pellets werden anschließend als Targets in der CVD-Kammer eingesetzt und einige Millimeter über dem metallbeschichteten Substrat platziert. Die Abscheidung findet in Wasserstoffatmosphäre bei 10 Torr statt. Mit Hilfe eines glühenden Wolfram-Filamentes (*hot filament chemical vapor deposition*, HF-CVD) wird der Wasserstoff dissoziiert und löst aus dem Target gasförmige SiH_x - und CH_x -Fragmente heraus, die am Metall-Katalysator zu β -SiC-NWs reagieren.^[251, 252]

Die Länge der Siliciumcarbid-Nanostrukturen, die durch CVD-Verfahren hergestellt werden, ist im Vergleich zu anderen Methoden deutlich kürzer und erreicht nur einige Mikrometer. Der Durchmesser hängt ausschließlich von der Größe der Metall-Partikel ab und liegt zwischen 20 und 70 nm.^[251, 252] Das Ende der einzelnen Nanostrukturen besteht aus dem NiSi^[251] bzw. FeSiC-Legierungspartikel,^[252] unter dem die Struktur gewachsen ist. Die Wachstumsrichtung liegt parallel zu den kristallographischen {111}- und {100}-Netzebenen der β -SiC-Modifikation (Abbildung 2–11).^[251]

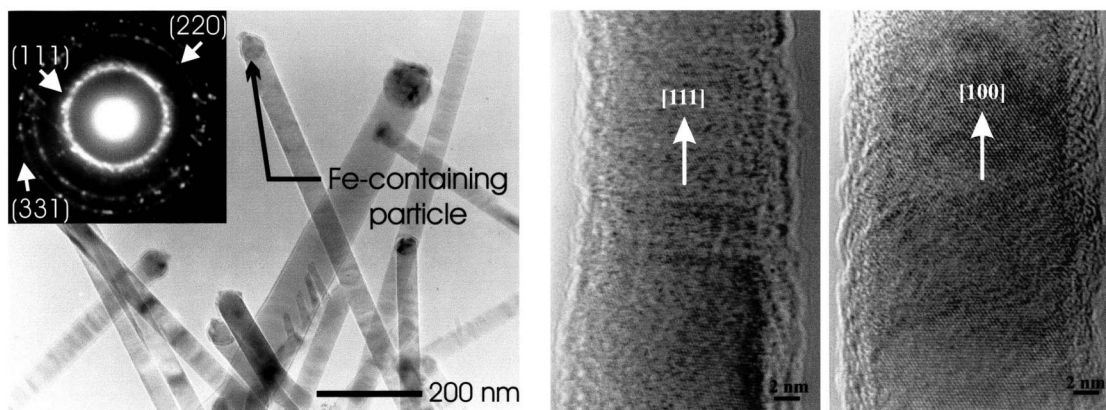


Abbildung 2–11: TEM-Aufnahmen kristalliner β -SiC-NWs, hergestellt durch katalysator-gestützte chemische Gasphasenabscheidung.^[251, 252]

Die katalytische Wirkung dieser Metalle basiert auf ihrer Affinität entsprechende (Fe,Ni)SiC-Legierungen zu bilden, deren Schmelzpunkt bei ca. 1000 °C liegt. Das Wachstum der Nanostrukturen findet nach dem VLS-Mechanismus statt. Die flüssige Legierung wird mit Silicium und Kohlenstoff aus der Gasphase angereichert, wobei nach ihrer Sättigung einkristalline β -SiC-NWs ausgeschieden werden.^[247] In Abbildung 2–12 wird der katalysator-gestützte VLS-Wachstumsmechanismus dem nicht-katalysierten VS-Mechanismus (Abschnitt 2.3.2.1) schematisch gegenübergestellt.

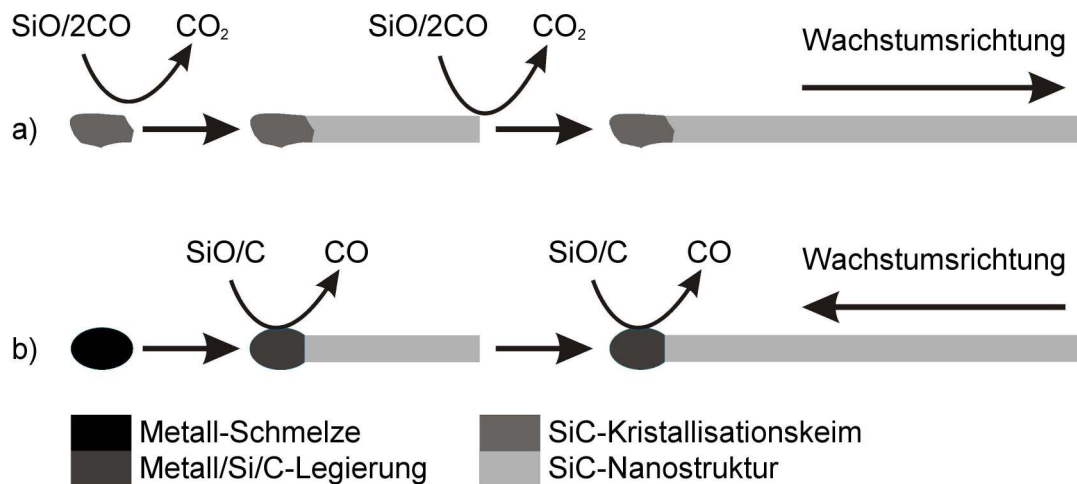


Abbildung 2–12: Schematische Gegenüberstellung a) des nicht-katalysierten Wachstums einkristalliner β -SiC-NWs nach dem VS-Mechanismus mit b) dem katalysator-gestützten Wachstum einkristalliner β -SiC-NWs nach dem VLS-Mechanismus.^[247]

2.3.2.3 Katalysator-gestützte Herstellung in kondensierter Phase

Die Herstellung von Siliciumcarbid-Nanostrukturen in großem Maßstab erfolgt über katalytische Prozesse in der kondensierten Phase. Im Gegensatz zum CVD-Verfahren werden die typischen Metall-Katalysatoren FeCl_2 ,^[254] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^[255] und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ ^[256] mit einem Anteil von ca. 3 Gew.-% durch mechanisches Vermahlen oder während der Flüssigphasen-Synthese in den keramischen Vorläufern fein dispergiert. Die Siliciumcarbid-Nanostrukturen wachsen im Temperaturbereich zwischen 1300 und 1700 °C, wodurch eine quantitative Umwandlung des keramischen Vorläufers in Nanostrukturen stattfindet.^[254, 257]

Durch diese Synthesemethode können Organosilicumpolymere zur Herstellung von Siliciumcarbid-Nanostrukturen verwendet werden. Sowohl Polyvinylsilazane^[254, 255] als auch Polycarbosilane^[258] konnten erfolgreich nanostrukturiert werden. Weitere Ausgangsstoffe stellen kohlenstoff/metall-beschichtete Silicium-Wafer^[259, 260] und $\text{SiO}_2/\text{C}/\text{Metall}$ -Gemische dar. Siliciumdioxid-Xerogel wird ebenfalls als Ausgangsstoff herangezogen. Dabei wird während der Sol-Gel-Synthese das Reaktionsgemisch mit dem Katalysator und dem Kohlenstoff-Vorläufer (Kohlenhydrate) modifiziert und durch anschließende thermische Behandlung zu Siliciumcarbid-Nanostrukturen umgewandelt.^[256] Aktivkohlen zählen ebenfalls zu den Kohlestoffquellen für diese Synthesemethode. Sie werden durch mechanisches Vermahlen mit dem metallhaltigen Siliciumdioxid-Xerogel homogenisiert.^[261]

Ähnlich wie beim CVD-Verfahren bilden die Metall-Zusätze mit den eingesetzten Ausgangsstoffen lokal niedrig schmelzende FeSiC-Legierungen, welche die Entstehung der Siliciumcarbid-Nanostrukturen

katalysieren. Analog zum Flüssigphasen-Sintern des Siliciumnitrids und Siliciumcarbids verläuft die Nanostrukturierung über den Lösungs-/Wiederausscheidungsmechanismus der festen Phase in der Schmelze (*solid-liquid-solid*, SLS).^[254, 259] Aufgrund der niedrigen Metall-Konzentration und der feinen Dispersion ist die Schmelze lokal begrenzt, wodurch eine Verdichtung der Keramik verhindert wird. Stattdessen scheiden sich die einkristallinen β -SiC-NWs nach dem SLS-Mechanismus aus, wobei sich die Schmelze durch die feste Phase fortbewegt.^[254] Die Schmelze bleibt kontinuierlich im Kontakt mit nicht umgesetztem Material und wird mit Silicium und Kohlenstoff angereichert (Abbildung 2–13). Während der SLS-Mechanismus für die Organosiliciumpolymere^[254] bestätigt wurde, kann für das Wachstum der β -SiC-NWs aus den metallhaltigen oxidischen Ausgangsstoffen^[261] der VLS-Mechanismus nicht ausgeschlossen werden.

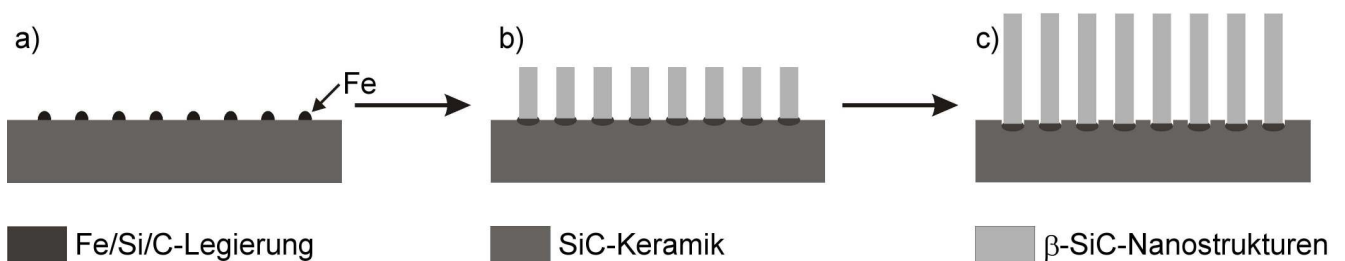


Abbildung 2–13: Schematische Darstellung des SLS-Mechanismus am Beispiel des Siliciumcarbids.

- a) Ausscheidung der metallischen Eisen-Partikel an der Oberfläche des Substrats, b) Entstehung der Fe/Si/C-Legierung und Beginn der Siliciumcarbid-Ausscheidung, c) kontinuierliches Wachstum der β -SiC-NWs.^[262]

Nanostrukturen aus dieser Synthesemethode besitzen einen kreisförmigen Querschnitt mit einer Durchmesser-Verteilung zwischen 80 und 200 nm^[254] und ihre Länge kann in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer 100 μ m erreichen.^[259] Ihre Oberfläche weist Rauigkeiten auf und es bilden sich Geflechte aus zum Teil verzweigten keramischen Nanofasern. Die SiC-NWs liegen in der kubischen Modifikation vor und wachsen entlang der kristallographischen [111]-Richtung (Abbildung 2–14).^[254] Unter optimierten Bedingungen können auch SiC-NWs in hexagonaler Modifikation nach dieser Methode erhalten werden. Besonders der Einsatz von elementarem Aluminium als Katalysator^[257] und eine Prozessführung bei 1550 °C unter erhöhtem Druck begünstigen die Bildung hexagonaler 6H-SiC-NWs.^[255]

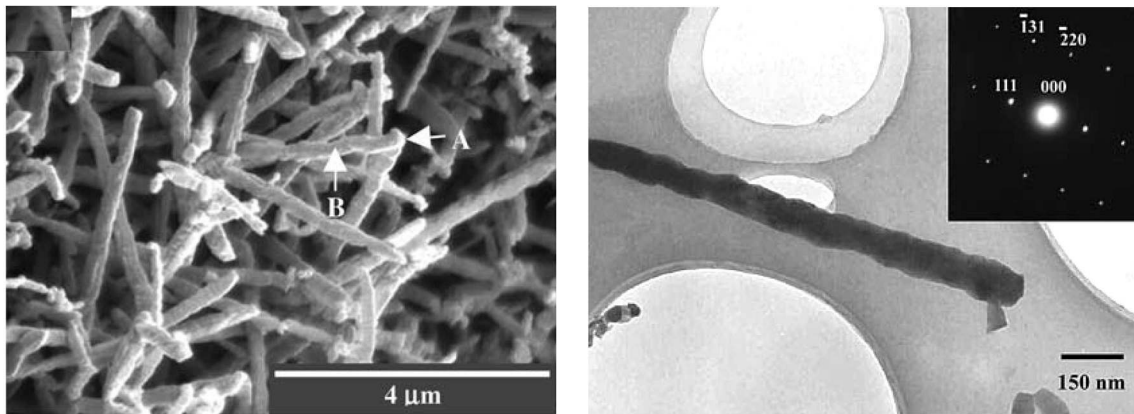


Abbildung 2-14: REM- und TEM-Aufnahmen einkristalliner β -SiC-NWs, hergestellt nach dem SLS-Mechanismus.^[254]

2.3.2.4 Templat-gestützte Synthese

Eine alternative Methode für die Herstellung von Nanomaterialien stellt das sogenannte Templat-Verfahren dar.^[263] Als Templat wird für gewöhnlich eine poröse Substanz eingesetzt, deren Porenstruktur gezielt für die Formgebung der Festkörper genutzt wird. Durch Füllen der Porenstruktur und anschließende selektive Entfernung des Templats wird ein Negativ-Abdruck der Porenstruktur erstellt. Dieser kann direkt verwendet werden oder erneut als neues Templat für die Übertragung der Struktur des Ausgangstemplats auf weitere Materialien dienen.^[264] Somit bietet das Templat-Verfahren die Möglichkeit nanodimensionierte geometrische Strukturen auf Materialien zu übertragen, die durch herkömmliche Synthesemethoden nicht realisierbar sind.

Als Template für die Herstellung der sogenannten Nanostäbe (*nanorods*, NRs) und Nanoröhren (*nanotubes*, NTs) mit Durchmessern im Nanometerbereich eignen sich besonders poröse Substrate mit zylindrischen Poren und entsprechendem Porendurchmesser.^[263] Bereits in den 70er Jahren begann die Untersuchung metallischer Nanostäbe,^[265] die in den zylindrischen Poren von Glimmer-Templaten elektrochemisch abgeschieden wurden. Die Entwicklung der 1D-Nanostrukturen sowie geeigneter poröser Template rückte ins Zentrum des Interesses. Breite Anwendung haben organische polymerbasierte Template gefunden, die durch Bestrahlung dünner Folien mit schweren, hochenergetisch beschleunigten Ionen und anschließendem nasschemischen Ätzen der beschädigten Regionen erzeugt werden. In den letzten Jahren werden verstärkt poröse Aluminiumoxid-Membranen als Templat eingesetzt, die elektrochemisch durch anodische Oxidation des Aluminiums (*anodic aluminum oxide*, AAO) erhalten werden.^[263]

Die Aluminiumoxid-Membranen besitzen isolierte zylindrische Porenkanäle mit einer engen Verteilung der Porendurchmesser und zeichnen sich durch chemische Beständigkeit und eine hohe thermische

Stabilität der Porenstruktur aus.^[266] Aus diesem Grund sind sie für die Herstellung monodisperser 1D-Nanostrukturen auch unter extremen Bedingungen besonders geeignet und wurden als potenzielles Templat zur Herstellung der Siliciumcarbid-Nanostrukturen in Betracht gezogen. Obwohl in der wissenschaftlichen Literatur seit 2005 vereinzelte Versuche mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung^[267] und Infiltration präkeramischer Organosiliciumpolymere^[268] in der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen dokumentiert sind, hat sich dieses Verfahren jedoch nicht als Methode der Wahl etablieren können.

Die Voruntersuchungen dieser Arbeit belegen eine erhöhte Reaktivität der Aluminiumoxid-Membranen gegenüber dem Siliciumcarbid, deren Auswirkung von der Oxidationsempfindlichkeit des verwendeten Siliciumcarbid-Vorläufers abhängt.^[270, 271] Herstellungsbedingt enthalten die Aluminiumoxid-Membranen molekulares Wasser und sauerstoffhaltige Anionen des Elektrolyten sowie aluminiumgebundene Hydroxy-Gruppen, die bei Kondensationsreaktionen Wasser freisetzen.^[269] Bei hohen Temperaturen werden die sauerstoffhaltigen Spezies in die Siliciumcarbid-Nanostrukturen eingebaut und tragen zu ihrer Sauerstoffverunreinigung bzw. Oxidation bei.^[271] Die Isolierung der erzeugten Nanostrukturen erfolgt durch Auflösen des Templats mit aggressiven Säuren und Basen. Hierbei wird nicht nur die Aluminiumoxid-Membran geätzt sondern auch das Siliciumcarbid in den Nanostrukturen oxidiert und beschädigt.^[268] Aus diesen Gründen hat sich das aluminiumoxid-basierte Templat-Verfahren für die Herstellung sauerstofffreier Siliciumcarbid-Nanostrukturen als nicht geeignet herausgestellt.^[270]

Chemische Gasphasenabscheidung

Bei der templat-gestützten Herstellung der Siliciumcarbid-Nanostrukturen über die Gasphasenabscheidung werden gasförmige Vorläuferverbindungen mit Hilfe eines inerten Trägergases in die Poren der Aluminiumoxid-Membranen transportiert und reagieren dort zum Endprodukt ab. In Abhängigkeit vom Aggregatzustand der Edukte erfolgt das Füllen der Poren durch Diffusion der Gase^[267] oder durch Konvektion der Dämpfe leicht siedender Substanzen.^[271]

Es wird angenommen, dass das Wachstum der SiC-NRs durch Bildung einzelner Siliciumcarbid-Kristallite an den Porenwänden des Templats initiiert wird. Dadurch entsteht ein Konzentrationsgradient der Edukte entlang der Porenkanäle, der als treibende Kraft für den kontinuierlichen Eduktstrom in die Poren wirkt. Die Edukte reagieren anschließend an energetisch günstigen Kristallflächen der Siliciumcarbid-Kristallite und führen zur vollständigen Füllung der Poren (Abbildung 2–15).^[267] Die Entstehung der SiC-NTs kann durch Optimierung der Prozessparameter gesteuert werden. Zu den wichtigsten Voraussetzungen gehören, dass die Prozesstemperatur niedriger als die Kristallisationstemperatur des Siliciumcarbids ist und die eingesetzten Organosiliciumverbindungen zu röntgenamorphem Siliciumcarbid zersetzt werden. Unter

diesen Bedingungen findet eine gleichmäßige Abscheidung des Siliciumcarbids an den Porenwänden statt, wobei durch kurze Reaktionszeiten dünnwandige SiC-NTs erhalten werden (Abbildung 2–15).^[271]

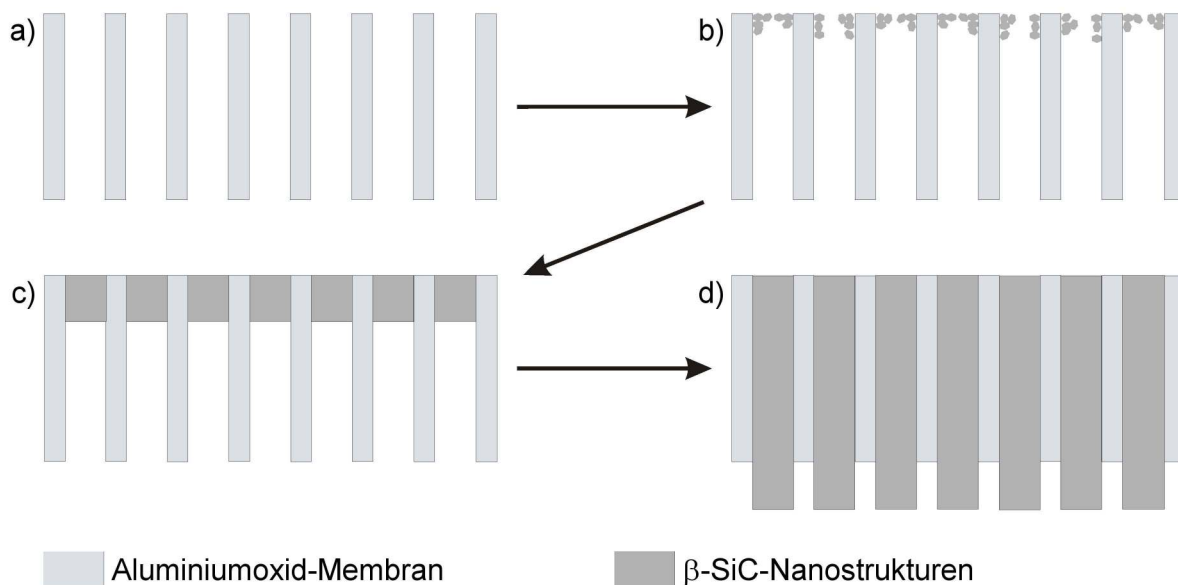


Abbildung 2–15: Schematische Darstellung der templat-gestützten Herstellung von β -SiC-Nanostrukturen mit dem CVD-Verfahren. a) Aluminiumoxid-Membran, b) Ausscheidung der SiC-Nanokristallite an den Porenwänden, c) Wachstum der SiC-Nanostrukturen entlang der Porenkanäle, d) kontinuierliches Wachstum der SiC-Nanostrukturen außerhalb des Templats.^[267]

Bei den zwei literaturbekannten Beispielen der templat-gestützten chemischen Gasphasenabscheidung handelt es sich um die *in situ* carbothermische Reaktion^[267] und die Abscheidung niedermolekularer Carbosilane^[271] in der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen. Die carbothermische Reaktion wird bei 1230 °C und einem Druck von ca. 600 Torr durchgeführt. Das Siliciumoxid der Gasphase wird aus einem Si/SiO₂-Gemisch erzeugt und als Kohlenstoffquelle wird Propan verwendet. Die hergestellten Nanostrukturen liegen als einkristalline β -SiC-NRs vor, die entlang der kristallographischen [111]-Richtung wachsen. Die β -SiC-NRs weisen die Strukturmerkmale der Poren auf und ihr Durchmesser liegt zwischen 30 und 60 nm bei einer gleichmäßigen Länge von 8 μ m.^[267]

Im zweiten Beispiel werden Dämpfe eines cyclischen Carbosilans [SiH₂-CH₂]_n (n = 3 – 8) mit einem Stickstoffstrom durch die Poren der Aluminiumoxid-Membranen befördert. Die Keramisierung des Carbosilans erfolgt bei 1000 °C und führt zur Bildung dünnwandiger SiC-NTs (Abbildung 2–16). Mit dieser Methode gelang die erstmalige Herstellung röntgenamorpher und kohlenstoffreicher Siliciumcarbido-Nanostrukturen mit der chemischen Zusammensetzung SiC_{1,4}O_{0,1} über die Gasphasenabscheidung.^[271]

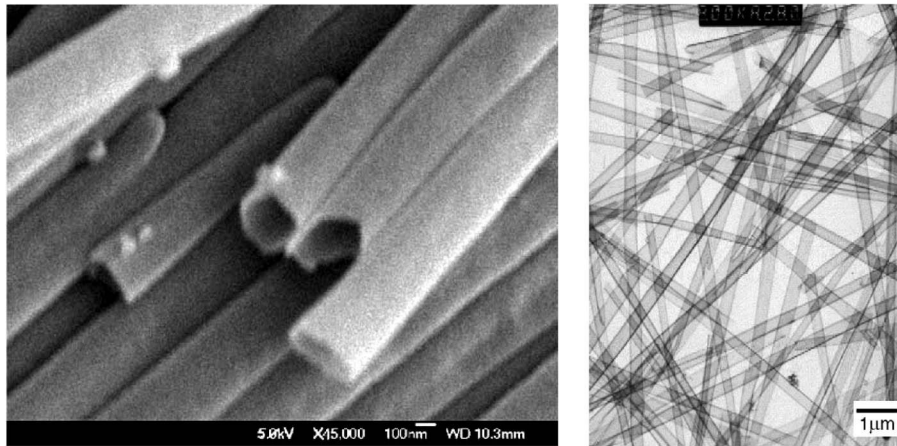


Abbildung 2-16: REM- und TEM-Aufnahmen von SiC-Nanoröhren, hergestellt durch chemische Gasphasenabscheidung flüchtiger Carbosilane in Aluminiumoxid-Membranen.^[271]

Infiltration präkeramischer Organosiliciumpolymere

Die Umwandlung langkettiger Organosiliciumpolymere zu Siliciumcarbid-Nanostrukturen erfolgt über ihre Infiltration in die Poren der Aluminiumoxid-Membranen und ihre anschließende thermisch induzierte Keramisierung oberhalb 1000 °C unter inerter Atmosphäre.^[268] Aufgrund der niedrigen Oberflächenspannung der Organosiliciumpolymere^[272] und der starken Adhäsionskräfte zwischen der polaren Aluminiumoxid-Oberfläche und den lokalen Dipolmomenten der Polymere werden die Aluminiumoxid-Membranen benetzt und unter dem Einfluss der Kapillarwirkung gefüllt (Abbildung 2-17).^[273] Durch diese Methode können zusätzlich hochviskose oder feste Polymere infiltriert werden, indem sie in aprotischen Lösungsmitteln verdünnt oder gelöst werden.^[271, 274]

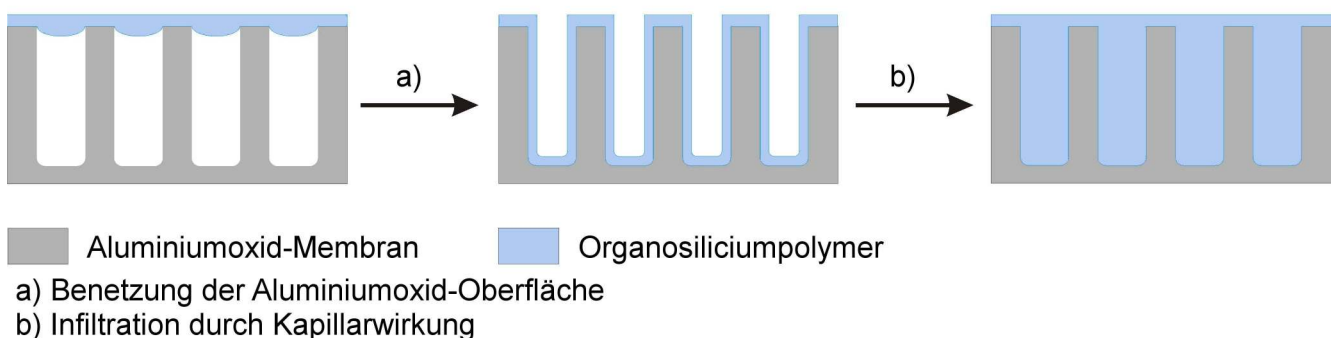


Abbildung 2-17: Schematische Darstellung der Nanostrukturierung von Organosiliciumpolymeren durch ihre Infiltration und thermische Zersetzung in der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen.^[273]

Für die Herstellung nanostrukturierter polymerabgeleiteter Siliciumkeramiken wurden sauerstofffreie Organosiliciumpolymere als Modellsubstanzen eingesetzt und anschließend untersucht. Folgende Polymerklassen wurden verwendet: Polymethylsilan,^[268] Polycarbosilane^[268, 270, 271, 274] mit unterschiedlichen Spezifikationen, Polyvinylsilazan^[270] und Polyureavinylnsilazan^[270] sowie ein Polysiloxan^[275] als Siliciumoxy-carbid-Vorläufer. Alle dokumentierten Versuche wurden mit kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen durchgeführt, die einen mittleren Porendurchmesser von 250 ± 50 nm und eine Dicke von $60 \mu\text{m}$ besitzen.^[271]

Die geometrischen Aspekte der Porenkanäle werden auf die keramischen Nanostrukturen maßstabgetreu übertragen. Obwohl polymerabgeleitete Bulk-Keramiken im Verlauf des Keramisierungsprozesses einer starken Schrumpfung unterliegen,^[175] wird ein vergleichbares Verhalten bei den entsprechenden Nanostrukturen nicht eindeutig nachgewiesen.^[271] Unabhängig vom verwendeten präkeramischen Vorläufer besitzen die Nanostrukturen einen hohlen Kern (*nanotubes*, NTs) (Abbildung 2–18), da die Infiltration mit lösungsmittelhaltigen Polymeren die Porenbeladung der Template senkt. Durch optimierte Polymer-Lösungen bzw. wiederholte Infiltrationsversuche kann die Wandstärke der Nanoröhren bis zur Herstellung massiver Nanostäbe (NRs) maßgeschneidert eingestellt werden.^[268]

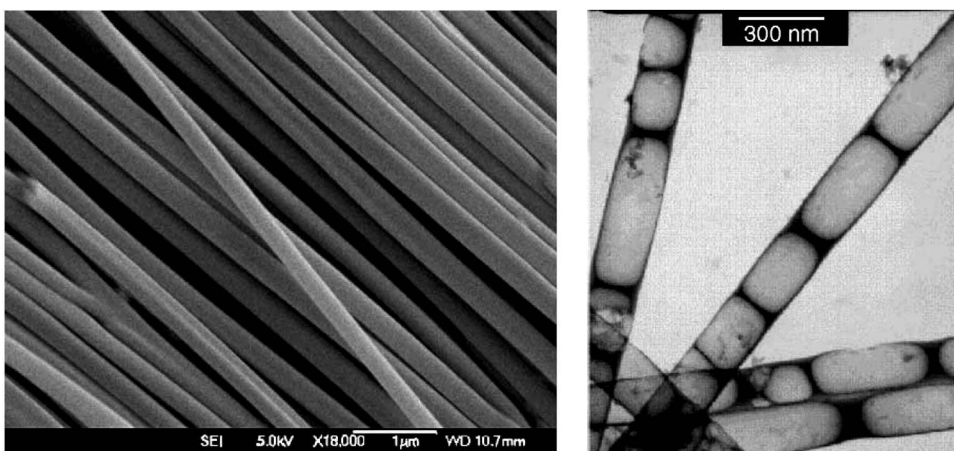


Abbildung 2–18:REM- und TEM-Aufnahmen der SiC-Nanoröhren, hergestellt durch Infiltration und thermische Zersetzung von Organosiliciumpolymeren in Aluminiumoxid-Membranen.^[271]

Die chemische Zusammensetzung der polymerabgeleiteten keramischen Nanostrukturen wird vom Aluminiumoxid stark beeinflusst. Die thermische Behandlung der infiltrierten Aluminiumoxid-Membranen initiiert eine Reihe von Zustandsänderungen im Aluminiumoxid. Die Porenwände sind röntgenamorph und bestehen zum Teil aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxyden sowie Aluminiumsalzen.^[340, 341] Bereits bei niedrigen Temperaturen ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) wandelt sich Aluminiumhydroxid zum Aluminiumoxid unter Wasserabspaltung um.^[334, 346] Ab $500 \text{ }^\circ\text{C}$ setzt zusätzlich die Kristallisation des

Aluminiumoxids ein, die über die thermodynamisch metastabilen γ , δ , und θ -Al₂O₃-Modifikationen verläuft und schließlich zum α -Al₂O₃ (Korund) führt.^[269]

Die Abspaltung des Wassers und die erhöhte Diffusion der Atome im Gitter während der Phasenumwandlungen greifen die siliciumhaltigen Nanostrukturen an.^[276] Sie weisen einen Sauerstoffgehalt von bis zu 19,4 Gew.-% auf.^[271] Besonders an die Phasengrenze zwischen der Aluminiumoxid-Membran und den siliciumhaltigen Nanostrukturen wird eine vollständige Oxidation zum Siliciumdioxid angenommen, die beim Entfernen des Templats mit Hilfe der aggressiven Fluorwasserstoffsäure ebenfalls geätzt wird und so zu der vergleichsweise hohen spezifischen Oberfläche der Nanostrukturen in der Größenordnung von 350 m² g⁻¹ führt.^[268] Die Kristallisation der sauerstoffhaltigen Nanostrukturen erfolgt bei 1600 °C. Die Entstehung einkristalliner β -SiC-NRs und die Geometrieänderung der Nanostrukturen belegen eine Kristallisation über die carbothermische Reaktion.^[271] Die literaturbekannten polymerabgeleiteten Nanostrukturen im Si/C/N-System und ihre chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 2–1 zusammengefasst.

Tabelle 2–1: Chemische Zusammensetzung polymerabgeleiteter keramischer siliciumhaltiger Nanostrukturen nach Infiltration und Keramisierung von Organosiliciumpolymeren in Aluminiumoxid-Membranen.

Polymer	Mn	Temperatur °C	Chemische Formel	Referenz
Polymethylsilan	580	1250	n.b.	268
Polycarbosilan	990	1250	n.b.	268
Polycarbosilan	500 - 2000	1000	SiC _{1,30} O _{0,80}	271
Polycarbosilan	1400 g mol ⁻¹	1100	SiC _{3,30} O _{0,97}	274
Polyhydridcarbosilan	n.b.	1000	SiC _{21,40} O _{6,56}	270
Polyureavinylsilazan	n.b.	1100	SiC _{0,31} O _{1,36}	270

Die Aluminiumoxid-Membranen haben sich für die Herstellung monodisperser Nanostäbe und Nanoröhren bewährt. Der Durchmesser und die Länge ihrer Porenkanäle können bei optimierter Herstellung allein durch die experimentellen Parameter beliebig variiert werden.^[277] Diese Flexibilität eröffnet die Möglichkeit der Manipulation von Materialfunktionen durch maßgeschneiderte geometrische Aspekte. Weiterhin sind auch großflächige parallel angeordnete Nanostrukturen mit einer Flächendichte von 10¹¹ cm⁻² zugänglich (Abbildung 2–19).^[278]

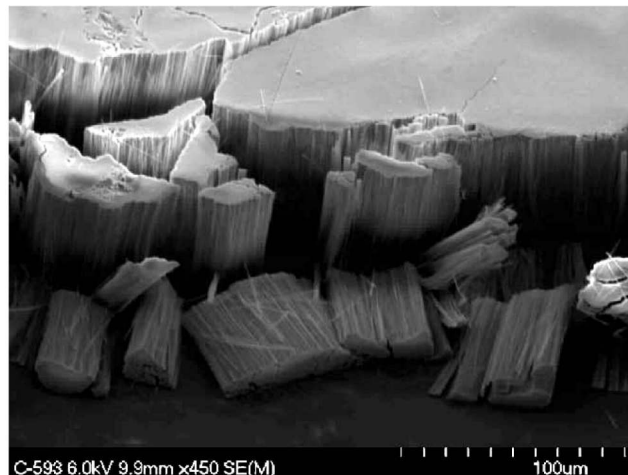


Abbildung 2–19: REM-Aufnahme parallel 2D-angeordnetet SiC-Nanoröhren nach Entfernung der Aluminiumoxid-Membran.^[271]

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Optimierung des Templat-Verfahrens für die Herstellung sauerstoffarmer Nanostrukturen im Si/C/N-System. Aufgrund der Temperaturbeständigkeit der Aluminiumoxid-Membranstruktur dienen sie als Basis für die Durchführung der Studien.

2.3.3 Siliciumnitrid-Nanostrukturen

2.3.3.1 Carbothermische Reaktion

Die exzellente mechanische Festigkeit des Siliciumnitrids wird auf den Aufbau der Mikrostruktur (Gefüge) der Keramik zurückgeführt. Diese ist aus einkristallinen Si_3N_4 -*Whisker* mit einem hohen Aspektverhältnis zusammengesetzt, die bei der Verdichtung massiver Keramiken durch den Sinterprozess entstehen.^[183, 186] Das Interesse an der Herstellung *whisker*-verstärkter Kompositwerkstoffe führte zur Optimierung der chemischen Syntheseverfahren für Siliciumnitrid-Pulver, die über die katalytische Wirkung von Eisen nach dem VLS-Mechanismus homogene freiliegende Si_3N_4 -*Whisker* liefern. Die Herstellung der Si_3N_4 -*Whisker* mit einem Durchmesser im Mikrometer-Bereich wird in vielen Studien beschrieben.^[279, 280]

Eine weitere Miniaturisierung der Si_3N_4 -*Whisker* in den Nanometer-Bereich konnte nur in Ausnahmefällen erfolgreich realisiert werden. In Anlehnung an die Synthesemethoden der β -SiC-NRs wurde die Nanostrukturierung des Siliciumnitrids durch Optimierung der Prozessparameter der carbothermischen Reaktion unter Stickstoffatmosphäre^[281] und der katalytischen Herstellung in der kondensierten Phase^[282] umgesetzt. Im Vergleich zu den Siliciumcarbid-Nanostrukturen weisen die Siliciumnitrid-Nanostrukturen bei gleicher Synthesemethode ein höheres Aspektverhältnis auf und erreichen Längen von mehreren Millimetern.^[281, 282]

Die Herstellung der Siliciumnitrid-Nanostrukturen durch die carbothermische Reaktion verläuft nach der *shape memory synthesis*, wobei die geometrischen Aspekte der CNTs auf das Siliciumnitrid übertragen werden.^[283] Für die carbothermische Reaktion werden als siliciumhaltige Edukte Siliciummonoxid (SiO)^[284] und Si/SiO₂-Gemische^[283] sowie sol-gel-abgeleitetes Siliciumdioxid eingesetzt und fein mit CNTs dispergiert.^[285] Die siliciumhaltigen Edukte besitzen einen hohen SiO_(g)-Dampfdruck bei Temperaturen unterhalb 1400 °C und ermöglichen unter Stickstoff-^[283] oder Ammoniak-Atmosphäre^[285] die Herstellung reiner Siliciumnitrid-Nanostrukturen. Ab 1450 °C verschiebt sich das Si₃N₄/SiC-Gleichgewicht unter diesen Reaktionsbedingungen auf der Seite des Siliciumcarbids, welches die thermodynamisch stabile Phase im Si₃N₄/SiC-System darstellt. Dabei entsteht ein α -Si₃N₄-/ β -SiC-NRs-Gemisch.^[286]

Die carbothermische Reaktion stellt eine einfache Methode für die Herstellung der Siliciumnitrid-Nanostrukturen dar. Als Nachteil hat sich die Entstehung der α -Si₃N₄-/ β -Si₃N₄-NRs-Gemische erwiesen, die durch experimentelle Bedingungen nicht gesteuert werden können.^[283] Als weiteres Nebenprodukt werden Siliciumoxynitrid-Nanostrukturen (Si₂N₂O-NRs) gebildet,^[283, 285] das bereits ab einem Sauerstoff-Partialdruck von 10⁻¹⁸ bar eine thermodynamisch stabile Phase im Si/N/O-System darstellt.^[280]

2.3.3.2 Katalysator-gestützte Herstellung in kondensierter Phase

Die Herstellung der Siliciumnitrid-Nanostrukturen in der kondensierten Phase gelingt durch katalytische Wirkung der Metalle Eisen^[287] oder Aluminium.^[288] Als Ausgangsstoffe werden Organosiliciumpolymere eingesetzt, deren Keramisierung röntgenamorphe SiCN-Keramiken liefert. Die Reaktion wird im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1300 °C unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Wie im Fall der Herstellung von Siliciumcarbid-Nanostrukturen^[254] wird auch hier die Bildung von lokal niedrig schmelzenden FeSiC-Legierungen genutzt, die eine Reaktion ab 1000 °C ermöglichen.

Dem Wachstumsmechanismus liegt eine Kombination des SLS- und VLS-Mechanismus zu Grunde.^[287] In der geschmolzenen FeSiC-Legierung wird die umliegende SiCN-Keramik gelöst, bis eine Sättigung an Silicium erreicht wird. An der Grenzphase zwischen der Schmelze und der Gasphase entstehen durch die Reaktion des Siliciums mit Stickstoff die ersten Si₃N₄-Kristallite, die aus der Schmelze als Nanostäbe ausgeschieden werden. Durch die niedrige Temperatur und der Wirkung der Stickstoffatmosphäre liegt das Phasengleichgewicht des Si₃N₄/SiC/Si-Systems auf der Seite des Siliciumnitrids und es werden reine Siliciumnitrid-Nanostrukturen erhalten. Dieser Wachstumsmechanismus wird als SLGS-Mechanismus (*solid liquid gas solid*) bezeichnet und ist in Abbildung 2–20 schematisch dargestellt.^[289]

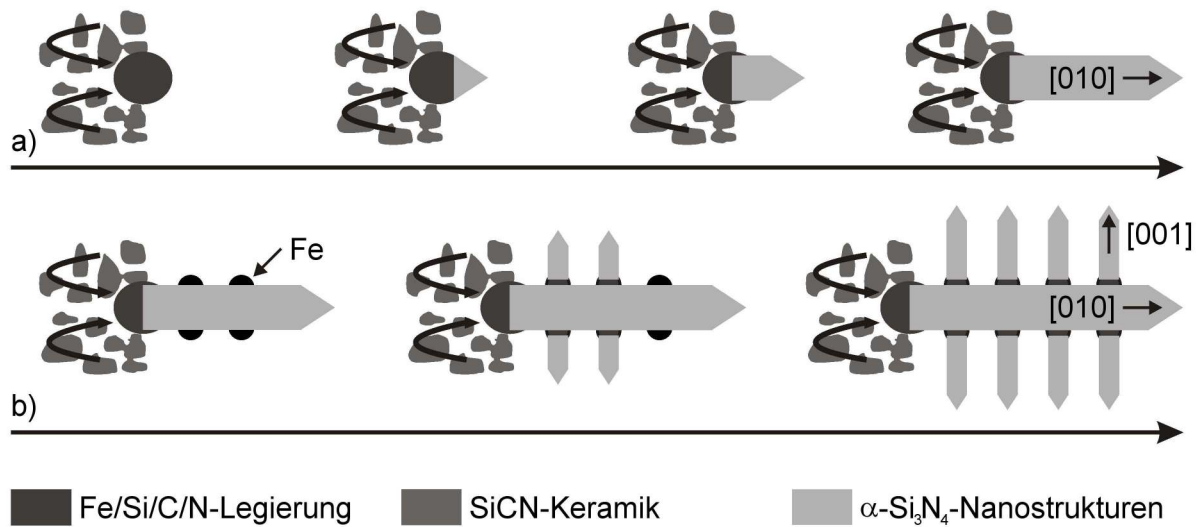


Abbildung 2–20: Schematische Gegenüberstellung a) des SLS-Mechanismus mit b) dem SLGS-Mechanismus bei der Herstellung einkristalliner α - Si_3N_4 -Nanostrukturen aus der kondensierten Phase.^[289]

Ein charakteristisches Merkmal der Siliciumnitrid-Nanostrukturen, die nach dem SLGS-Mechanismus hergestellt werden, stellt der einzigartige tetragonale Querschnitt mit einem spitzen Ende dar und sie neigen zur Ausbildung von Dendriten nach einem zweiten Wachstumsschritt (Abbildung 2–21).^[289] Die Breite der einzelnen Nanostrukturen beträgt ca. 800 nm und ihre Dicke liegt zwischen 200 und 300 nm. Sie sind einkristallin und liegen ausschließlich in der α - Si_3N_4 -Modifikation vor. Die Hauptstrukturen wachsen parallel zur kristallographischen [010]-Richtung, während die verzweigten Strukturen entlang der kristallographischen [001]-Richtung wachsen.

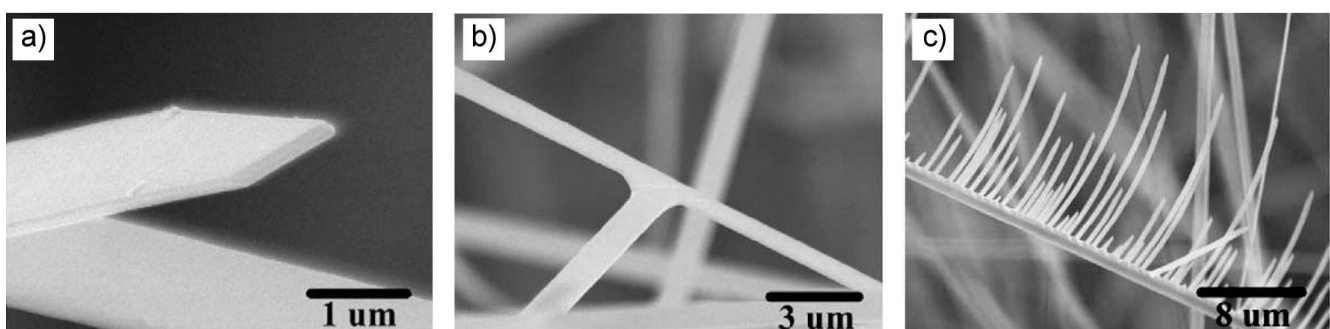


Abbildung 2–21: REM-Aufnahmen einkristalliner α - Si_3N_4 -Nanostrukturen a) tetragonaler Querschnitt und spitze Ende, b) Vergrößerung der Verzweigung und c) Übersichtsaufnahme.^[289]

Anders als bei der polymerbasierten Synthese liefert die katalytische Nitridierung kohlenstoffhaltiger Siliciumdioxid-Xerogele zylindrische Siliciumnitrid-Nanostrukturen mit einem Durchmesser von

ca. 100 nm. Diese zeigen eine zufällige Wachstumsrichtung entlang der kristallographischen [100]-, [011]- und [201]-Richtungen und liegen als Gemische der α - und β - Si_3N_4 -Modifikationen vor.^[290]

2.3.4 Siliciumcarbonitrid-Nanostrukturen

Die Abscheidung des Siliciumcarbonitrids in Form kristalliner Partikel^[291] sowie dünner Schichten^[292] steht seit vielen Jahren im Mittelpunkt von Studien. Für optoelektronische Anwendungen sind nur SiCN-Materialien geeignet, die eine homogene Elementverteilung auf atomarer Ebene besitzen und gleichmäßig aufgebaute elektronische und optische Bandlücken über ihre gesamte Geometrie aufweisen.^[293, 294]

Solche Charakteristika besitzen SiCN-Materialien, die mit Hilfe der plasmagestützten chemischen Gasphasenabscheidung (*electron-cyclotron resonance chemical vapor deposition*, ECR-CVD) hergestellt werden.^[291, 292] Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Plasmakonzentration durch den Einsatz eines Mikrowellengenerators (*microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition*, MW-PE-CVD) das Wachstum der Siliciumcarbonitrid-Nanostäbe (SiCN-NRs) begünstigt.^[295, 296] Im Vergleich zu den gängigen CVD-Verfahren werden die SiCN-NRs ohne Verwendung von Metall-Katalysatoren hergestellt.^[297] Diese Nanostrukturen besitzen einen Durchmesser von 20 bis 50 nm bei einer Länge von bis zu 2 μm und weisen einen hexagonalen Querschnitt auf (Abbildung 2–22). Die chemische Zusammensetzung ist SiC_2N und kann durch Änderung des SiH_4/CH_4 -Verhältnisses in der Gasphase leicht variiert werden.^[296] Spektroskopische Untersuchungen belegen für die Elemente Silicium und Kohlenstoff ausschließlich eine Stickstoff-Koordination, wobei beide Elemente im Gitter die gleichen Gitterplätze besetzen.^[293]

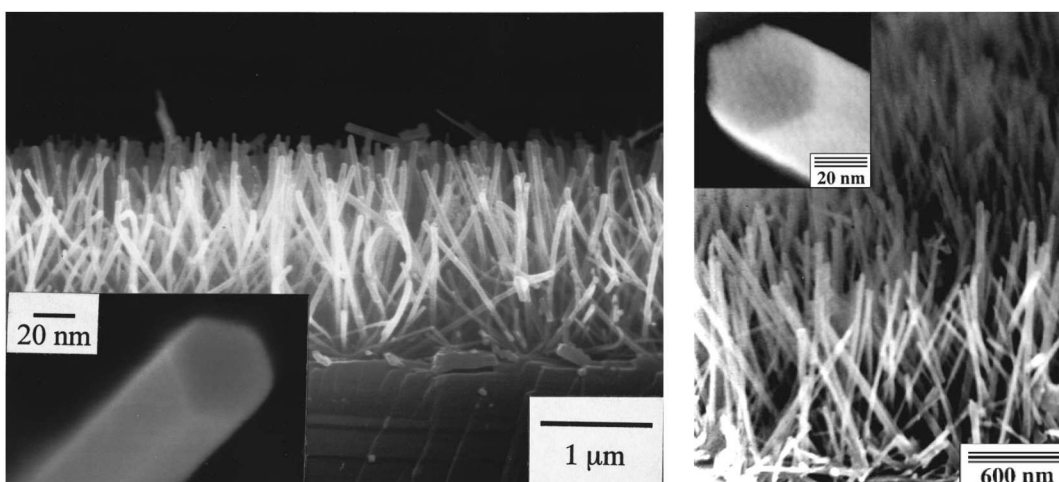


Abbildung 2–22: REM-Aufnahmen quasi-angeordneter SiC_2N -Nanostrukturen mit hexagonalem Querschnitt, hergestellt durch MW-PE-CVD.^[296, 297]

Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen führt das katalysatorgestützte CVD-Verfahren zur Bildung von Siliciumcarbonitrid-Nanoröhren (SiCN-NTs). Als typische Katalysatoren für das Si/C/N-System werden Eisen-^[298] oder Cobalt-Beschichtungen^[299] auf dem Substrat abgeschieden sowie Ferrocen^[300] im Gasstrom zugesetzt. Aufgrund der katalytischen Selektivität der eingesetzten Metalle basiert der Aufbau der SiCN-NTs auf der Struktur der Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs), wobei die Elemente Silicium und Stickstoff als Dotierungen in den graphenartigen Schichten eingebaut sind. Der Silicium- und Stickstoffgehalt dieser Nanostrukturen kann dabei bis zu 10 At.-% betragen.^[298, 300] Die Siliciumcarbonitrid-Nanoröhren wachsen nach dem VLS-Mechanismus und weisen einen Durchmesser von bis zu 200 nm und eine Länge von ca. 7 µm auf.^[298]

2.3.5 Siliciumdioxid-Nanostrukturen

Für die Herstellung eindimensionaler zylindrischer Siliciumdioxid-Nanostrukturen mit maßgeschneiderten Abmessungen hat sich die templat-gestützte Methode als einzige Möglichkeit erwiesen,^[301] die bereits eine breite Anwendung auf dem Gebiet der Nanostrukturierung der Metalloxide findet. Die gasphasenbasierten Prozesse wie die sogenannte chemische Gasphaseninfiltration (*chemical vapor infiltration*, CVI) spielen hier eine untergeordnete Rolle und basieren auf der Laserstrahlverdampfung (*pulsed laser deposition*, PLD) von Substraten mit vorgegebener Zusammensetzung und die Wiederabscheidung in der Porenstruktur.^[302] Für die Herstellung der Metalloxid-Nanostrukturen hat sich die Infiltration der Sol-Gel-Vorläufer über die flüssige Phase mit anschließender *in situ* Gelierung^[303] sowie die elektrophoretische Abscheidung von Sol-Lösungen^[304] durchgesetzt.

Die Herstellung der Siliciumdioxid-Nanostrukturen erfolgt ausschließlich über die klassische Sol-Gel-Synthese durch saure Hydrolyse des Tetraethylorthosilicats (TEOS).^[301] Bei dieser Synthese wird die angesetzte Sol-Lösung direkt in Aluminiumoxid-Membranen infiltriert. Für die Infiltration werden die Aluminiumoxid-Membranen entweder in die Sol-Lösung eingetaucht^[305, 306] oder auf einem beschichteten Substrat platziert.^[307] Die Porenstruktur wird dabei unter der Einwirkung der Kapillarwirkung gefüllt und anschließend die Sol-Lösung in den Poren geliert und getrocknet. Nach thermischer Behandlung des Gels in der infiltrierten Aluminiumoxid-Membran bei ca. 500 °C und der Entfernung der Membran entstehen freistehende hochgeordnete Siliciumdioxid-Nanostrukturen.^[306, 307] Die einzelnen Schritte der Herstellung von Siliciumdioxid-Nanostrukturen sind in Abbildung 2–23 schematisch dargestellt.

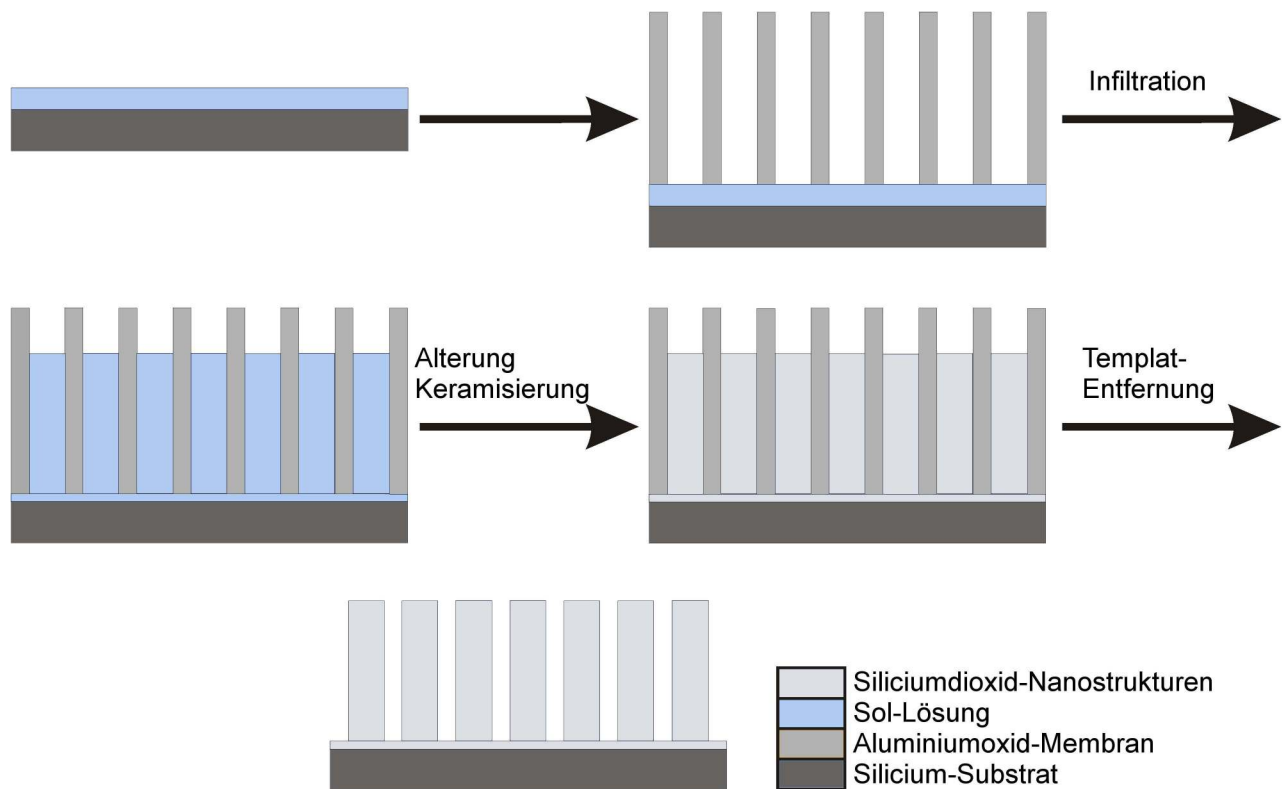


Abbildung 2–23: Schematische Darstellung der templat-gestützten Herstellung von Siliciumdioxid-Nanostrukturen auf Silicium-Wafer durch Sol-Gel-Infiltration.^[307]

Die templat-gestützte Infiltration ist für die Herstellung sowohl der Siliciumdioxid-Nanostäbe (SiO_2 -NRs) als auch der Nanoröhren (SiO_2 -NTs) geeignet. Ausschlaggebende Kriterien für die Ausbildung der jeweiligen Morphologie sind die Herstellungs- und Alterungsbedingungen der Sol-Lösung. Hierzu zählen die Temperatur, die Infiltrationsdauer^[305] und die Trocknungsbedingungen des infiltrierten Templates.^[306] Im Einzelnen erfolgt bei der Infiltration die Beschichtung der Porenwände der Aluminiumoxid-Membran mit der Sol-Lösung aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der negativen Partialladung der Aluminiumoxid-Oberfläche und der positiven Ladung der kolloidalen Partikel. Die anschließende Trocknung und thermische Behandlung führen zur Ausbildung der SiO_2 -NTs.^[307] Im Gegensatz dazu entstehen SiO_2 -NRs, wenn die kolloidalen Partikel durch Alterung der Sol-Lösung in den Poren thermodynamisch stabilisiert und anschließend geliert werden (Abbildung 2–24).^[306] Alle Studien über die sol-gel-basierte Nanostrukturierung des Siliciumdioxids zeigen, dass die Länge der Nanostrukturen die Länge der Porenkanäle entspricht und belegen somit, dass das Siliciumdioxid-Gel in der Porenstruktur des Templates keiner Schrumpfung bei der Keramisierung unterliegt.

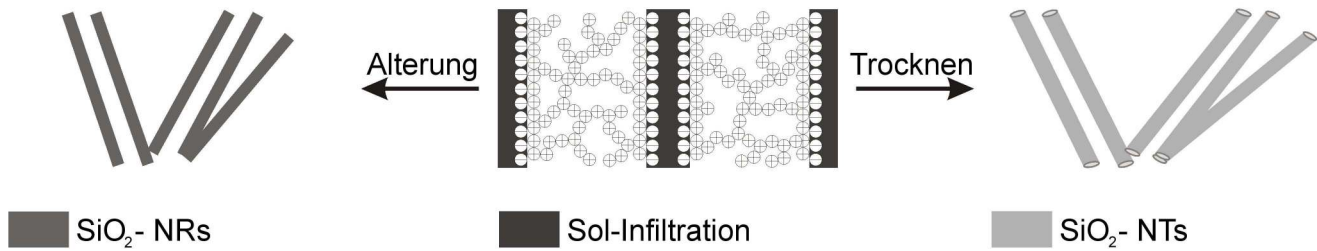


Abbildung 2–24: Schematische Darstellung der Synthese von Siliciumdioxid-Nanostrukturen in Abhängigkeit von der Nachbehandlung der infiltrierten Sol-Lösung.^[303, 308]

Die Sol-Gel-Synthese verleiht den Siliciumdioxid-Nanostrukturen besondere funktionale Eigenschaften. So können mesoporöse Siliciumdioxid-Nanostrukturen mit geordneter Porenstruktur durch die Verwendung geeigneter Tenside hergestellt werden. Aus der Literatur sind die Beispiele der eindimensionalen MCM-41-^[309] und SBA-15-Nanostrukturen^[310, 311] bekannt, die aufgrund der engen Durchmesser- und Porenstrukturverteilung ihrer Porenstruktur als nanoskalige Molekularsiebe und Katalysator-Träger verwendet werden können.

Neben der Herstellung monometallischer Oxide hat sich die Sol-Gel-Infiltrationstechnik besonders für die Nanostrukturierung funktioneller multinärer Metalloxide bewährt, wobei deren chemische Zusammensetzung über die Sol-Gel-Lösung eingestellt wird. Zu den wichtigsten Beispielen mit hohem technischem Anwendungspotenzial gehören die eindimensionalen Nanostrukturen aus PbZrO_3 ^[302] (PZ), PbTiO_3 ^[312, 313] (PTO), $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ^[314, 315, 316] (PZT) sowie $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ^[317] (Y-123) und LiMO_2 ^[318, 319, 320] ($M = \text{Mn, Co, Ni}$). Die Aluminiumoxid-Membranen stellen aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit gegenüber den milden Reaktionsbedingungen das geeignete Templat für diese Synthesen dar.

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Herstellung eindimensionaler sauerstofffreier Siliciumkeramiken durch *in situ* Carbodiimidolyse in der Porenstruktur von Templaten. Die Infiltration des nichtoxidischen Sol-Gel-Systems stellt eine weitere Möglichkeit für den Erwerb neuer Erkenntnisse, sowohl über die Sol-Gel-Synthese selbst als auch über das Temperaturverhalten der sol-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken in Abhängigkeit ihrer Dimensionierung dar. Im Vordergrund stehen die chemische Zusammensetzung und das Kristallisationsverhalten der Nanostrukturen.

2.4 Template mit geordneter Porenstruktur

2.4.1 Poröses Aluminiumoxid

Unter Einwirkung der feuchten Luft entsteht an der Oberfläche des Aluminiums eine homogene, geschlossene Aluminiumoxid-Schicht mit einer Dicke von ca. 3 nm, die das Metall vor weiterer Korrosion schützt. Die Dicke der Aluminiumoxid-Schicht kann durch elektrochemische Prozesse (Eloxieren) in sauren Elektrolytlösungen gezielt bis ca. 1 μm gesteigert werden, wobei sie ihre mechanische Festigkeit beibehält und exzellente dielektrische Eigenschaften aufweist. Technische Anwendungen finden solche Aluminiumoxid-Dielektrika bereits in Kondensatoren^[321] und beim Gleichrichten der Wechselspannung.^[322] Das weitere Wachstum der Aluminiumoxid-Schicht führt zur Ausbildung einer äußerst widerstandsfähigen porösen Schicht mit einer Dicke von 100 μm ,^[323] die für die dekorative Veredelung der Aluminium-Oberfläche genutzt wird.^[324] Die Porenstruktur ist aus zylindrischen Kanälen zusammengesetzt, die senkrecht zu der Aluminiumoxid-Schicht angeordnet und einseitig geöffnet sind.

Bereits in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden sowohl die experimentellen Bedingungen für die Herstellung poröser Aluminiumoxid-Schichten als auch die Elektronenmikroskopie soweit entwickelt, so dass eine dichte hexagonale Anordnung der Porenkanäle postuliert werden konnte.^[325]

Die Auswahl des Elektrolyten für die elektrochemische Oxidation des Aluminiums entscheidet über die Entstehung der Porenstruktur. Als geeignete Elektrolyte haben sich verdünnte wässrige Lösungen der Chromsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Malonsäure erwiesen, in denen das Aluminiumoxid schwer löslich ist.^[325, 326] Diese Elektrolyte begünstigen das Wachstum einer geschlossenen Aluminiumoxid-Schicht, der sogenannten Barrierschicht, die mit zunehmender Dicke das anliegende elektrische Feld abschwächt. An konvexen Unebenheiten der Barrierschicht tritt durch die Fokussierung der Feldlinien eine Erhöhung der Feldstärke auf, die anschließend zu lokaler Auflösung des Aluminiumoxids führt. An diesen Positionen nimmt das elektrische Feld aufgrund der Abnahme der Schichtdicke erneut zu, wodurch die Bildung der Poren beschleunigt wird.

Im Anfangsstadium des Porenwachstums weist die Porenstruktur eine zufällige Anordnung auf.^[327] Mit zunehmender Anodisierungsdauer bei konstanten Reaktionsbedingungen stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Bildung und der Auflösung der Barrierschicht an der Aluminium/Aluminiumoxid-Grenzfläche ein. Das System geht in einen stationären Zustand über, in dem das Aluminiumoxid eine hochgeordnete Porenstruktur mit Wabenmuster aufweist.^[264]

Die Entstehung dieser hochgeordneten Porenstruktur unterliegt dem Prozess der Selbst-Organisation und setzt das Zusammenspiel der Faktoren mit elektrostatischem und mechanischem Ursprung voraus.^[328, 329]

Die Entstehung der Poren wird ausschließlich durch die lokale feldinduzierte Auflösung der Barrierschicht initiiert. Im stationären Zustand stellt sich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Felder eine hexagonal symmetrische Verteilung der lokalen Felder ein, die einer hexagonal dichtesten Porenanordnung entspricht.^[328] Das anschließende Wachstum der Poren in einer hexagonalen Anordnung wird durch den Abbau der mechanischen Spannungen zwischen dem Aluminium-Substrat und der darauf wachsenden Aluminiumoxid-Schicht begünstigt. Die mechanischen Spannungen werden durch die Volumenausdehnung während der Umwandlung des Aluminiums zum Aluminiumoxid verursacht. Die kontrollierte Auflösung des Aluminiumoxids an den Poren setzt die theoretische Volumenausdehnung von einem Faktor 2 auf eine effektive Volumenausdehnung mit einem Faktor von 1,2 herab.^[329] Die makroskopische Betrachtung des porösen Aluminiumoxids lässt eine polykristalline Porenstruktur erkennen, die aus mehreren Domänen unterschiedlicher Orientierung mit hochgeordneten Porenstrukturen zusammengesetzt ist. Die typischen Kantenlängen solcher Domänen betragen ca. 3 μm .^[277]

Die hexagonale Symmetrie der Porenstruktur stellt sich spontan durch den Prozess der Selbst-Organisation ein. Andere Porensymmetrien können durch mechanische Vorstrukturierung der Aluminium-Oberfläche mit Hilfe des Nanoprägeverfahrens (*Imprint-Lithographie*) hergestellt werden. Mit dieser Technologie ist es möglich Porengeometrien von der einfachen quadratischen Anordnung^[330, 331] bis zu hochkomplexen Symmetrien wie das *Moiré*-Muster zu realisieren.^[332] Durch Nanoprägen werden auf der Aluminium-Oberfläche Defekt-Konturen erzeugt, die unter mechanischer Spannung stehen und gleichzeitig zur lokalen Erhöhung der Feldstärke führen. Unter diesen Bedingungen setzt das Wachstum der Poren gleich zu Beginn der Anodisierung ein.^[331] Mit diesem Herstellungsverfahren können zusätzlich die Porosität, der Porenabstand und die Form des Porenquerschnitts gezielt manipuliert werden.^[333] In Abbildung 2–25 sind exemplarisch mögliche Porenstrukturen von Aluminiumoxid-Schichten dargestellt.

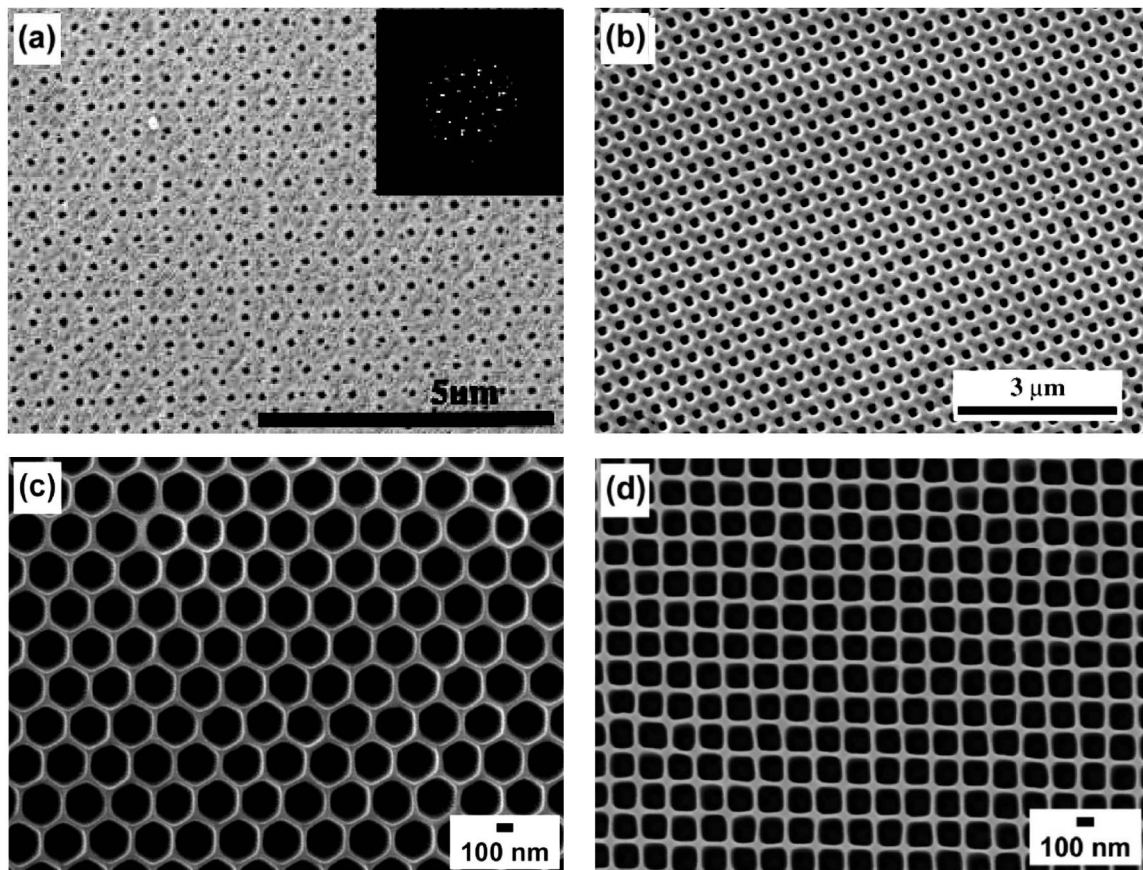


Abbildung 2–25: REM-Aufnahmen von Aluminiumoxid-Membranen mit a) *Moiré*, b) tetragonalen, c) hexagonalen Porensymmetrie und d) hoher Porosität.^[330, 332, 333]

2.4.2 Freistehende Aluminiumoxid-Membranen

Die Verwendung des porösen Aluminiumoxids als Templat bei der Nanostrukturierung von Materialien basiert hauptsächlich auf dem Einsatz freistehender, beidseitig geöffneter Membranen.^[264] Die Herstellung solcher Membranen mit hochgeordneten, monodispersen Porenkanälen stellt einen komplexen Prozess dar und erfolgt nur durch die Einhaltung von aufeinander abgestimmten Bedingungen. Die Qualität der Aluminiumoxid-Membranen wird durch die Reinheit und Vorbehandlung des Aluminium-Substrats, die Art und Konzentration des Elektrolyten, die angelegte Spannung sowie die Temperatur und Homogenität der Elektrolytlösung bestimmt. Die Herstellung der freistehenden Aluminiumoxid-Membranen wird mit der Entfernung des verbleibenden Aluminium-Substrats und der Barrierschicht abgeschlossen.^[329]

Für die elektrochemische Anodisierung werden Aluminium-Substrate mit einer Reinheit von 99,99% verwendet. Nach Entfetten der Oberfläche werden sie einer thermischen Vorbehandlung bei 500 °C unter Stickstoffatmosphäre unterzogen, um das Kornwachstum der einkristallinen Domänen zu fördern. Durch diese Behandlung kann die Fläche der Aluminiumoxid-Domänen mit hochgeordneten Poren erhöht

werden. Die Oberfläche wird anschließend elektrochemisch poliert, wobei eine $\text{HClO}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösung (1 : 3) als Elektrolyt eingesetzt wird, welcher die Aluminiumoxid-Schicht direkt bei ihrer Entstehung auflöst. Typische Rauigkeiten des Aluminium-Substrats nach dem elektrochemischen Polieren liegen bei ca. $3 \text{ nm } \mu\text{m}^{-2}$.^[277]

Eine durchgehende hexagonale Porenanordnung über die gesamte Membran-Dicke wird durch eine zweistufige Anodisierung erreicht. Die erste Stufe dient zur Vortexturierung der Aluminium-Oberfläche. Durch den Übergang des Porenwachstums in den Prozess der Selbst-Organisation wird die Geometrie der Porenordnung auf die Aluminium-Oberfläche übertragen. Nach der selektiven Entfernung der porösen Aluminiumoxid-Schicht mit einer $0,2\text{M H}_2\text{CrO}_4/0,4\text{M H}_3\text{PO}_4$ -Lösung weist die Aluminium-Oberfläche eine hexagonale Textur aus kugelsymmetrischen Vertiefungen auf (Abbildung 2–26). Unter Beibehaltung der Anodisierungsbedingungen führt diese Textur bei der zweiten Anodisierungsstufe zum Wachstum der geordneten Poren.^[327, 328] Die Dicke der Aluminiumoxid-Membranen mit hochgeordneter Porenstruktur kann bis zu $200 \mu\text{m}$ betragen.^[328, 329]

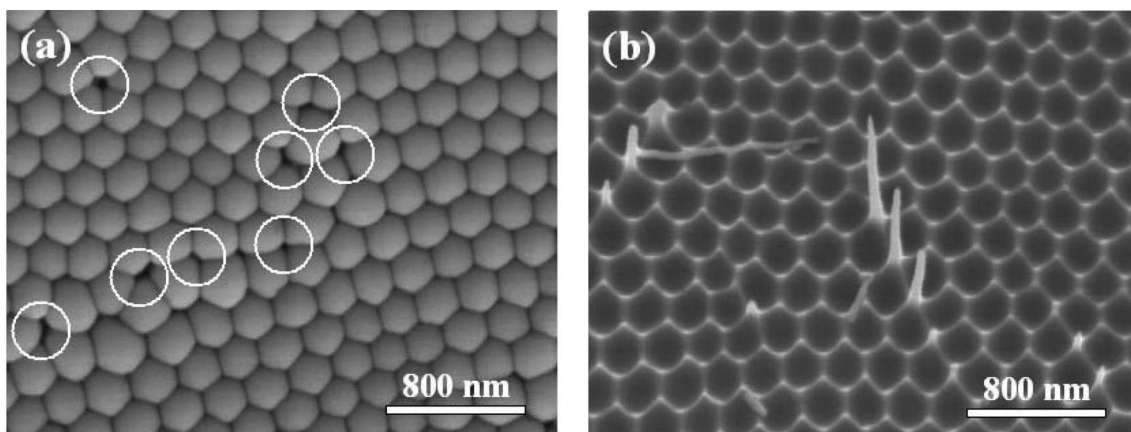


Abbildung 2–26: REM-Aufnahmen der hexagonalen Textur a) der geschlossenen Barrierschicht und b) der Aluminium-Oberfläche nach dem Eintritt des Selbst-organisations-Prozesses.^[326]

Für das Ablösen der Membranen vom Aluminium-Substrat und die Entfernung der Barrierschicht wurden im Verlauf der Zeit vielfältige Techniken entwickelt. Ursprünglich wurde das Aluminium mit einer gesättigten HgCl_2 -Lösung^[325] oder einer HCl/CuCl_2 -Lösung^[334] entfernt und die Barrierschicht nasschemisch mit 10 Gew.-% NaOH -^[264] oder 5 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung gelöst.^[277] Neuere Verfahren basieren auf der Änderung der Anodisierungsbedingungen gegen Ende der Anodisierung (Abbildung 2–27).^[395] Die Umkehrung der Spannung bewirkt die Erzeugung von Wasserstoff an der Grenzfläche zwischen dem Aluminium-Substrat und der porösen Aluminiumoxid-Schicht. Dadurch löst sich die Aluminiumoxid-Membran ab, wobei die Barrierschicht erhalten bleibt.^[335] Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung des Substrats stellt die kurzzeitige Anodisierung in konzentrierter $\text{HClO}_4/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Lösung dar. Bei

gleichzeitiger Erhöhung der Anodisierungsspannung um 5 V trennt sich die Aluminiumoxid-Membran von der Barrierschicht (Abbildung 2–28).^[336]

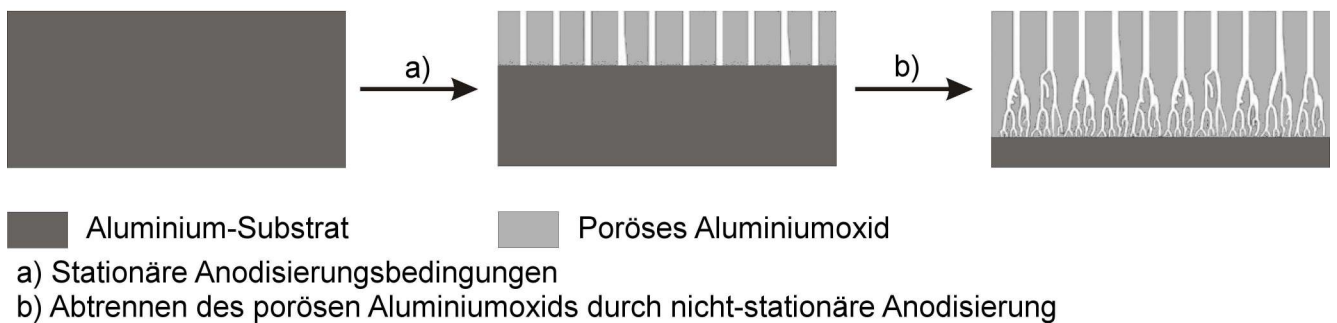


Abbildung 2–27: Schematische Darstellung der direkten Herstellung freistehender beidseitig geöffneter Aluminiumoxid-Membranen durch Erhöhung der Anodisierungsspannung am Ende der Anodisierung.^[395]

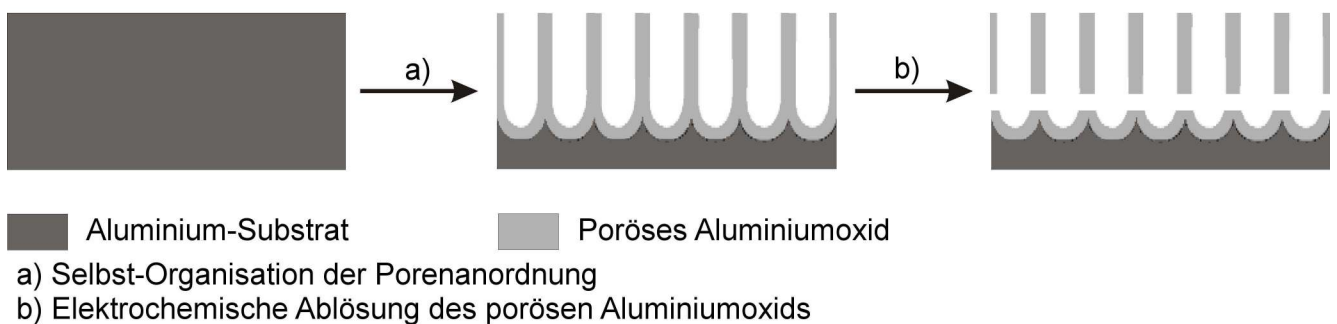


Abbildung 2–28: Schematische Darstellung der Herstellung freistehender beidseitig geöffneter Aluminiumoxid-Membranen durch ihre elektrochemische Ablösung vom Aluminium-Substrat mit Additiven und erhöhter Spannung.^[336]

Die Beschreibung der Aluminiumoxid-Membranen erfolgt anhand des Porendurchmessers D_p und des Zwischenabstands D_{int} der Poren. Beide Größen können unabhängig voneinander variiert werden. Während der Porendurchmesser von der Art, der Konzentration und der Temperatur des Elektrolyten abhängt, zeigt der Zwischenabstand eine lineare Proportionalität zur angelegten Anodisierungsspannung U . Für den gesamten Spannungsbereich bis 160 V wurde unabhängig vom Elektrolyt eine Proportionalitätskonstante k von ca. 2,8 nm V⁻¹ festgestellt.^[277]

$$D_{int} = kU \quad \text{Gl. 2-1}$$

Die Selbst-Organisation der Poren hingegen findet nur in schmalen Parameterfenstern statt, die spezifisch für die einzelnen Elektrolyte sind. Bisher konnten nur hochgeordnete Aluminiumoxid-Membranen mit diskreten Porendurchmessern realisiert werden. Ein Hauptmerkmal dieser Membranen stellt ihre Porosität P

von ca. 10% dar, für die der Begriff "10% Porositätsregel", eingeführt wurde.^[337] Dabei weisen solche Membranen ein konstantes Porenradius/Zwischenabstand-Verhältnis von 0,3 auf.

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{D_{int}} \right)^2 \quad \text{Gl. 2-2}$$

Die idealen Anodisierungsbedingungen für die Herstellung der Aluminiumoxid-Membranen mit geordneter Porenstruktur sind in Tabelle 2–2 zusammengefasst.

Tabelle 2–2: Bedingungen und Strukturmerkmale der Aluminiumoxid-Membranen bei der Herstellung nach dem Selbst-Organisations-Prozess.^[337]

Elektrolyt	D_{int} nm	D_{wall} nm	Dp (2r) nm	P %
H ₂ SO ₄ 25 V / 0,3M	66	7,2	24	12
(COOH) ₂ 40 V / 0,3M	105	9,1	31	8
H ₃ PO ₄ 195 V / 0,1M	501	54	158	9

Die Porosität bzw. die Porenaufweitung kann durch eine anschließende nasschemische Behandlung mit verdünnter H₃PO₄^[264] oder NaOH-Lösung^[338] beliebig eingestellt werden. In neueren Studien wird die *in situ* Porenaufweitung während der Anodisierung mit Hilfe von Elektrolytadditiven untersucht. Besonders durch Verwendung der Schwefelsäure als Additiv kann der Porendurchmesser in Abhängigkeit von der angelegten Spannung eingestellt werden. Dabei nimmt der Zwischenabstand der Poren leicht zu, die Selbst-Organisation wird nicht beeinträchtigt.^[339]

2.4.3 Thermisches Verhalten

Die Aluminiumoxid-Membranen sind aus zwei Aluminiumoxid-Arten zusammengesetzt, die sich chemisch stark voneinander unterscheiden. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichten können sie mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingehend untersucht werden.^[340] Das wabenförmige Porengitter besteht aus hochreinem Aluminiumoxid und besitzt eine höhere Dichte als die Porenwände. Die chemische Zusammensetzung der Porenwände hängt stark vom verwendeten Elektrolyten ab und sie bestehen aus Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxyden sowie Aluminiumsalzen des verwendeten Elektrolyten und bis zu 10 Gew.-% Wasser.^[340, 341] Dieser Aufbau der Aluminiumoxid-Membranen ist

maßgebend für das thermische Verhalten und ihre chemische Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien.^[341, 342]

Das Kristallisationsverhalten der Aluminiumoxid-Membranen wurde mit Hilfe thermischer Analysemethoden (STA-FTIR,^[269, 343] DSC^[334]) sowie mit Elektronen- und Röntgenbeugung^[343, 344] (TEM-SAED, XRD) in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten aufgeklärt. Die Aluminiumoxid-Membranen befinden sich nach der Herstellung im röntgenamorphen Zustand. Während der Temperaturbehandlung unterliegen sie einer Reihe von Phasenumwandlungen, bis sie schließlich in die thermodynamisch stabilste α -Al₂O₃-Modifikation (Korund) des Aluminiumoxids übergehen und polykristallin vorliegen.^[341] Ähnlich wie beim Böhmit^[345] (γ -AlO(OH)) verläuft die Kristallisation der röntgenamorphen Aluminiumoxid-Membranen über die intermediäre Entstehung der metastabilen γ , δ und θ -Al₂O₃-Modifikationen des Aluminiumoxids, die in ihrem Existenzbereich als polymorphes Phasengemisch nebeneinander vorliegen.^[341, 343] Im Vergleich zum reinen Aluminiumoxid^[276] finden die Phasenübergänge der Aluminiumoxid-Membranen bei höheren Temperaturen statt.^[334] Diese Temperaturverschiebung wird durch die Verunreinigung der Porenwände mit Anionen des Elektrolyten und deren hoher Zersetzungstemperatur verursacht.

Weitere wichtige Hinweise auf die chemische Zusammensetzung der Aluminiumoxid-Membranen können durch die thermisch induzierten Massenänderungen und die Analyse der Zersetzungsprodukte gewonnen werden. Im Temperaturbereich bis ca. 350 °C wird ein Massenverlust von 10 Gew.-% verzeichnet, der auf die Desorption des molekularen Wassers aus den Porenwänden zurückgeführt wird.^[334, 346] In geringerem Ausmaß findet über den gesamten Temperaturbereich die Wasserabspaltung durch Kondensationsreaktionen der Hydroxy-Gruppen an der Oberfläche statt. Dieser Vorgang wird mit dem Phasenübergang zum α -Al₂O₃ bei ca. 1240 °C abgeschlossen.^[269] Ein Massenverlust von 3 bis 4 Gew.-% tritt ab 900 °C auf, bei dem sich die Anionen des Elektrolyten zersetzen. In Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyten entweicht Kohlendioxid oder Schwefeldioxid als Zersetzungsprodukt. Diesem Vorgang folgt eine endotherme Reaktion, die auf den Übergang des röntgenamorphen Aluminiumoxids in das polykristalline γ -Al₂O₃ zurückzuführen ist.^[334, 343]

Trotz der temperaturbedingten Phasenumwandlungen und der Änderungen der chemischen Zusammensetzung bleibt die Morphologie der Grundstruktur der Aluminiumoxid-Membranen bis 1300 °C erhalten.^[266, 344] Aufgrund dieser Stabilität eignen sich Aluminiumoxid-Membranen besonders als Template für Hochtemperaturanwendungen. Lediglich für die Nanostrukturierung sauerstofffreier bzw. sauerstoffempfindlicher Systeme sind Aluminiumoxid-Membranen nur eingeschränkt geeignet. Die

Voruntersuchungen der vorliegenden Arbeit belegen, dass die präkeramischen Vorläufer durch das freigesetzte Wasser bei niedriger Temperatur hydrolysieren und durch die hohe Sauerstoffaktivität ($\ln p_{\text{O}_2}$) des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach dem *Ellingham*-Diagramm^[347] bei höherer Temperatur oxidieren. Die Voruntersuchungen beschäftigen sich ausschließlich mit kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen.^[270, 348]

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k = -RT \ln \frac{a_{\text{MO}}}{a_{\text{M}} \cdot p_{\text{O}_2}} = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad \text{Gl. 2-3}$$

2.4.4 Nichtoxidische Template – Aluminiumnitrid

Sowohl die Literatur^[271] als auch die intensiven Voruntersuchungen der vorliegenden Arbeit^[270] zeigen, dass aufgrund der Reaktivität des Aluminiumoxids gegenüber den nanostrukturierten Siliciumkeramiken der Einsatz der Aluminiumoxid-Membranen als Templat keine befriedigenden Ergebnisse liefert. Daher lag es nahe nichtoxidische Templat-Materialien zu verwenden. Als Alternative stehen kommerziell erhältliche organische Polymer-Membranen^[278] zur Verfügung, die aber aufgrund ihrer geringen thermischen Stabilität nicht in Betracht kommen. Auch die in den letzten Jahren entwickelten porösen Silicium-Substrate^[349] mit eindimensionalen Porenkanälen sind prinzipiell zur templat-gestützten Herstellung von Nanostrukturen geeignet, können aber aufgrund ihrer nicht-Kommerzialisierung für die vorliegende Arbeit nicht bezogen werden. Aus diesen Gründen hat sich die Entwicklung geeigneter nichtoxidischer Template zu einem wichtigen Schwerpunkt dieser Arbeit verlagert.

Eine vielversprechende Alternative stellt die Entwicklung von Aluminiumnitrid-Membranen dar. Aluminiumnitrid (AlN) besitzt ähnlich wie Siliciumkeramiken einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und weist bis zum Schmelzpunkt von ca. 2400 °C eine hohe Formbeständigkeit auf.^[350] Ein weiteres grundlegendes Kriterium stellt die inerte chemische Verträglichkeit des Aluminiumnitrids gegenüber den Siliciumkeramiken dar. Untersuchungen des Al/N/Si/C-Systems, ausgehend von den Elementen^[351] (Al, Si, C, N₂) bzw. dem Siliciumnitrid^[352] (Si₃N₄, Al, C) sowie der Einsatz von Sinteradditiven in AlN/SiC-Gemischen,^[353] zeigen eine begrenzte Mischbarkeit dieser Elemente erst ab 1850 °C, die zur Bildung fester mischkristalliner Phasen führen. Die mischkristallinen Phasen sind metastabil und neigen beim Abkühlen zur Ausscheidung von Kompositen mit AlN- und SiC-reichen Phasen (δ_1 und δ_2 , Abbildung 2–29).^[354]

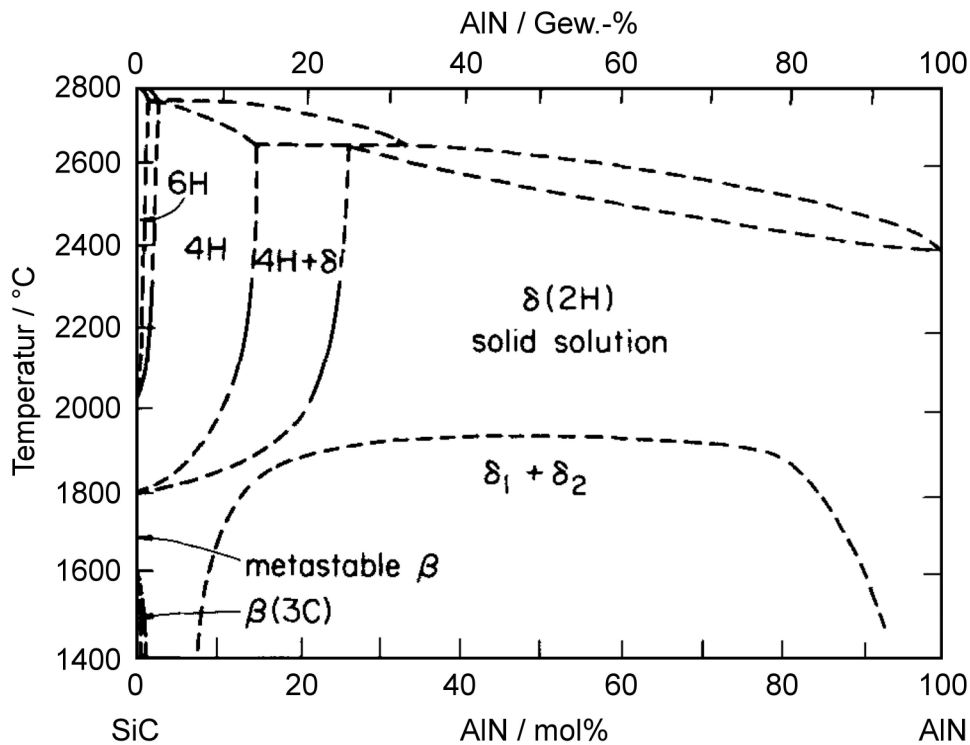


Abbildung 2–29: Phasendiagramm des AlN/SiC-Systems.^[354]

Bis zum Zeitpunkt der Anfertigung der vorliegenden Arbeit war die Existenz der Aluminiumnitrid-Membranen bzw. nanoporösen Aluminiumnitrid-Substraten nicht bekannt. Erst im Jahr 2009 wurde ein Versuch zur Herstellung dünner nanoporöser Aluminiumnitrid-Schichten unternommen und dokumentiert.^[355] Dabei handelt es sich um die Strukturierung einer Aluminiumnitrid-Schicht mit einer Dicke von 100 nm, die über reaktives Sputtern abgeschieden wurde. Für die Entwicklung der Porenstruktur wurde eine Aluminiumoxid-Membran als Maske verwendet. Anschließend wurde die Porenstruktur auf das Aluminiumnitrid mittels Argon-Plasma übertragen (Abbildung 2–30).

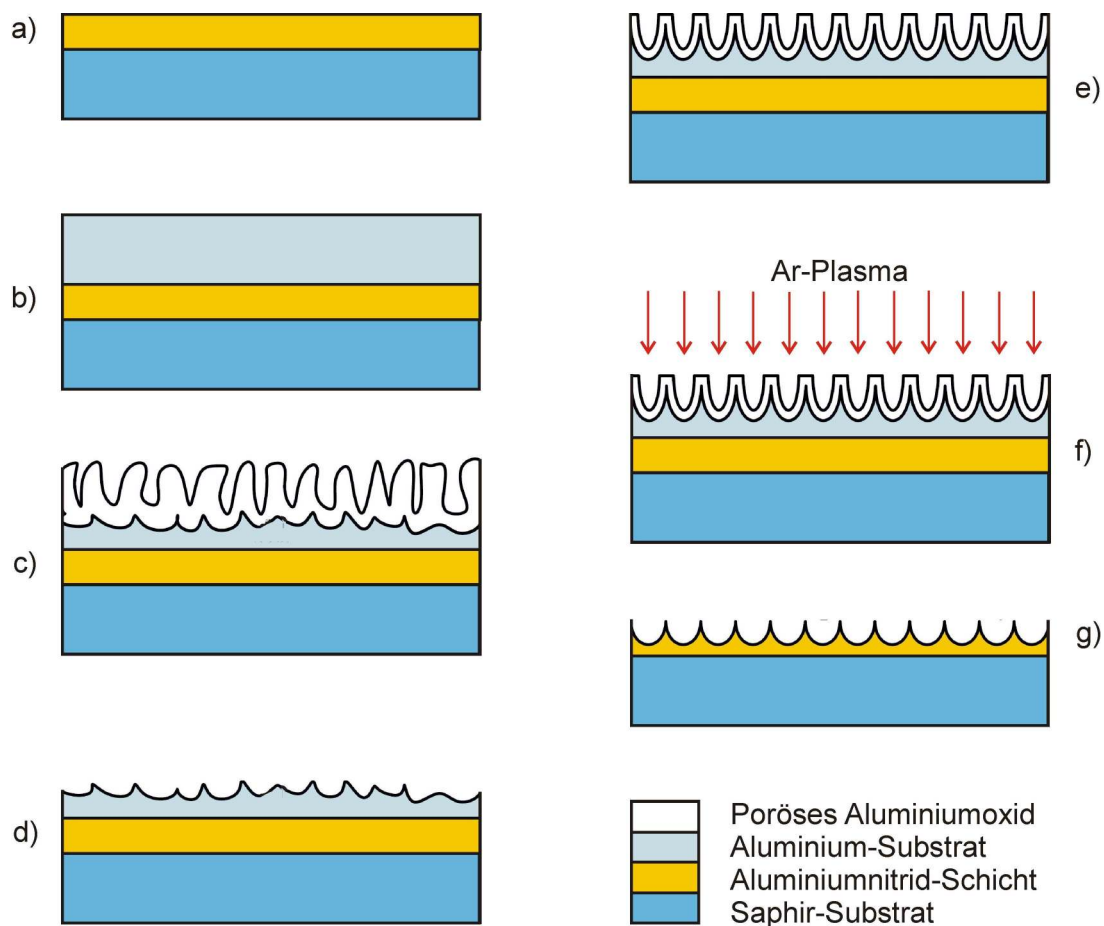
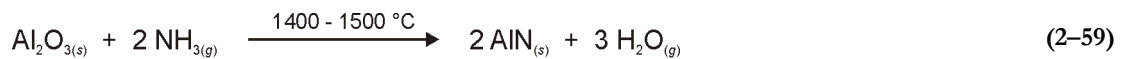
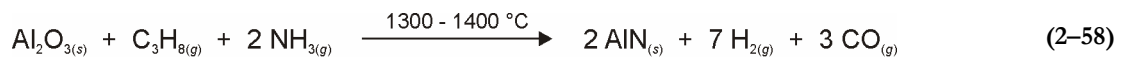
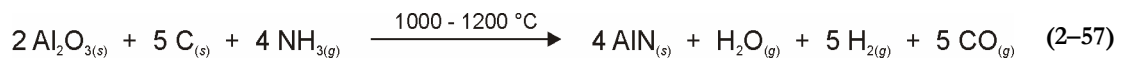


Abbildung 2–30: Schematische Darstellung der Herstellung poröser Aluminiumnitrid-Schichten durch plasma-gestütztes Ätzverfahren.^[355]

Die Herstellung der Aluminiumnitrid-Membranen im Rahmen dieser Arbeit basiert auf der chemischen Umwandlung der Aluminiumoxid-Membranen unter Beibehaltung der Porenstruktur.^[356] Für die Ermittlung geeigneter experimenteller Parameter wird auf zahlreiche Studien aus der klassischen Aluminiumnitrid-Herstellung zurückgegriffen, welche die Nitridierung des Aluminiumoxids beinhalten und Nanopulver^[357] sowie eindimensionale Nanostrukturen^[358] als Produkt liefern.

Wesentlicher Bestandteil der Umwandlung des Aluminiumoxids in Aluminiumnitrid sind die reduzierenden Reaktionskomponenten. Sie binden den Sauerstoff chemisch und entscheiden über den Mechanismus sowie über die Nitridierungstemperatur.^[359,360] Die klassische Herstellung des Aluminiumnitrids erfolgt durch die carbothermische Reaktion, bei der das Aluminiumoxid mit elementarem Kohlenstoff und Stickstoff umgesetzt wird.^[361,362] Bei einer weiteren Variante der carbothermischen Reaktion wird dem Reaktionsgemisch metallisches Aluminium zugesetzt und die Nitridierung unter Ammoniak-Atmosphäre durchgeführt. Bei dieser Reaktion wird ab ca. 1000 °C ein erhöhter Al_2O_3 -Partialdruck erreicht. Al_2O_3 reagiert mit Ammoniak an der Kohlenstoff-Oberfläche zum Aluminiumnitrid.^[358] Als Besonderheit dieser Reaktionsführung wird die Herstellung eindimensionaler Aluminiumnitrid-Nanostrukturen bei der Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) angesehen,

die nach der *shape memory synthesis* verläuft.^[358, 363] Mehr Bedeutung hat in den letzten Jahren die Gas-Reduktion/Nitridierung des Aluminiumoxids mit Hilfe eines Ammoniak/Propan-Gemisches gewonnen, bei der reines Aluminiumnitrid unter Erhaltung der Morphologie des Aluminiumoxids entsteht.^[356, 357] Diese Reaktion verläuft über die intermediäre Bildung des Cyanwasserstoffs an der Aluminiumoxid-Oberfläche.^[364, 365] Eine weitere aber technisch unbedeutende Synthesvariante stellt die Direktnitridierung des Aluminiumoxids mit Ammoniak dar.^[366] Die genauen Stoffmengenbilanzen und die Nebenprodukte der hier beschriebenen Aluminiumnitrid-Synthesen sind in den folgenden Reaktionsgleichungen zusammengefasst. Alle Synthesemethoden liefern polykristallines Aluminiumnitrid. Dieses liegt in der Wurtzit-Struktur mit der Raumgruppe $P6_3mc$ des hexagonalen Systems vor.^[362]



Der Vergleich der Löslichkeit des Aluminiumnitrids und des Aluminiumoxids unter Beibehaltung der durch das Templat-Verfahren vorgegebenen Strukturierung verdeutlicht die Vorteile des Aluminiumnitrids für seine Verwendung als Templat-Material. Aufgrund des amphoteren Charakters besitzen röntgenamorphe Aluminiumoxid-Membranen eine hohe Löslichkeit in verdünnten Laugen und Säuren (0,1M NaOH- bzw. 0,1M HCl-Lösung). Allerdings nimmt die Löslichkeit des Aluminiumoxids nach seiner thermischen Behandlung aufgrund der zunehmenden Kristallinität ab.^[342] Die Auflösung der hochgebrannten Aluminiumoxid-Membranen erfordert äußerst aggressive Medien und extreme Bedingungen. Solche Aluminiumoxid-Membranen lösen sich in 40 Gew.-% HF-Lösung^[348] sowie durch Behandlung mit 6,0M KOH/1,2-Ethandiol- in Wechsel mit 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung bei 110 °C^[270] auf.

Im Gegensatz dazu neigt Aluminiumnitrid unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit^[367] und Wasserdampf^[368] zur Hydrolyse. Die Hydrolyse verläuft unter der Entwicklung von Ammoniak, wobei sich Aluminiumnitrid über die Zwischenstufe des Aluminiumoxidhydroxids ($\text{AlO}(\text{OH})$) in röntgenamorphes Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) umwandelt.^[367] Obwohl die Aluminiumhydroxid-Schicht eine Passivierungsfunktion zeigt, wird die Hydrolyse des Aluminiumnitrids durch die Einwirkung von wässrigen Säuren und Laugen bei milden $p\text{H}$ -Werten ($2,2 \leq p\text{H} \leq 10,0$) katalysiert,^[369] wobei leichtes Erwärmen die vollständige Auflösung des Aluminiumnitrids zur Folge hat.^[369, 370]



Aluminiumnitrid verfügt somit über eine Reihe von Eigenschaften, die es zu einem potenziellen Templat-Material für Hochtemperaturanwendungen machen. Die Entwicklung poröser Aluminiumnitrid-Substrate mit geordneter Porenstruktur eröffnet weitere Möglichkeiten für die templat-gestützte Herstellung neuartiger nanodimensionierter Materialien, deren Synthese hohe Temperatur und inerte Bedingungen erfordert. Die gängigen Anwendungen des Aluminiumnitrids in den Bereichen Optoelektronik,^[371] Feldemission,^[372] Wärmeleitung^[373] sowie Piezoelektronik^[374] können durch den Einsatz des nanostrukturierten porösen Aluminiumnitrids erweitert werden und bieten so zusätzliche Vorteile für die Weiterentwicklung und Erschließung neuartiger Zukunftstechnologien.

3 Aufgabenstellung

Die Nanodimensionierung keramischer Materialien ist in den letzten Jahren in den Mittelpunkt wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt. Keramiken wurden bereits mit Partikelgrößen zwischen wenigen Nanometern und einigen 100 nm hergestellt, wozu verschiedene Synthesemethoden entwickelt wurden. Besonders nichtoxidische Keramiken besitzen aufgrund ihrer interessanten Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ein hohes technologisches Potenzial. Allerdings stellt die gezielte Anordnung, die Prozessierung und Integration ihrer Nanostrukturen in makroskopische Systeme ein fast unüberwindbares Hindernis für die technische Anwendung und folglich für ihre Kommerzialisierung dar.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit umfasst die Herstellung und die 2D-Anordnung keramischer quasi-eindimensionaler Nanostrukturen im Si/C/N-System, die eine einheitliche Länge und eine enge Verteilung des Durchmessers aufweisen. Als geeignetes neues Verfahren zur Synthese solcher Materialien wurde das sogenannte Templat-Verfahren gewählt. Dieses Verfahren ermöglicht den Einsatz von Siliciumpolymeren zur Infiltration und ihre thermisch induzierte Zersetzung in der Porenstruktur des verwendeten Templates, was zugleich auch eine wirtschaftlich interessante Synthesemethode darstellt. Weiterhin sollen die nach dem Templat-Verfahren hergestellten keramischen Nanostrukturen röntgenamorph bzw. polykristallin sein und eine maßgeschneiderte chemische Zusammensetzung aufweisen.

Die Untersuchungen werden mit ausgewählten Modellsubstanzen durchgeführt, die aufgrund ihrer Beschaffenheit und physikalischen Eigenschaften verschiedene Infiltrationstechniken erlauben. Im Vordergrund steht die *in situ* Sol-Gel-Infiltration von Siliciumcarbodiimid-Gelen und die Vakuuminfiltration hochviskoser kommerziell erhältlicher Siliciumpolymere. Darüber hinaus werden zum ersten Mal Untersuchungen durchgeführt, die auf die Entwicklung flüssiger linearer Poly(diorganosilylcarbodiimide) mit vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen zielen. Solche neuartigen Polymere kombinieren die Vorteile der siliciumcarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken hinsichtlich ihrer chemischen und thermischen Stabilität mit dem exzellenten Vernetzungsverhalten der kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere. Für die Nanostrukturierung der präkeramischen Vorläufer und ihre Umwandlung in quasi-eindimensionale Nanostrukturen werden Substrate mit zylindrischen Poren als Template verwendet, die aufgrund ihrer charakteristischen Porenstruktur eine synthesebedingte 2D-Anordnung der Nanostrukturen ermöglichen.

Im ersten Abschnitt der experimentellen Untersuchungen werden die verwendeten Materialien gründlich charakterisiert. Die siliciumcarbodiimid-basierten Verbindungen werden synthetisiert und für die Infiltration angepasst. Die Untersuchungen der thermisch induzierten Keramisierung und die Charakterisierung der SiC(N)-Bulk-Keramiken werden anschließend auch auf kommerziell erhältliche Siliciumpolymere ausgeweitet.

Eine Sonderstellung in dieser Arbeit nimmt die Charakterisierung der Aluminiumoxid-Membranen ein. Diese werden sowohl im leeren als auch im infiltrierten Zustand mit Hilfe eines Polyvinylsilazans als Modellsystem untersucht. Das thermische Verhalten und die Reaktivität des Aluminiumoxids gegenüber den nichtoxidischen präkeramischen Vorläufern soll erklären, warum sich das aluminiumoxid-basierte Templat-Verfahren bei der Nanostrukturierung nichtoxidischer Siliciumkeramiken nicht als Methode der Wahl etabliert hat.

Die Synthese keramischer SiC(N)-Nanostrukturen gelingt anschließend durch die Entwicklung eines neuartigen nichtoxidischen Templates, das erfolgreich bei der Infiltration verwendet wird. Die Untersuchungen konzentrieren sich auf die chemische Umwandlung der Aluminiumoxid- in Aluminiumnitrid-Membranen unter Beibehaltung der Porenstruktur. Derartige Membranen werden in dieser Arbeit zum ersten Mal hergestellt und stellen aufgrund der thermischen Stabilität der Porenstruktur sowie der chemischen Inertheit des Aluminiumnitrids gegenüber den SiC(N)-Keramiken ein interessantes Templat-Material für Hochtemperaturanwendungen dar.

Im letzten Abschnitt wird die Nanostrukturierung der präkeramischen Vorläufer in den Aluminiumnitrid-Membranen durchgeführt. Die keramischen Nanostrukturen werden hinsichtlich ihrer Morphologie, Kristallinität, thermischen Stabilität und chemischen Zusammensetzung untersucht. Aus der Gesamtbetrachtung der erzielten Ergebnisse werden die Parameter identifiziert, die für die gezielte Steuerung der Morphologie zwischen Nanoröhren und Nanostäben mit festgelegten Aspektverhältnissen und für eine maßgeschneiderte chemische Zusammensetzung entscheidend sind. An ausgewählten 2D-angeordneten Nanostrukturen wird die elektrische Leitfähigkeit untersucht, um ein mögliches technologisches Anwendungspotenzial einzuschätzen.

In der Zusammenfassung werden die Eigenschaften der SiCN-Nanostrukturen den der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken gegenübergestellt. Mögliche Struktur/Eigenschaftsbeziehungen im Si/C/N-System werden identifiziert und diskutiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Herstellung und Charakterisierung der Materialien

4.1.1 Poly(diorganosilylcarbodiimide)

4.1.1.1 Herstellung

Die Herstellung disubstituierter Polysilylcarbodiimide liefert flüssige Oligomere, die für gewöhnlich einen niedrigen Polymerisationsgrad von $n < 9,5$ aufweisen.^[94, 105] Bei der spektroskopischen Charakterisierung werden die erwarteten Endgruppen der Polymerketten nicht nachgewiesen. Daher wird eine Ringstruktur dieser Polymere angenommen, die nur für das Poly(dimethylsilylcarbodiimid) eindeutig identifiziert wurde.^[105] Poly(dimethylsilylcarbodiimid) bildet Ringmoleküle bestehend aus vier bis sieben Monomereinheiten und liegt als kristalliner Feststoff vor.^[104, 109] Eine Ausnahme stellen phenylsubstituierte Polysilylcarbodiimide dar. Diese erreichen höhere Polymerisationsgrade und liegen als leicht lösliche Elastomere oder Feststoffe vor.^[93, 110]

Die Herstellung typischer Poly(diorganosilylcarbodiimid)-Vertreter als Zwischenstufe für Bor-Modifizierungen und die anschließende Herstellung von SiBCN-Keramiken erfolgte durch *A. Kienzle* im Jahr 1994.^[108] Im Rahmen dieser Arbeit werden die Poly(diorganosilylcarbodiimide) erneut aufgegriffen und bezüglich der Entwicklung von nanostrukturierten SiCN-Keramiken systematisch untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf dem flüssigen Aggregatzustand und der thermisch induzierte Vernetzungsfähigkeit der ausgewählten Poly(diorganosilylcarbodiimide).

Die Infiltrationsfähigkeit der Poly(diorganosilylcarbodiimide) hängt von ihren physikalischen Eigenschaften ab, insbesondere der Viskosität und dem Benetzungsverhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Optimierung der Synthesebedingungen festgelegte Polymerisationsgrade erreicht, welche die Infiltrationsfähigkeit der Poly(diorganosilylcarbodiimide) gewährleisten. Als Modellsubstanzen werden die bereits bekannten und charakterisierten Polymere Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid),^[108, 109] Poly(methylvinylsilylcarbodiimid)^[94, 108, 109] und Poly(diphenylsilylcarbodiimid)^[93, 94, 110] herangezogen (Abbildung 4–1), wobei der Polymerisationsgrad auf $n = 20$ festgelegt wird. Für diese Polymere ist aufgrund des niedrigen Polymerisationsgrades der flüssige Aggregatzustand zu erwarten. Darüber hinaus enthalten diese vernetzungsfähige sowie kohlenstoffreiche funktionelle Gruppen, die für ihren Einsatz als präkeramische Vorläufer im Si/C/N-System von entscheidender Bedeutung sind.^[110, 193]

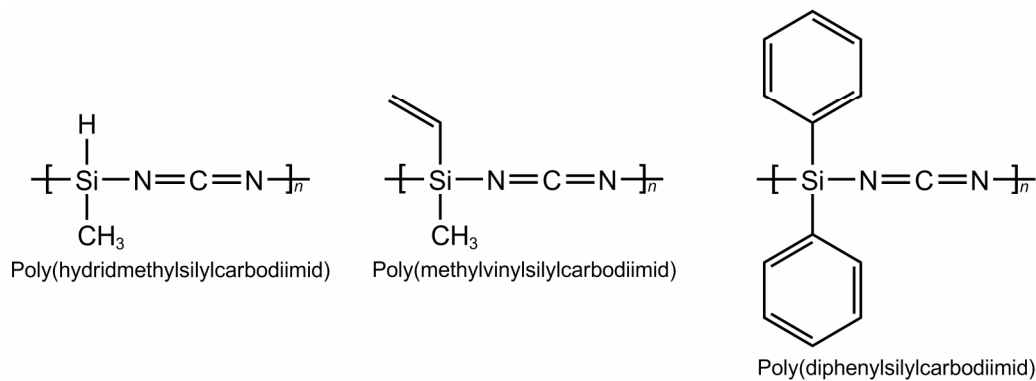
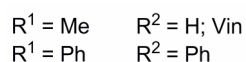
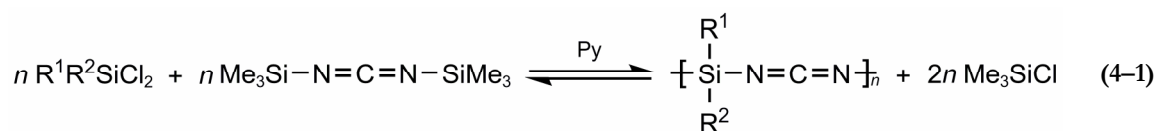


Abbildung 4–1: Chemische Struktur der Poly(diorganosilylcarbodiimide).

Für die Optimierung der Synthese sind die kinetischen Aspekte der linearen Stufenwachstumsreaktionen zu betrachten, welchen auch die Carbodiimidolyse^[92] unterliegt. Im Gegensatz zu den Kettenwachstumsreaktionen (radikalische, anionische und kationische Polymerisationen), bei denen während des Kettenwachstums nur eine beschränkte Anzahl von Monomeren teilnimmt, reagieren bei den Stufenwachstumsreaktionen alle Monomere gleichzeitig miteinander. Dieser Reaktionsverlauf führt selbst bei hohen Reaktionsumsätzen ($p > 0,75$) zu Gemischen aus Oligomeren und Monomeren.^[375] Der Polymerisationsgrad bei den Stufenwachstumsreaktionen wird durch einen vollständigen Reaktionsumsatz ($p \approx 1$)^[376] und die Stöchiometrie der Edukte^[377] entscheidend beeinflusst.

Ähnlich wie bei den Polykondensationen^[378] stellt sich bei der Carbodiimidolyse aufgrund der katalytischen Wirkung des Pyridins ein dynamisches Gleichgewicht ein, wobei die Kettenlänge durch die Rückreaktion (Depolymerisation) schrumpft. Diese Rückreaktion wird durch kontinuierliche Entfernung des Kondensationsprodukts Chlortrimethylsilan aus dem Reaktionsgemisch unterbunden, wodurch der Reaktionsumsatz und somit der Polymerisationsgrad gesteigert wird. Zur vollständigen Entfernung des Chlortrimethylsilans hat sich der Einsatz von Toluol ($T_{\text{sdp}} = 110 \text{ }^\circ\text{C}$) als Lösungsmittel bewährt, da hierbei Chlortrimethylsilan ($T_{\text{sdp}} = 56 \text{ }^\circ\text{C}$) kontinuierlich als Leichtsieder aus dem Reaktionsgemisch destillativ entfernt werden kann.



Des Weiteren wird der Polymerisationsgrad durch das stöchiometrische Verhältnis der eingesetzten Monomere gesteuert.^[377] Dabei sind ein quantitativer Reaktionsumsatz und die Verwendung von Monomeren mit jeweils zwei identischen funktionellen Gruppen (A-A und B-B) die Voraussetzungen, die

bei der Reaktion erfüllt werden müssen. Die theoretische Betrachtung der Reaktionskinetik der Polykondensationen lässt einen Zusammenhang zwischen dem Reaktionsumsatz p und dem mittleren Polymerisationsgrad \bar{X}_n in Abhängigkeit vom Verhältnis r der Monomere erkennen. Diese drei Größen werden durch die *Carothers*-Gleichung^[376] in Beziehung gebracht, die unter Berücksichtigung der Funktionalität der Monomere bei der Carbodiimidolyse und einer nicht stöchiometrischen Zusammensetzung des Eduktgemisches folgende Form annimmt.^[377]

$$\bar{X}_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad \text{Gl. 4-1}$$

Das Verhältnis der Monomere ist in der *Carothers*-Gleichung mit $r < 1$ definiert. Für die Herstellung der Poly(diorganosilylcarbodiimide) mit einem gewünschten Polymerisationsgrad von $n = 20$ ergibt sich nach der *Carothers*-Gleichung ein Monomerverhältnis von $r = 0,905$ bezogen auf das N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid. Durch die ausgewählte Stöchiometrie entstehen Polymere mit Trimethylsilyl-Gruppen an den Kettenenden, die durch thermische Behandlung unter Kondensation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimids zur Erhöhung der Kettenlänge führen.^[95]

$$r = \frac{N_{\text{Dichlorsilan}}}{N_{\text{N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid}}} = 0,905 \quad \text{Gl. 4-2}$$

Aufgrund des hohen Dampfdrucks der Dichlorsilane wurde bei den Voruntersuchungen eine Verschiebung des stöchiometrischen Verhältnisses zu kleineren r -Werten festgestellt. Trotz einer intensiven Kühlung der Dampfphase konnte das Entweichen der Dichlorsilan-Dämpfe nicht verhindert werden. Die Folgen dieses Verhaltens sind geringe Ausbeuten und niedrige Polymerisationsgrade. Durch den Einsatz stöchiometrischer Mengen an Pyridin als Katalysator wird N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid quantitativ komplexiert^[101] und beschleunigt so die Übertragung der Carbodiimid-Gruppe an das Siliciumatom der Dichlorsilane. Der Einfluss des Pyridins wird besonders bei der Synthese des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) deutlich und erwies sich als einzige Möglichkeit zur Synthese dieser Verbindung.

In wasserfreiem Toluol als Lösungsmittel kann die Carbodiimidolyse im Temperaturbereich zwischen 100 und 110 °C ohne ausgeprägte Dampfentwicklung durchgeführt werden. Erst nach dem Fortschritt der Reaktion entstehen die Dämpfe des Kondensationsprodukts (Chlortrimethylsilan) und konnten kontinuierlich über eine Vigreux-Kolonnen aus dem Reaktionsgemisch abgeführt werden. Gegen Ende der

Reaktion wurde durch leichte Erhöhung der Temperatur das Toluol abdestilliert, wobei verbliebenes Chlortrimethylsilan sowie Pyridin vollständig entfernt wurden. Anschließend wurden die Polymere unter Vakuum bei Raumtemperatur von den Oligomeren und den Toluol-Spuren befreit.

Die Synthese der disubstituierten Polysilylcarbodiimide (Abbildung 4–1), die im Rahmen dieser Arbeit als Modellsubstanzen dienen, liefert unter der Einhaltung der beschriebenen Reaktionsbedingungen klare farblose Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität. Die Ausbeuten liegen mit Ausnahme des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) bei ca. 70% (Tabelle 4–2, Seite 100).

4.1.1.2 Spektroskopische Charakterisierung der Poly(diorganosilylcarbodiimide)

Der molekulare Aufbau der Poly(diorganosilylcarbodiimide) wurde mit Hilfe der FTIR- und NMR-Spektroskopie untersucht. Anhand der Lage der Absorptionsbanden und der chemischen Verschiebungen werden die funktionellen Gruppen und Bindungsanordnungen identifiziert. Durch die spektroskopische Charakterisierung werden Hinweise auf die Qualität und die Reinheit der synthetisierten Polymere erhalten.

FTIR-Spektroskopie

Für die zweifelsfreie Zuordnung der gemessenen Absorptionsbanden wurde ihre Lage mit FTIR-Spektren der eingesetzten Edukte^[379, 380] oder chemisch ähnlicher Verbindungen^[381, 382] verglichen. Die Wellenzahlen der zu erwartenden Absorptionsbanden für lineare Poly(diorganosilylcarbodiimide) sind in Tabelle 4–1 zusammengefasst.

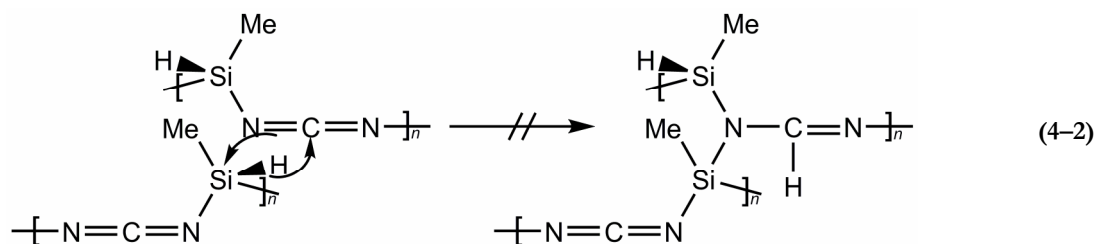
Tabelle 4–1: Lage der Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen in Siliciumcarbodiimiden.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung	Intensität	Referenz
3088	$\nu(\text{CH}_{\text{aryl}})$	w	[382]
3072	$\nu_{\text{as}}(=\text{CH}_2)/\nu(\text{CH}_{\text{aryl}})$	w / w	[380]
3055	$\nu(\text{CH}_{\text{aryl}})$	w	[382]
3022	$\nu(=\text{CH})$	vw	[380]
2967	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	m	[379]
2903	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	w	[379]
2205	$\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$	s	[379]
2120	$\nu_{\text{s}}(\text{SiH})$	s	[381]
1597	$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{vinyl}})$	m	[380]
1591	$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aryl}})$	w	[382]
1483	$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aryl}})$	w	[382]
1428	$\nu(\text{C}=\text{C}_{\text{aryl}})$	m	[382]
1406	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	w	[379]
1253	$\delta_{\text{s}}(\text{Si}-\text{CH}_3)$	s	[379]
1122	$\nu(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)$	s	[382]
1002	$\tau(=\text{CH}_2)/\omega(=\text{CH}_2)$	m/m	[380]
971	$\omega(=\text{CH}_2)/\tau(=\text{CH}_2)$	m/m	[380]
837	$\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	s	[379]
766	$\nu(\text{CSi})/\nu(\text{SiC}=\text{O})$	s(sh)/s(sh)	[380]
756	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)/\rho_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	s/s	[383]
736	$\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	s	[379]
698	$\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	m	[379]
698	$\tau(\text{Ph-Ring})$	vs	[382]
675	$\nu(\text{SiC}=\text{O})/\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)$	s(sh)/s(sh)	[380]
640	$\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)$	w	[379]
636	$\nu_{\text{s}}(\text{SiCl})$	vs	[383]
581	$\chi(\text{NSiN})$	m	[379]
553	$\nu_{\text{as}}(\text{SiCl}_2)$	vs	[380]
481	$\nu_{\text{s}}(\text{SiCl}_2)$	vs	[380]
480	$\nu_{\text{s}}(\text{SiN})$	w	[379]
467	$\nu_{\text{s}}(\text{SiCl})$	vs	[383]
461	$\nu_{\text{s}}(\text{SiCl}_2)$	vs	[380]

Die FTIR-Spektren aller drei Polymere weisen die charakteristischen Absorptionsbanden der siliciumgebundenen Carbodiimid-Gruppe auf.^[379] Ähnlich zu den Kumulenen, tritt die asymmetrische Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe als breite und intensivste Absorptionsbande der Polymere im Wellenzahlbereich zwischen 2135 und 2168 cm^{-1} auf. Eine starke Intensität weisen die Absorptionsbanden der Si-N-Bindung auf. Die Deformationsschwingung liegt zwischen 756 und 769 cm^{-1} und die asymmetrische Valenzschwingung im Bereich zwischen 567 und 578 cm^{-1} . Beide Absorptionsbanden besitzen Wellenzahlen, die für die Koordination des Siliciumatoms mit intakten Carbodiimid-Gruppen charakteristisch sind.^[101] Diese spektroskopischen Befunde zeigen, dass die Carbodiimid-Gruppe in der Polymerkette erhalten bleibt und dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Umlagerung in die Cyanamid-Gruppe ($\text{N-C}\equiv\text{N}$) ausgeschlossen werden kann.^[384]

Die Absorptionsbanden der Methyl-Gruppen sind durch die asymmetrische sowie die schwache symmetrische Valenzschwingung der C-H-Bindung bei 2960 bzw. 2900 cm^{-1} charakterisiert. Die asymmetrische Deformationsschwingung der Methyl-Gruppe tritt mit einer sehr schwachen Intensität bei 1406 cm^{-1} auf. Im Gegensatz dazu erscheint die symmetrische Deformationsschwingung der siliciumgebundenen Methyl-Gruppe bei ca. 1256 cm^{-1} mit einer starken Intensität. Außer beim Poly(diphenylsilylcarbodiimid) kann aus der Lage der Absorptionsbanden der Methyl-Gruppen nicht zwischen den Trimethylsilyl-Endgruppen und den Methyl-Gruppen entlang der Polymerketten unterschieden werden. Dennoch zeigen die aufgenommenen FTIR-Spektren Absorptionsbanden, die charakteristisch für die Rockingschwingung der SiC_3 -Atomanordnung (756 cm^{-1}) sind und geben keine Hinweise auf die intensive symmetrische Valenzschwingung der Si-Cl-Bindung bei ca. 467 cm^{-1} (Tabelle 4–1). Diese Feststellung lässt auf eine quantitative Umsetzung der Dichlorsilane schließen und weist auf Polymere mit Trimethylsilyl-Endgruppen an den Kettenenden hin.

Das FTIR-Spektrum des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) zeigt im gesamten Wellenzahlbereich, sowohl bei Lage der Absorptionsbanden als auch bei ihrer relativen Intensitäten zueinander, große Ähnlichkeiten mit dem FTIR-Spektrum des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids. Aufgrund der Überlagerung der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe mit der symmetrischen Valenzschwingung der Si-H-Bindung im Wellenzahlbereich um 2120 cm^{-1} wird die letztere nicht explizit identifiziert. Ebenso werden im *Fingerprint*-Bereich die Deformationsschwingungen der Si-H-Bindung durch die intensiven Rockingschwingungen der Methyl-Gruppen überlagert. Eine mögliche Nebenreaktion der Synthese zwischen der Silan- und der Carbodiimid-Gruppe in Form von intramolekularer und intermolekularer Hydrosilylierung^[92, 108] kann anhand der FTIR-spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden, da typische Absorptionsbanden der C_{sp^2} -H- und C=N-Bindungen (Imin-Gruppe) nicht nachgewiesen werden.



Das FTIR-Spektrum des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) weist neben den Absorptionsbanden der Methyl-Gruppen auch die typischen Absorptionsbanden der Vinyl-Gruppen auf, deren relativen Intensitäten und Lagen mit denen des Dichlormethylvinylsilans übereinstimmen.^[380] Dabei handelt es sich um die Valenzschwingungen der C_{sp^2} -H-Bindung bei 3061, 3017 und 1406 cm^{-1} sowie die Torsions- und Kippschwingung der $C_{sp^2}H_2$ -Gruppe aus der Ebene bei 1003 und 964 cm^{-1} . Von großer Bedeutung ist ebenso die Valenzschwingung der $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ -Bindung, die bei 1597 cm^{-1} vorkommt, da hieraus eine unerwünschte Nebenreaktion der Vinyl-Gruppen untereinander oder mit den Carbodiimid-Gruppen ausgeschlossen wird.

Im Gegensatz zu aromatischen Verbindungen weist das FTIR-Spektrum des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) eine hohe Komplexität im Bereich zwischen der Wellenzahl 2000 und 1000 cm^{-1} auf, die durch viele schwache Absorptionsbanden geprägt ist und durch die zahlreichen Valenzschwingungen des Phenyl-Gerüsts hervorgerufen wird. Aufgrund der starken Wechselwirkung der $3d$ -Orbitale des Siliciumatoms mit den π -Elektronen des Phenyl-Rings wirken die Siliciumsubstituenten als Elektronenakzeptoren und induzieren ein Dipolmoment über den gesamten Phenyl-Ring. Die Geometrie des Phenyl-Rings bleibt trotzdem erhalten.^[382] Außer den erwarteten Absorptionsbanden enthält das FTIR-Spektrum des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) keine weiteren Signale, die auf Nebenprodukte der Synthese hindeuten. Die FTIR-Spektren der disubstituierten Polysilylcarbodiimide sind in Abbildung 4–2 gegenübergestellt.

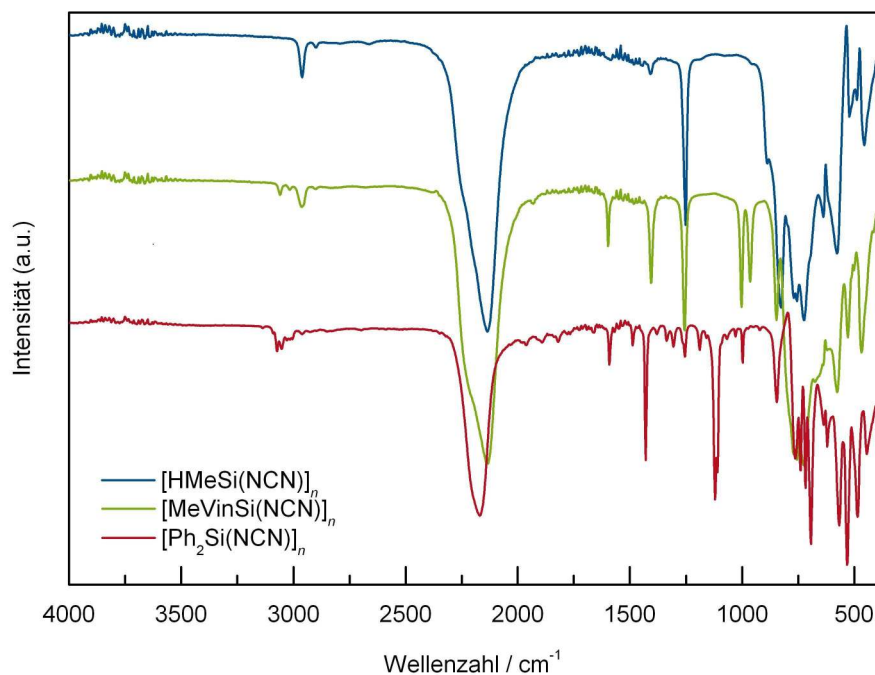


Abbildung 4–2: FTIR-Spektren der frisch hergestellten Poly(diorganosilylcarbodiimide).

NMR-Spektroskopie

Ein genaues Bild der einzelnen Atomkerne in ihrer chemischen Umgebung sowie der Struktur der Poly(diorganosilylcarbodiimide) wird durch die NMR-Spektroskopie gewonnen. Aufgrund des polymeren Charakters der untersuchten Verbindungen liefern die ^1H -NMR-Spektren breite Signale, wodurch die Multiplizität bzw. die Spin-Spin-Kopplung von benachbarten und nicht äquivalenten Wasserstoffkernen nicht deutlich zu erkennen ist. Hier ermöglicht die Aufnahme von korrelierten 2D-NMR-Spektren (H,H- und H,C-COSY) die Identifizierung der ^1H , ^1H -Kopplungen und die eindeutige wechselseitige Zuordnung der ^1H - zu den ^{13}C -Signalen.^[385] Durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden die organischen Substituenten am Siliciumatom identifiziert sowie eine mögliche Beteiligung der reaktiven funktionellen Silan- bzw. Vinyl-Gruppen an der Synthese untersucht.

Die ^1H -NMR-Spektroskopie wird zusätzlich für die Ermittlung des mittleren Polymerisationsgrades der Polymere herangezogen. Hierzu werden die relativen integrierten Signalintensitäten der Wasserstoffkerne der Trimethylsilyl-Endgruppen mit den Signalintensitäten der Wasserstoffkerne eines der beiden Substituenten am Silicium verglichen. Aus dem Verhältnis beider relativen integrierten Signalintensitäten kann der Grad der Polymerisation bestimmt werden.^[385] Der Aufbau der Polymerketten wird durch die Auswertung des ^{29}Si -NMR-Spektrums ermittelt, wobei aufgrund der chemischen Verschiebung der ^{29}Si -Kerne zwischen linearen und verzweigten Polymerketten unterschieden werden kann.^[127] Mit zunehmender Anzahl an siliciumgebundenen Carbodiimid-Gruppen pro Siliciumatom, verschiebt sich das

Signal der ^{29}Si -Kerne zu höheren Feldern. Der Einfluss der organischen Substituenten auf die chemische Verschiebung der Siliciumkerne wird durch den Vergleich mit entsprechend substituierten Siloxanen abgeschätzt.^[386]

Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)

Im ^1H -NMR-Spektrum des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) treten die Wasserstoffkerne aller Methyl-Gruppen bei $\delta = -0,04$ ppm und die der Silan-Gruppe bei $\delta = 4,89$ ppm in Resonanz. Aus dem Verhältnis der relativen integrierten Signalintensitäten der beiden nicht äquivalenten Wasserstoffkerne ergibt sich ein Polymerisationsgrad von $\bar{X}_n = 1,5$ und weist auf einen niedrigen Reaktionsumsatz der Synthese hin.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält ebenfalls die für diese Verbindung typischen Signale. Dabei kann zwischen der Methyl-Gruppen der Trimethylsilyl-Endgruppen bei $\delta = -1,55$ ppm und den Methyl-Gruppen als Seitengruppen entlang der Polymerkette unterschieden werden, die bei $\delta = -1,87$ ppm in Resonanz treten. Zusätzlich erscheint das Signal der Kohlenstoffkerne der Carbodiimid-Gruppe bei $\delta = 120,91$ ppm.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum bestätigt die Linearität der Polysilylcarbodiimid-Kette. Die Siliciumkerne der Trimethylsilyl-Endgruppen treten bei $\delta = -1,01$ ppm in Resonanz, während das Resonanzsignal der zweifach mit Carbodiimid-Gruppen koordinierten Siliciumkerne bei $\delta = -42,01$ ppm liegt. Des Weiteren können Spuren des Nebenprodukts Chlortrimethylsilan nachgewiesen werden. Diese zeigen die typische chemische Verschiebung bei $\delta = 30,21$ ppm im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Ein sehr schwaches Signal erscheint bei der chemischen Verschiebung von $\delta = -60,82$ ppm. Diese Signallage deutet auf hydrolysierte Silan-Gruppen hin, die bereits im eingesetzten Dichlormethylsilan enthalten sind.

Poly(methylvinylsilylcarbodiimid)

Das ^1H -NMR-Spektrum des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) zeigt chemische Verschiebungen von drei Wasserstoffkernen in unterschiedlicher chemischer Umgebung. Dabei handelt es sich um die Wasserstoffkerne der Trimethylsilyl-Endgruppen bei $\delta = 0,03$ ppm und um die Signale der polymerkettengebundenen Methyl-Gruppen bei $\delta = 0,20$ ppm. Die Wasserstoffkerne der Vinyl-Gruppen zeigen ein komplexes, breites Multiplett, wobei der Schwerpunkt der aufgezeichneten chemischen Verschiebung bei $\delta = 5,85$ ppm liegt. Die Quantifizierung der Integrale der relativen Signalintensitäten ergibt für das Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) einen mittleren Polymerisationsgrad von $\bar{X}_n = 19,6$ und entspricht dem nach der *Carothers*-Gleichung (Gl. 4-1) erwarteten Wert.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Bereich zwischen $\delta = -0,15$ ppm und $\delta = 0,74$ ppm die Resonanz der Kohlenstoffkerne der Methyl-Gruppen. Die sp - bzw. sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome der

Carbodiimid- bzw. Vinyl-Gruppen absorbieren im tiefen Feld und treten bei $\delta = 122,19$ ppm bzw. $\delta = 127,89$ ppm und $\delta = 134,51$ ppm in Resonanz.

Im ^{29}Si -NMR-Spektrum des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) erscheinen bei $\delta = -35,03$ ppm die Siliciumkerne der Polymerkette sowie bei $\delta = 0,47$ ppm die Siliciumkerne der Trimethylsilyl-Endgruppen, was auf das Vorliegen eines linearen Polymers schließen lässt.

Poly(diphenylsilylcarbodiimid)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) werden von den intensiven Signalen der Phenylsubstituenten dominiert. Der Schwerpunkt der chemischen Verschiebung der aromatischen Wasserstoffkerne liegt bei $\delta = 7,05$, $7,11$ und $7,66$ ppm. Die Kohlenstoffkerne treten im Bereich zwischen $\delta = 127,31$ und $\delta = 133,71$ ppm in Resonanz. Obwohl das ^1H -NMR-Signal der Trimethylsilyl-Endgruppen ($\delta = 0,05$ ppm) verhältnismäßig schwach ist, kann seine relative integrierte Intensität zu der von den aromatischen Wasserstoffkernen in Verhältnis gesetzt werden und liefert einen mittleren Polymerisationsgrad von $\bar{X}_n = 21,2$.

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt das Signal der Siliciumkerne bei $\delta = -43,31$ ppm und belegt ihre zweifachen Koordination mit Carbodiimid-Gruppen. Aufgrund der hohen elektronischen Abschirmung durch die Phenyl-Gruppen besitzt dieses Resonanzsignal eine niedrige Intensität. Neben dem Signal der Trimethylsilyl-Endgruppen bei $\delta = 0,00$ ppm tritt ein weiteres schwaches Signal bei $\delta = -20,47$ ppm auf, das den nicht umgesetzten Si-Cl-Bindungen an den Kettenenden zugeordnet wird.^[387]

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den oben beschriebenen Synthesen und der Charakterisierung der Polymere sind in Tabelle 4–2 zusammengestellt.

Tabelle 4–2: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Poly(diorganosilylcarbodiimid)-Synthesen.

Polymer	Temperatur °C	Reaktionszeit h	Ausbeute %	Kettenlänge \bar{X}_n
$[\text{HMeSi}(\text{NCN})]_n$	110	3	71,1	1,5
$[\text{MeVinSi}(\text{NCN})]_n$	110	3	68,9	19,6
$[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{NCN})]_n$	110	6	100	21,2

Der direkte Vergleich der beiden möglichen Synthesestrategien zur Herstellung von Poly(diorganosilylcarbodiimiden) mit N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid oder mit Cyanamid^[94, 104, 105, 109] zeigt eindeutig die Vorteile der Carbodiimidolyse. Erstmals konnte im Rahmen dieser Arbeit der

Polymerisationsgrad der untersuchten Poly(diorganosilylcarbodiimide) gesteigert und durch optimierte Reaktionsbedingungen sowie geeignete Stöchiometrie der Edukte gezielt eingestellt werden.

Die Produkte der Carbodiimidolyse sind leicht aufzuarbeiten und zu isolieren. Die milde Reaktionstemperatur initiiert keine Nebenreaktion unter der Beteiligung der organischen Seitengruppen und ermöglicht somit hohe Ausbeuten. Ein weiterer Vorteil ist der flüssige Aggregatzustand der Polymere sowie deren Kettenenden, die mit Trimethylsilyl-Gruppen funktionalisiert sind. Diese können, durch thermische Kondensation, zur Erhöhung des Polymerisationsgrades bis hin zur Verfestigung der Polymere genutzt werden.

Lediglich bei der Synthese des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) entstehen Oligomere mit einem niedrigen Polymerisationsgrad. Aufgrund des hohen Dampfdrucks des Dichlormethylsilans verändert sich das Eduktverhältnis r während der Reaktion, so dass der prognostizierte Polymerisationsgrad nach der *Carothers*-Gleichung (Gl. 4-1) nicht erreicht wird.

4.1.1.3 Hydrolyseverhalten

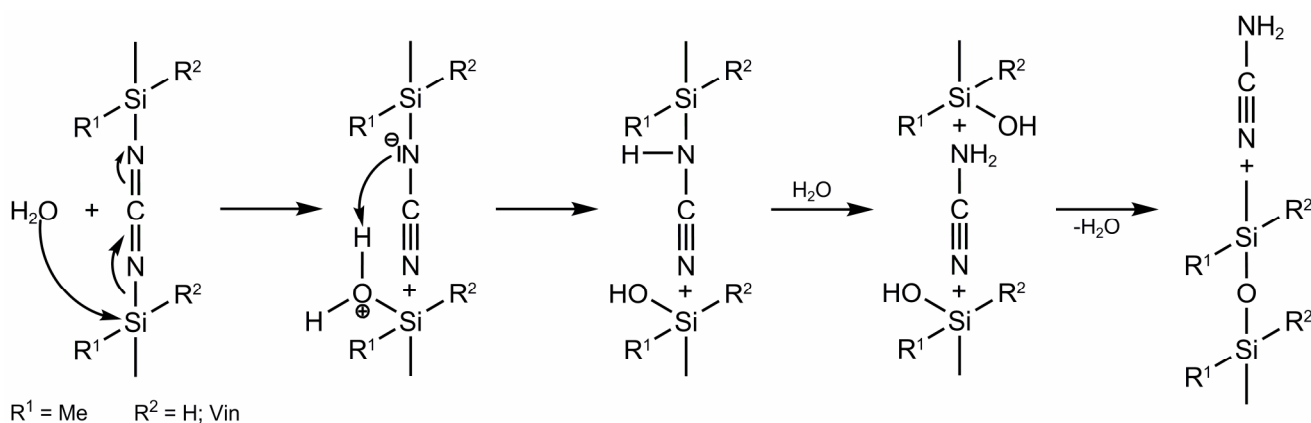
Zur Festlegung der Handhabung sowie der Infiltrationsbedingungen wird die Hydrolyseempfindlichkeit der Poly(diorganosilylcarbodiimide) untersucht. Die Reaktivität der Carbodiimid-Gruppe mit Wasser wird technisch in der Peptidsynthese zur chemischen Bindung und Entfernung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch genutzt.^[83] Die Hydrolyse der Siliciumcarbodiimide ist in der Literatur beschrieben,^[94] jedoch beschränken sich diese Untersuchungen auf feste Gele.^[97, 98, 121] Über das Hydrolyseverhalten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Poly(diorganosilylcarbodiimide) sind bis jetzt keine genauen Angaben über den Verlauf und die entstehenden Hydrolyseprodukte bekannt.

Zur Untersuchung der Hydrolyse werden die Poly(diorganosilylcarbodiimide) als dünne Flüssigkeitsfilme auf das Fenster der ATR-Einheit (*attenuated total reflection*) aufgetragen und der Umgebungsluft ausgesetzt. Das Fortschreiten der Hydrolyse wird mit Hilfe der FTIR-Spektren verfolgt, die in regelmäßigen Zeitabständen aufgenommen werden. Durch den Abbau typischer hydrolyseempfindlicher funktioneller Gruppen und die Zuordnung der Absorptionsbanden entstehender Hydrolyseprodukte kann die Reaktion verfolgt und ein Hydrolysemechanismus aufgestellt werden.

Aufgrund der Unempfindlichkeit sowohl der Trimethylsilyl-Endgruppen als auch der organischen Substituenten der Siliciumatome entlang der Polymerkette behalten die Absorptionsbanden dieser Gruppen ihre Lage und Intensität bei. Die Veränderung der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe in den FTIR-Spektren weist eindeutig auf die Hydrolyse dieser Gruppe hin. In

diesem Zusammenhang entsteht eine Reihe von neuen charakteristischen Absorptionsbanden, die Aufschluss über die Struktur der Hydrolyseprodukte geben. Sie zeigen die Addition des Wassers an die (Si-NCN)-Wiederholungseinheit und die entsprechenden Folge- und Parallelreaktionen, die schon nach zehn minütiger Auslagerung an Luft quantitativ verlaufen.

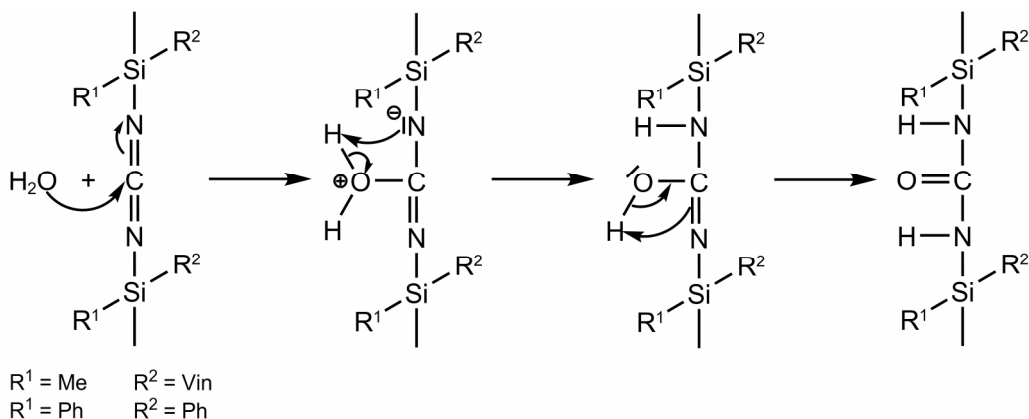
Die Polymere Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) sowie Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) zeigen ein ähnliches Hydrolyseverhalten. Die Hydrolyse wird durch die hydrolytische Spaltung der Si-N-Bindung initiiert, die zur Bildung einer Silanol-Gruppe (Si-OH) mit anschließender Umlagerung der Carbodiimid-Gruppe zum einfach silylsubstituierten Cyanamid ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}(\text{Si}\equiv)$) führt. Dieser Reaktionsverlauf wird im FTIR-Spektrum durch die breite Valenzschwingung der Si-OH- sowie der N-H-Bindung im Wellenzahlbereich zwischen 2900 und 3500 cm^{-1} bestätigt. Zugleich nimmt die Intensität der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe ab, während die Valenzschwingung der Cyanamid-Gruppe bei ca. 2220 cm^{-1} erscheint. Die weitere Hydrolyse des einfach silylsubstituierten Cyanamids führt zur Abspaltung von freiem Cyanamid ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}_2$). Diese Reaktion ist durch die Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe des Cyanamids bei 1570 cm^{-1} eindeutig nachweisbar. Benachbarte Silanol-Gruppen neigen zu Kondensationsreaktion, welche sich durch die Si-O-Absorptionsschwingung der disubstituierten Polysiloxane ($[\text{R}_2\text{SiO}]_n$) im Wellenzahlbereich von 1030 bis 1060 cm^{-1} zeigt. Die Hydrolysereaktion des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) bzw. des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids), die zur Abspaltung des Cyanamids führt, ist im Schema 4-1 dargestellt.



Schema 4-1: Mechanismus der hydrolytischen Abspaltung des Cyanamids aus dem Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) bzw. dem Poly(methylvinylsilylcarbodiimid).^[82, 90, 388]

Im Gegensatz zur Hydrolyse der Siliciumcarbodiimid-Gele, die ausschließlich auf der Abspaltung des Cyanamids beruhen,^[90, 97, 98, 121] führt die hydrolytische Umwandlung der disubstituierten Polysilylcarbodiimide zu den entsprechenden N,N'-Bis(silyl)harnstoff-Derivaten ($(\equiv\text{Si})\text{HN}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}(\text{Si}\equiv)$). Ihre Entstehung wird durch die charakteristische O=C-Absorptionsbande der Harnstoff-Gruppe bei 1690 cm^{-1} angezeigt. Für den Reaktionsmechanismus der Harnstoff-Bildung wird, ähnlich wie bei den organischen

Carbodiimiden, ein heteroatom-nucleophiler Angriff am Kohlenstoff der Carbodiimid-Gruppe angenommen.^[82, 388] Die Addition des Wassers in die Carbodiimid-Gruppe des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) bzw. des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) ist im Schema 4–2 gezeigt.



Schema 4–2: Mechanismus der hydrolytischen Umwandlung von der Carbodiimid- zur Harnstoff-Gruppe im Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) und Poly(diphenylsilylcarbodiimid).^[82, 90, 388]

Die Hydrolyse des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) unter Einwirkung der Luftfeuchtigkeit führt ausschließlich zum Harnstoff-Derivat. Die schwache Intensitätsabnahme der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe bei 2167 cm^{-1} deutet auf eine partielle Hydrolyse bzw. auf eine niedrige Hydrolysegeschwindigkeit hin. Aus dem FTIR-Spektrum ist keine weitere Hydrolyse der Si-N-Bindungen des Harnstoff-Derivats oder Abspaltung von molekularem Harnstoff zu erkennen. Aufgrund der fehlenden Absorptionsbanden der Si-OH-, NH_2 - sowie Si-O-Si-Gruppen möglicher Folgeprodukte wird dieser Reaktionsverlauf ausgeschlossen.

Die FTIR-Spektren der einzelnen Poly(diorganosilylcarbodiimide) vor und nach der zehn minütigen Luftexposition sind in Abbildung 4–3 bis Abbildung 4–5 gegenübergestellt.

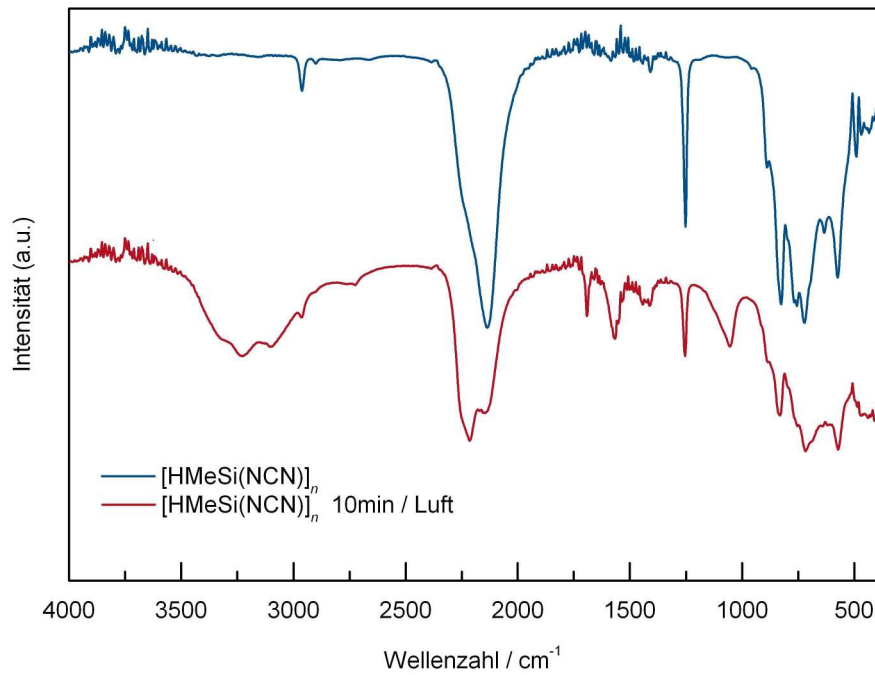


Abbildung 4–3: FTIR-Spektren des Poly(hydromethylsilylcarbodiimids) vor und nach der Hydrolyseuntersuchung.

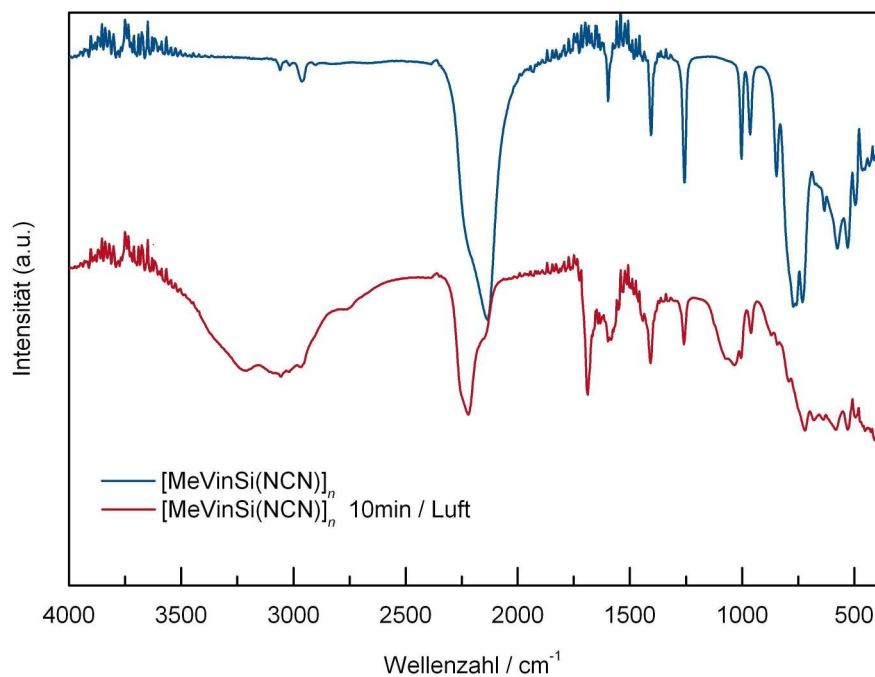


Abbildung 4–4: FTIR-Spektren des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) vor und nach der Hydrolyseuntersuchung.

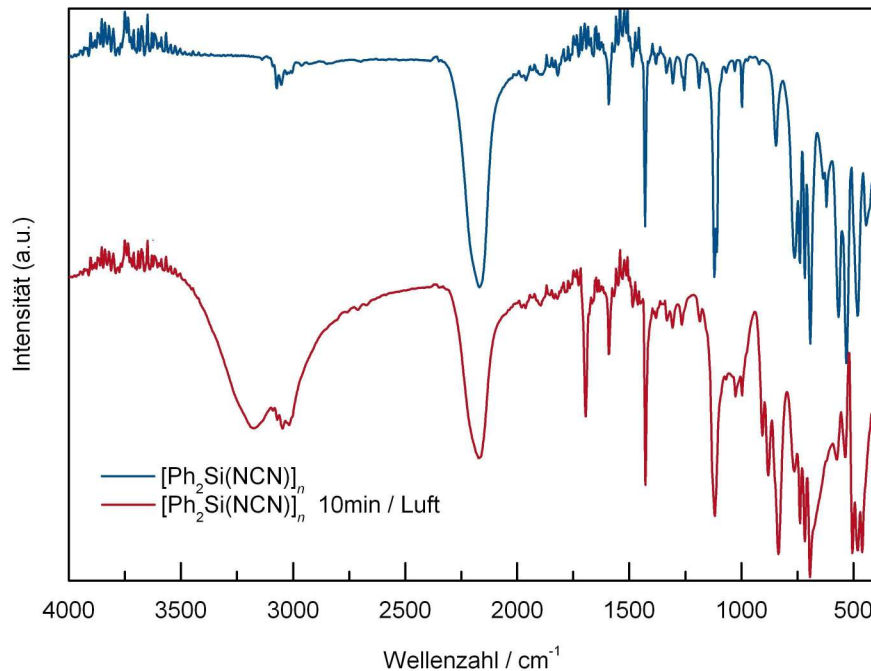


Abbildung 4-5: FTIR-Spektren des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) vor und nach der Hydrolyseuntersuchung.

Die Hydrolyse der Poly(diorganosilylcarbodiimide) wird durch die sterische Hinderung der organischen Substituenten stark beeinflusst. Anhand der hier vorliegenden Ergebnisse kann allerdings keine eindeutige Bevorzugung der Abspaltung des Cyanamids bzw. der Bildung des Harnstoff-Derivats beim Vorliegen kleiner Substituenten festgestellt werden. Dennoch belegen weitere Hydrolyseexperimente an vernetzten Poly(diorganosilylcarbodiimiden) bis 400 °C die Hydrolyseempfindlichkeit der Carbodiimid-Gruppe über ihren gesamten Existenzbereich. Dieses Verhalten stellt hohe Anforderungen sowohl an die Handhabung der Polymere im Labor, als auch an die verwendeten Template, die keine endständigen Hydroxy-Gruppen aufweisen und kein Wasser freisetzen dürfen.

4.1.1.4 Thermisch induzierte Zersetzung – Keramisierung

Das Zersetzungsverhalten bis zur Keramisierung der Poly(diorganosilylcarbodiimide) wird mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse (STA) untersucht. Diese ermöglicht die gleichzeitige Aufzeichnung der Signale der Massenänderung (TG) und des Energieumsatzes (DTA) während der einzelnen Zersetzungsstufen sowie den Übergang des keramischen Materials in einen thermisch stabilen Zustand bis 1400 °C. Die freigesetzten, gasförmigen Zersetzungsprodukte werden mit der gekoppelten Massenspektrometrie (MS) *in situ* untersucht und liefern wichtige Hinweise auf die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsreaktionen. Daraus lässt sich der Zersetzungsmechanismus der einzelnen Poly(diorganosilylcarbodiimide) bis zur Keramisierung entschlüsseln. Die hierdurch gewonnenen Ergebnisse werden für die Optimierung

der Temperaturprogramme zur Keramisierung der infiltrierten Poly(diorganosilylcarbodiimide) in porösen Templaten verwendet.

Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)

Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) weist bis 156 °C einen Massenverlust von 3,9 Gew.-% auf. Anschließend folgen drei Zersetzungsstufen, die mit hohen Massenverlusten verbunden sind und sukzessiv über die Polykondensation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids und die vollständige Abspaltung der organischen Gruppen zum keramischen Material führen. Die Keramisierung wird mit der quantitativen Zersetzung der verbliebenen Carbodiimid-Gruppen bei hoher Temperatur abgeschlossen.

Die erste Zersetzungsstufe erstreckt sich im Temperaturbereich zwischen 156 und 298 °C. Im Verlauf dieser Zersetzung werden aus den Extrema der 1. Ableitung der TG-Kurve nach der Zeit (DTG, *derivative thermogravimetry*) die Temperaturen 160, 212 sowie 281 °C ermittelt, bei denen die Zersetzungsreaktion mit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit verläuft. Die DTA erfasst während der ersten Zersetzungsstufe bei 156 sowie 284 °C zwei schwache exotherme Wärmesignale. Für den gesamten Temperaturbereich wird ein Massenverlust von 28,4 Gew.-% verzeichnet. Ein langsames Abklingen der Reaktionen erfolgt bis zum Eintreten der zweiten Zersetzungsstufe bei 390 °C und führt zu einem weiteren Massenverlust von 3,1 Gew.-%.

Die Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte belegen die Freisetzung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids, das bereits ab dem Beginn der TG-Messung bis 156 °C in geringen Mengen (3,9 Gew.-%) aus der Probe entweicht. Mit Erreichen des Siedepunkts ($T_{\text{sdp}} = 164$ °C) und in Verbindung mit den Polykondensationsreaktionen wird N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid aus der Probe verstärkt freigesetzt. Im Massenspektrum wird das N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid durch seinen schwachen Molekül-Ionenpeak ($m/z = 186$) sowie durch seinen Basispeak ($m/z = 171$) nachgewiesen. Parallel zum N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid wird im Temperaturbereich zwischen 130 und 263 °C eine weitere Verbindung freigesetzt, die im Massenspektrum besonders durch ihre Fragmente $m/z = 158, 143$ sowie 129 auffällt. Das Intensitätsverhältnis dieser Fragmente untereinander deutet auf die Entstehung des N,N'-Dihydridomethylsilyl-trimethylsilyl-carbodiimids ($((\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCN}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$) mit dem Molekül-Ionenpeak von $m/z = 158$ hin, welches entweder durch Umlagerung oder durch Hydrolyse entsteht. Die Hydrolyse des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) wird durch den Transfer der Probe in die Thermowaage verursacht und wird durch geringe Mengen an Cyanwasserstoff ($m/z = 27$) und weiteren siliciumhaltigen Verbindungen mit den Massenschwerpunkten bei $m/z = 115, 99, 93$ sowie 84 bei verhältnismäßig niedriger Temperatur nachgewiesen. Die genaue Molekülstruktur dieser Verbindungen konnte aufgrund des komplexen Fragmentierungsmusters nicht aufgeklärt werden.

Die zweite Zersetzungsstufe findet im Temperaturbereich zwischen 390 und 446 °C statt. Aus dem Verlauf der DTG-Kurve wird bei 422 °C die höchste Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen entnommen. Obwohl die zweite Zersetzungsstufe mit einem geringen Massenverlust von 3,8 Gew.-% verbunden ist, initiiert sie die Hauptkeramisierung, wie aus der Struktur der Zersetzungsprodukte hervorgeht.

Die zweite Zersetzungsstufe wird ebenfalls durch Polykondensationsreaktionen dominiert, wobei weiteres N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($m/z = 186, 171$) abgespalten wird. Spuren des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids werden bis zum Eintreten der Hauptkeramisierung bei 515 °C nachgewiesen. In geringem Ausmaß beginnt die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen, die Cyanwasserstoff abspalten. Die Entstehung des Cyanwasserstoffs wird durch den parallelen Intensitätsverlauf seiner beiden Hauptfragmente ($m/z = 27, 26$) bestimmt. Im Anschluss an diese Zersetzungsstufe beginnt ab 448 °C die Abspaltung von Methan ($m/z = 16$), wodurch die Hauptkeramisierung eingeleitet wird.

Die Hauptkeramisierung des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) ist ein schneller Prozess und tritt im Temperaturbereich zwischen 528 und 605 °C auf. Sie ist mit einem Massenverlust von 11,7 Gew.-% verbunden und zeigt bei 559 °C ihre höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Die Summe der Wärmebilanz aller Reaktionen besitzt einen leichten exothermen Charakter. Die Hauptkeramisierung ist bei 665 °C abgeschlossen. Anschließend geht die TG-Kurve in ein Plateau über, wodurch weitere Veränderungen im keramischen Material ohne Massenverlust anzunehmen sind.

Die während der Hauptkeramisierung freigesetzten Zersetzungsprodukte deuten auf einen komplexen Prozess hin. Trotz des relativ geringen Massenverlustes werden zu Beginn der Hauptkeramisierung die verbleibenden Trimethylsilyl-Gruppen bei einer Temperatur um 526 °C als Trimethylsilylcyanid ($m/z = 99$) sowie Trimethylsilan ($m/z = 74$) abgespalten. Anschließend wird der Hauptanteil der Methyl-Gruppen in Folge einer Zweischnittreaktion bei 542 und 617 °C als Methan ($m/z = 16$) sowie die Carbodiimid-Gruppen als Cyanwasserstoff ($m/z = 27$) abgespalten. Am Ende der Hauptkeramisierung wird in geringem Ausmaß der Angriff der Carbodiimid-Gruppen durch Methyl-Radikale verzeichnet, der zur Freisetzung von Acetonitril ($m/z = 41$) führt. Die Abspaltung des Dicyans ($m/z = 52$) wird ebenfalls nachgewiesen.

Weitere Veränderungen im keramisierten Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) werden im Temperaturbereich zwischen 750 und 967 °C durch das breite exotherme Wärmesignal der DTA-Kurve festgestellt. In diesem Temperaturbereich werden die noch vorhandenen Carbodiimid-Gruppen quantitativ zersetzt. Dabei wird röntgenamorpher, freier Kohlenstoff in die keramische Matrix ausgeschieden sowie molekularer Stickstoff ($m/z = 28$) freigesetzt. Die Massenänderung findet zwischen 963 und 1125 °C statt und beträgt 3,7 Gew.-%. Anschließend ist die SiCN-Keramik des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) bis

1400 °C thermisch stabil und weist eine keramische Ausbeute von 38,4% auf. Das Zersetzungsverhalten des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) sowie die charakteristischen Molekül-Ionenpeaks bzw. Basispeaks der Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 4–6 dargestellt.

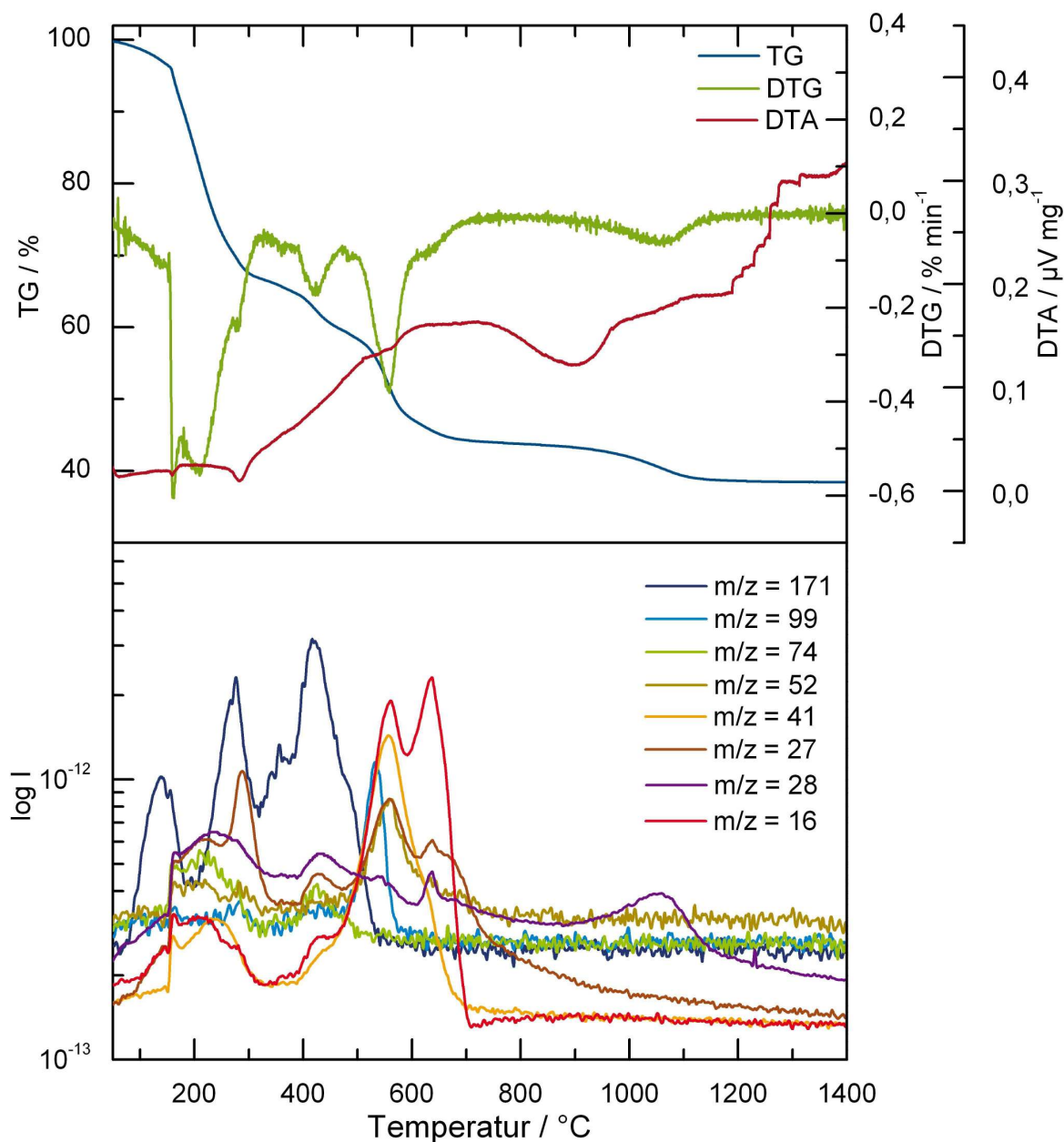


Abbildung 4–6: Simultane Thermoanalyse an Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Poly(methylvinylsilylcarbodiimid)

Die thermisch induzierte Zersetzung des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) verläuft im Gegensatz zum Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) über zwei Zersetzungsstufen, die ebenfalls mit signifikanten Massenänderungen verbunden sind. Nach der Hauptkeramisierung ist das keramisierte Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) thermisch stabil und zeigt keinen weiteren ausgeprägten Massenverlust.

Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) zeigt bis zum Eintritt der ersten Zersetzungsstufe bei 160 °C keinen Massenverlust. Ab 160 °C fängt eine kontinuierliche Massenabnahme an, die erst bei 340 °C endet. Aus dem Verlauf der DTG-Kurve wird bei 275 °C die größte Massenänderung festgestellt. Der gesamte Massenverlust dieser Stufe beträgt 35,0 Gew.-%. Dieser Temperaturbereich ist typisch für die Polykondensationsreaktionen der Kettenenden. Das Kondensationsprodukt N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid entweicht aufgrund seines hohen Siedepunkts erst ab 164 °C, was an den Verlauf der TG-Kurve festgestellt wird.

Im aufgenommenen Massenspektrum wird die Entstehung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids als Produkt der Polykondensationsreaktionen anhand seines Molekül-Ionenpeaks ($m/z = 186$) sowie des Basispeaks ($m/z = 171$) eindeutig identifiziert. Im Gegensatz zum Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) werden in diesem Temperaturbereich keine siliciumhaltigen Hydrolyseprodukte nachgewiesen. Die Freisetzung des Cyanwasserstoffs ($m/z = 27$) deutet auf die Hydrolyse der Probe während ihres Einbaus in die Thermowaage hin. Cyanwasserstoff tritt im Massenspektrum in guter Übereinstimmung mit dem Verlauf der DTG-Kurve bei 272 °C auf, wo der Massenverlust der Probe auch die größte Geschwindigkeit aufweist. Dieses Verhalten lässt auf die Spaltung der Polymerkette in leichtflüchtige Oligomere schließen, deren Massen offensichtlich außerhalb des Messbereichs des Massenspektrometers ($m/z = 1 - 200$) liegen. Dies erklärt zugleich den erhöhten Massenverlust gegen Ende der Zersetzungsstufe. Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (Abschnitt 4.1.1.2) zeigt, dass das Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) 7,9 Gew.-% N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid enthält, was im Gegensatz zum tatsächlichen, dem theoretischen Massenverlust der ersten Zersetzungsstufe entsprechen sollte.

Nach dem Abschluss der ersten Zersetzungsstufe zeigt die TG-Kurve bis 420 °C keine Massenänderung. Ab 420 °C setzt die Hauptkeramisierung ein, die bei 690 °C abgeschlossen wird und mit einem Massenverlust von 18,6 Gew.-% verbunden ist. Aus der genauen Betrachtung der DTG-Kurve ist deutlich zu erkennen, dass die Hauptkeramisierung aus zwei sich überlagernden Prozessen besteht. Der erste Prozess läuft zwischen 420 bis 535 °C ab und erreicht bei 474 °C die höchste Reaktionsgeschwindigkeit. Der zweite Prozess ist wesentlich langsamer und weist in der DTG-Kurve aufgrund seiner konstanten Geschwindigkeit kein deutliches lokales Minimum auf.

Zu Beginn der Zersetzungsstufe werden im Massenspektrum schwere Fragmente detektiert, deren Konzentration schlagartig steigt und im weiteren Verlauf langsam abklingt. Neben den geringen Mengen an N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($m/z = 186$) werden Fragmente nachgewiesen, die aus Trimethylsilyl-Gruppen sowie aus Additionsprodukten der Carbodiimid-Gruppe bestehen. Besonders fallen Fragment-Paare mit den Massen ($m/z = 117, 115$), ($m/z = 106, 105$), ($m/z = 100, 99$), ($m/z = 91, 92$), ($m/z = 115$), ($m/z = 93, 91$), ($m/z = 79$), ($m/z = 67, 62$) und ($m/z = 52, 53$) auf. Die Massendifferenz der Fragmente deutet auf die Freisetzung von mehreren Verbindungen hin, die nicht eindeutig identifiziert werden können.

Aus der Gegenüberstellung der DTG-Kurve mit dem Konzentrationsverlauf des Cyanwasserstoffs ($m/z = 27$) sowie des Methans ($m/z = 16$) wird der zweistufige Charakter der Hauptkeramisierung deutlich. Beim Einsetzen der Hauptkeramisierung dominiert die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen unter Abspaltung des Cyanwasserstoffs. Mit dem Abklingen der Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen findet die Abspaltung des Methans statt, mit der auch die Hauptkeramisierung abgeschlossen wird. Weiterhin wird Acetonitril ($m/z = 41$) als Abspaltprodukt im Temperaturbereich der Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen in geringen Mengen nachgewiesen.

Im Temperaturbereich zwischen 780 und 1245 °C ist die Keramisierung des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) abgeschlossen. Ähnlich wie im Fall des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) wird aufgrund des breiten exothermen DTA-Signals eine Umwandlung in der Keramik nachgewiesen, welche die quantitative Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen und die Ausscheidung des freien Kohlenstoffs in die keramische Matrix einschließt. Ein leichter Massenverlust von 1,4 Gew.-% wird zwischen 990 und 1245 °C verzeichnet und wird auf die Freisetzung von molekularem Stickstoff zurückgeführt. Aufgrund der geringen Menge und des ausgedehnten Temperaturbereichs wird die Entstehung des Stickstoffs im Massenspektrum nicht nachgewiesen. Bis 1400 °C wird am Verlauf der TG-Kurve keine weitere Veränderung festgestellt. Die keramische Ausbeute des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) beträgt bei 1400 °C 42,9%, der Zersetzungsverlauf sowie die charakteristischen Molekül-Ionenpeaks bzw. Basispeaks der Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 4–7 dargestellt.

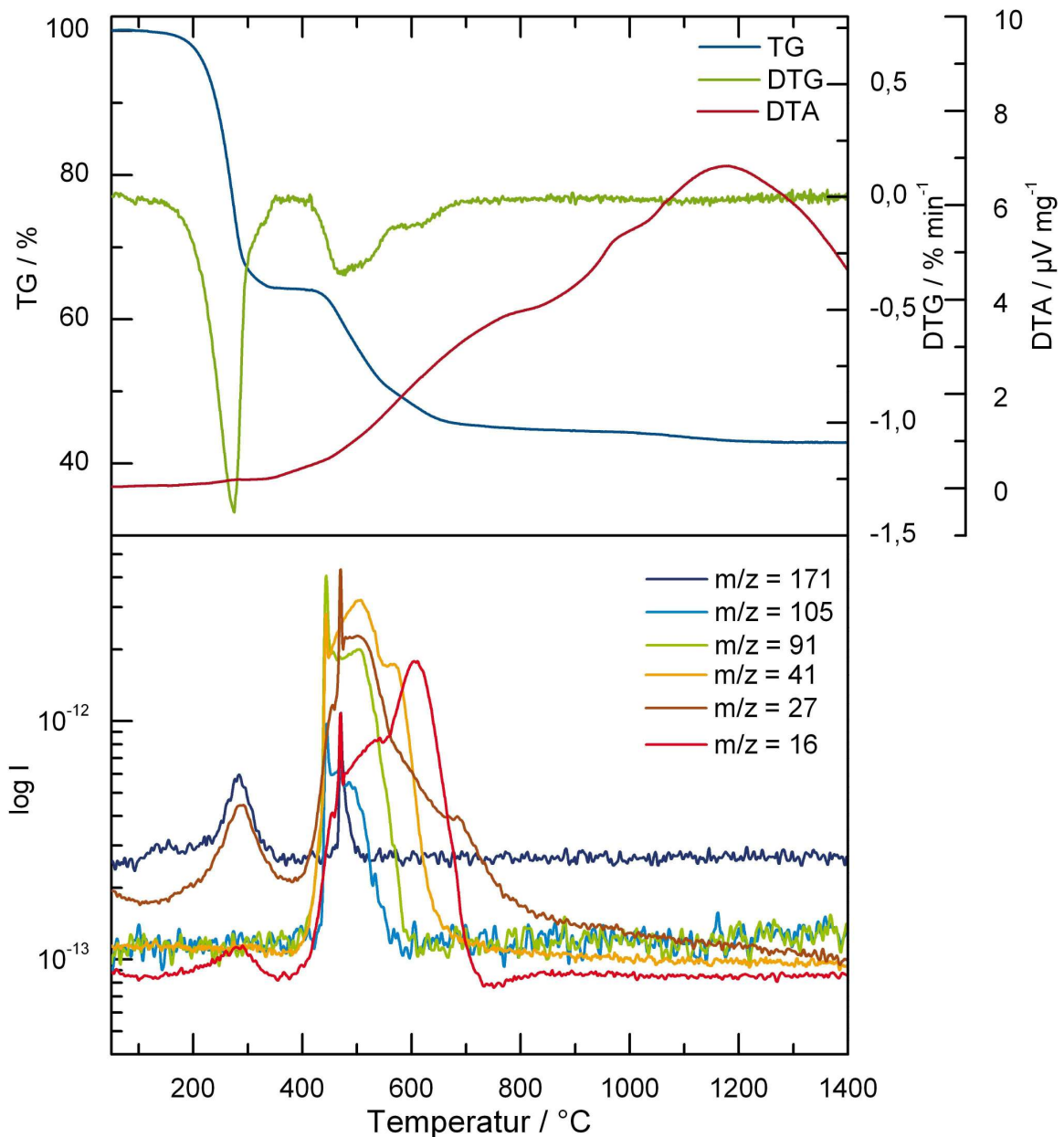


Abbildung 4-7: Simultane Thermoanalyse an Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Poly(diphenylsilylcarbodiimid)

Poly(diphenylsilylcarbodiimid) stellt in der Klasse der disubstituierten Polysilylcarbodiimide den einzigen Vertreter dar, der außer den Carbodiimid-Gruppen keine weiteren vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen enthält. Diese strukturelle Besonderheit beeinflusst das thermische Verhalten dieses Polymers entscheidend. Bei Polykondensationsreaktionen des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids wird ein geringer Massenverlust aufgezeichnet und die Hauptkeramisierung durchläuft eine einzige Zersetzungsstufe. Beim Abschluss der Keramisierung wird durch quantitative Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen die

Freisetzung des Stickstoffs verzeichnet, die im Vergleich zum Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) sowie dem Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) mit einem wesentlich höheren Massenverlust verbunden ist.

Die DTG-Kurve zeigt, dass die Kondensation der Kettenenden zum N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit konstanter Geschwindigkeit im Temperaturbereich zwischen 190 und 395 °C stattfindet. Der Massenverlust beträgt 2,6 Gew.-% und stimmt mit dem aus dem ¹H-NMR-Spektrum berechneten theoretischen Massenanteil der Endgruppen im Polymer von 3,9 Gew.-% recht gut überein.

Aufgrund des niedrigen Massenverlustes über einen ausgedehnten Temperaturbereich wird N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid im Massenspektrum nicht als scharfes Signal erfasst, sondern führt zur leichten Drift der entsprechenden Basislinien. Im Gegensatz zu den bereits behandelten Poly(diorganosilylcarbodiimiden) wird die Hydrolyse des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) mit der Bildung der Harnstoff-Gruppen abgeschlossen (Abschnitt 4.1.1.3). Dabei werden die Polymerketten nicht gespalten und ein durch Hydrolyse verursachter Massenverlust wird weder in der TG-Kurve noch im Massenspektrum festgestellt.

Am Ende der Polykondensationsreaktionen schließt sich die Hauptkeramisierung an. Sie setzt bei 395 °C ein und weist eine kontinuierliche Massenänderung auf, die bei 528 °C ihren höchsten Wert annimmt. Aus dem Verlauf der DTG-Kurve wird für die Hauptkeramisierung ein einstufiger Zersetzungsprozess festgestellt, der erst bei 720 °C abgeschlossen wird. Der DTA-Verlauf für den betrachteten Temperaturbereich zeigt insgesamt einen leichten endothermen Charakter für die Summe aller Zersetzungsreaktionen. Aufgrund der Größe und des damit verbundenen relativ hohen Massenanteils der Phenyl-Gruppen im Polymer wird ein signifikanter Massenverlust von 49,5 Gew.-% verzeichnet.

Die hohe thermische Stabilität des Phenyl-Rings bestimmt den Verlauf der Hauptkeramisierung. Die im Massenspektrum nachgewiesenen Zersetzungsprodukte belegen die Abspaltung von Phenyl-Radikalen aus dem Polymergerüst. In Abhängigkeit von der Temperatur reagieren diese in verschiedener Weise und bilden ein breites Spektrum an Produkten, deren Molekül-Ionenpeaks im Massenspektrum temperaturverschobene Maxima aufweisen, wodurch sie eindeutig identifiziert werden. Der Angriff der Phenyl-Radikale an vorhandene Methyl-Gruppen der Trimethylsilyl-Endgruppen bzw. Carbodiimid-Gruppen zu Beginn der Hauptkeramisierung führt zur Bildung von Toluol ($m/z = 91$) bzw. von Benzonitril ($m/z = 103$). Die Rekombination der Phenyl-Radikale zum Biphenyl ($m/z = 154$) tritt mit geringer Konzentration bei höherer Temperatur auf, wobei sein Konzentrationsprofil parallel zum Benzol ($m/z = 78$) verläuft. Benzol und Cyanwasserstoff ($m/z = 27$) stellen die Hauptprodukte der Zersetzung dar. Sie werden während der gesamten Dauer der Hauptkeramisierung freigesetzt.

Entsprechend zu den bereits diskutierten Poly(diorganosilylcarbodiimiden) beginnt die Endkeramisierung des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) ab 800 °C und ist mit einem schwachen exothermen DTA-Signal verbunden. Die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen und die Ausscheidung des freien Kohlenstoffs setzen zwischen 890 und 1160 °C molekularen Stickstoff ($m/z = 28$) frei. Die Masse der Keramik nimmt dabei um 4,6 Gew.-% ab. Anschließend bleibt die poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleitete Keramik thermisch stabil und zeigt bis 1400 °C eine keramische Ausbeute von 42,2%. Das Zersetzungsverhalten des Poly(diphenylsilylcarbodiimids) sowie der Verlauf der charakteristischen Molekül-Ionenpeaks bzw. Basispeaks der Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 4–8 dargestellt.

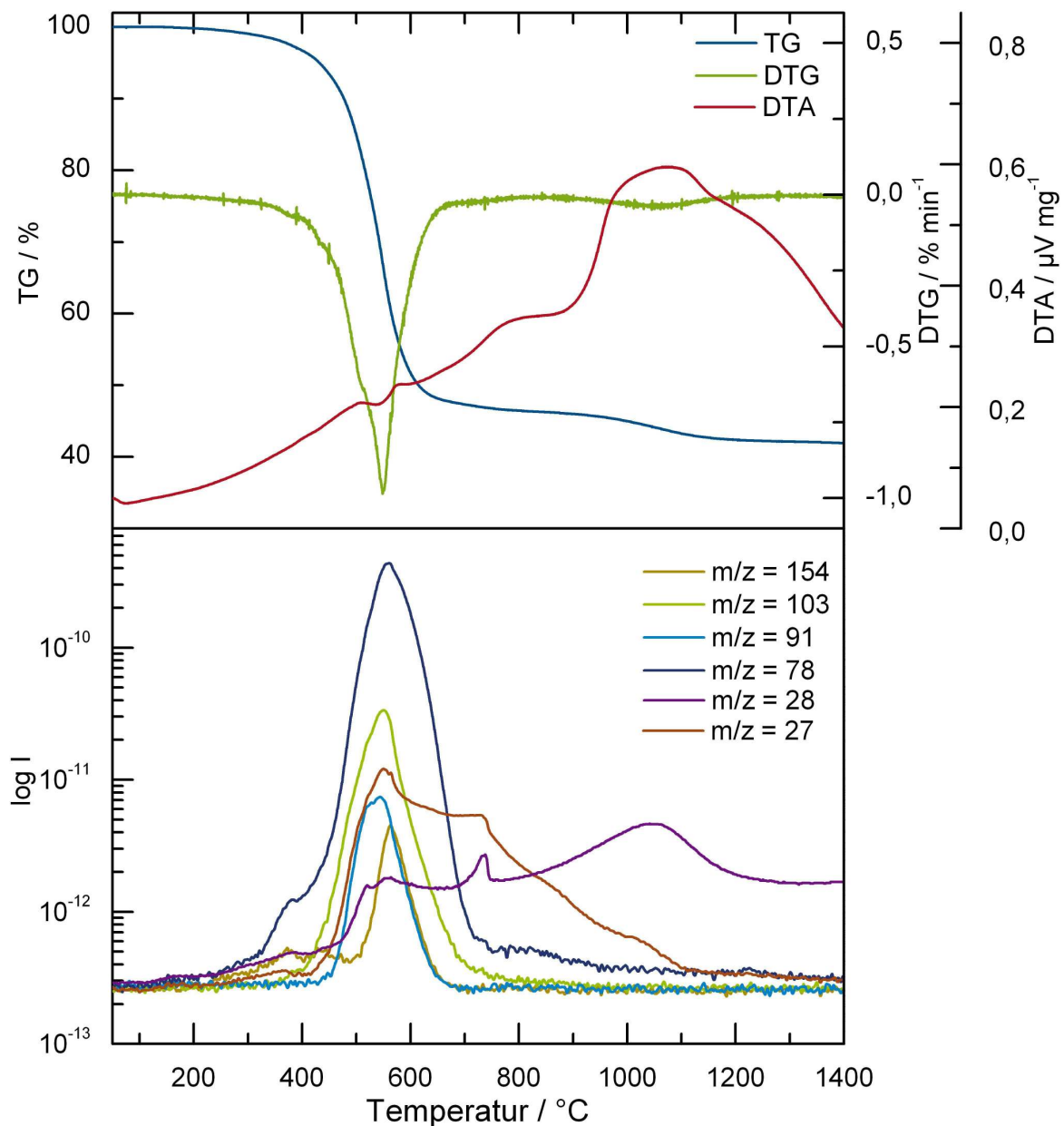


Abbildung 4-8: Simultane Thermoanalyse an Poly(diphenylsilylcarbodiimid) mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Die Poly(diorganosilylcarbodiimide) zeigen in ihrem Keramisierungsverhalten große Ähnlichkeiten zueinander. Zu den typischen Zersetzungsreaktionen dieser Polymerklasse gehören die Kondensation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids, die thermische Abspaltung der organischen Seiten- und Carbodiimid-Gruppen sowie die Freisetzung des Stickstoffs. Diese Reaktionen sind mit hohen Massenverlusten verbunden, die in schmalen Temperaturbereichen auftreten und besonders vom Polymerisationsgrad sowie der Größe und der Reaktivität der Seitengruppen des jeweiligen Polymers abhängen. Die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse geben wichtige Hinweise auf das Verhalten der Polymere in der Porenstruktur von Templaten und tragen somit zur Optimierung der Temperaturprogramme bei, mit denen eine kontrollierte Zersetzung und Nanostrukturierung dieser Polymere gewährleistet wird.

4.1.1.5 Charakterisierung der Keramiken

Eine genauere Charakterisierung der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken erfolgt an Bulk-Keramiken. Hierzu werden die Polymere mit den Temperaturprogrammen keramisiert, die anhand der thermogravimetrischen Ergebnisse erstellt wurden und für die spätere Herstellung der Nanostrukturen angewendet werden. Im Vordergrund der Charakterisierung stehen die Ermittlung der Temperatur an der die Carbodiimid-Gruppe thermisch vollständig zersetzt wird, die Kristallinität sowie die chemische Zusammensetzung der SiCN-Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h.

Die thermische Stabilität der Carbodiimid-Gruppe wird durch Aufnahme von FTIR-Spektren untersucht, wobei die asymmetrische Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe bei ca. 2100 cm⁻¹ zur Identifizierung verwendet wird. Für die Untersuchungen wurden Proben herangezogen, die für 2 h bei 800 bzw. 1100 °C ausgelagert wurden. Wie aus der Abbildung 4–9 zu entnehmen ist, kann die Carbodiimid-Gruppe bis zu einer Auslagerungstemperatur von 800 °C bei allen keramischen Proben in geringer Konzentration nachgewiesen werden. Das keramisierte Poly(hydridomethylcarbodiimid) enthält im Vergleich zu den anderen zwei Proben eine erhöhte Konzentration an intakten Carbodiimid-Gruppen, die bis 1100 °C nachweisbar sind. Im Gegensatz dazu zeigen die FTIR-Spektren der bei 1100 °C ausgelagerten poly(methylvinylsilylcarbodiimid)- sowie der poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken keine Carbodiimid-Gruppen (Abbildung 4–10).

Die erhöhte Konzentration an Carbodiimid-Gruppen in der poly(hydridomethylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramik wird auf den vergleichsweise niedrigen Gehalt an organischen Seitengruppen entlang der Polymerkette zurückgeführt. Die radikalische Abspaltung sowie der anschließende Angriff der Seitengruppen auf Carbodiimid-Gruppen sind offensichtlich maßgebend für den Zersetzungsgrad der Carbodiimid-Gruppen während der Hauptkeramisierung.

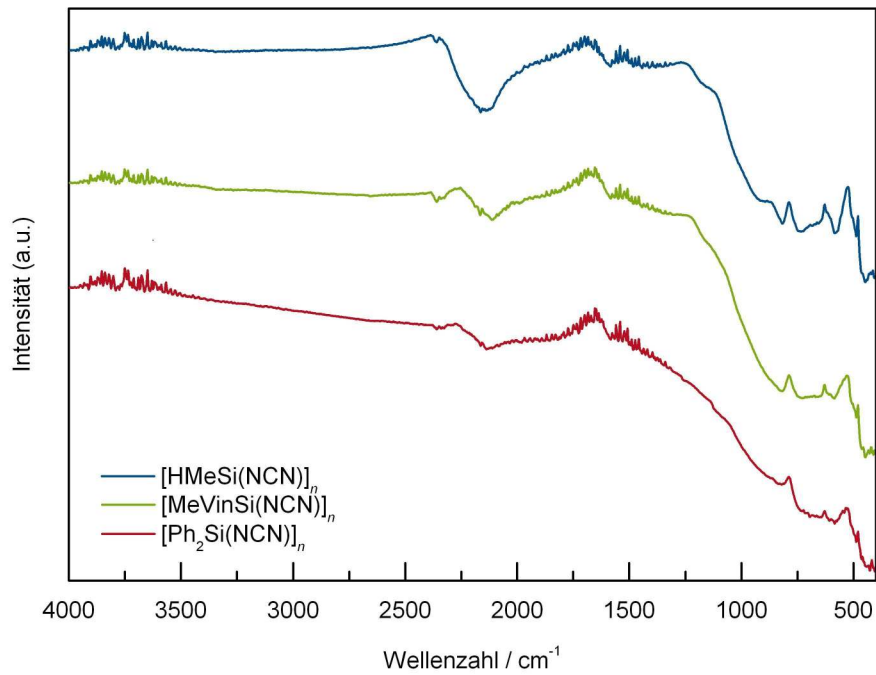


Abbildung 4-9: FTIR-Spektren der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 800 °C für 2 h (N₂).

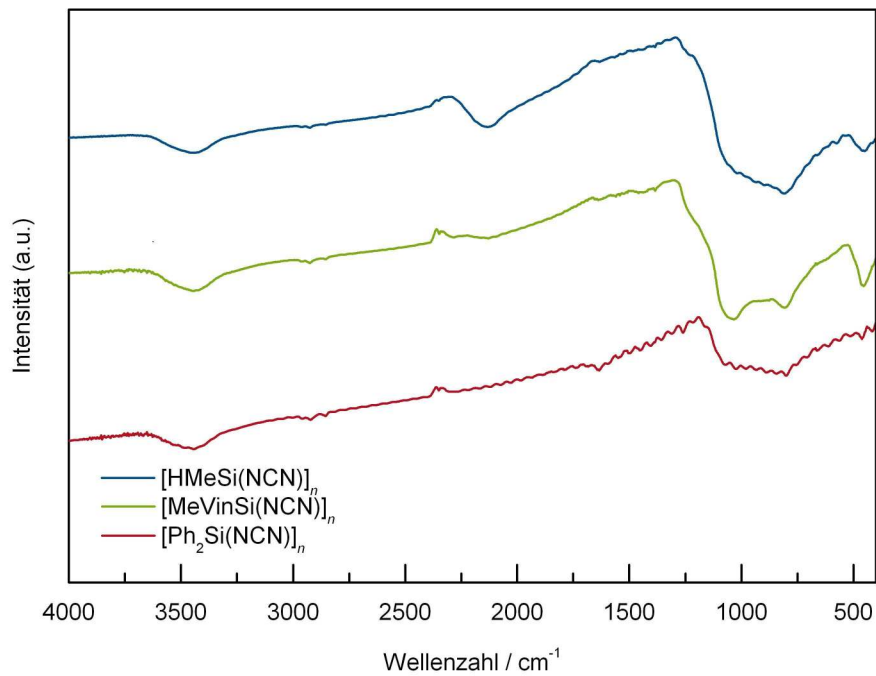


Abbildung 4-10: FTIR-Spektren der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h (N₂).

Die Untersuchung mittels Röntgenbeugung belegt für die bei 1100 °C ausgelagerten SiCN-Bulk-Keramiken den röntgenamorphen Zustand. Dieses Verhalten deutet auf eine gemischte Koordination des Siliciums mit Kohlenstoff und Stickstoff ($\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$, $x = 1 - 3$) hin, die eine Ausscheidung der binären SiC- oder Si_3N_4 -Phase bei 1100 °C verhindert (Abschnitt 2.2.4.7). Die aufgezeichneten Diffraktogramme sind in Abbildung 4–11 dargestellt.

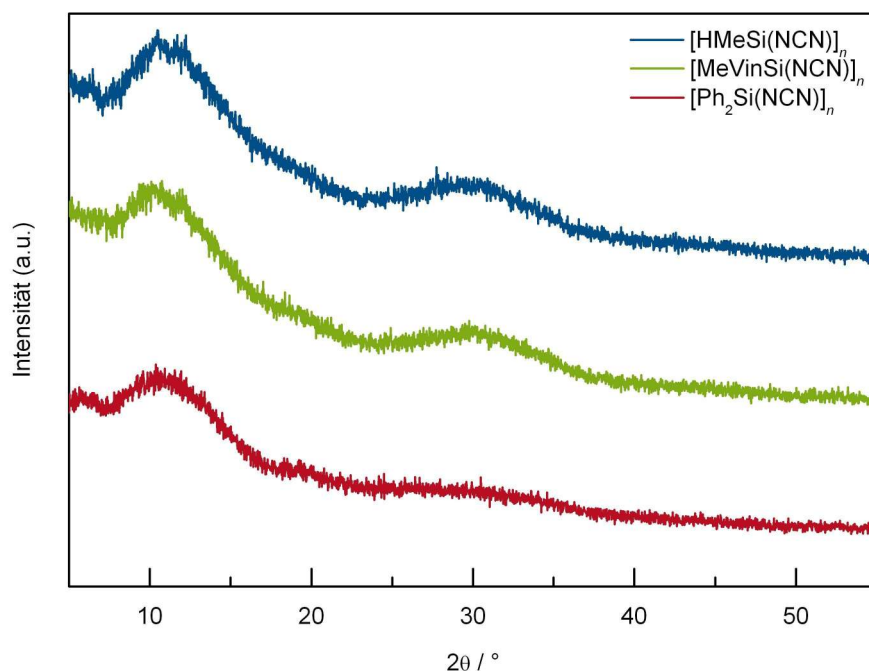


Abbildung 4–11: Röntgendiffraktogramme der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h (Ar).

Um den Einfluss der Atmosphäre bei der Keramisierung auf die spätere chemische Zusammensetzung der Keramiken zu bestimmen, wurden Poly(diorganosilylcarbodiimide) sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoffatmosphäre bei 1100 °C keramisiert und anschließend für 2 h zwei Stunden isotherm ausgelagert. Die ermittelten chemischen Zusammensetzungen der SiCN-Bulk-Keramiken sind in Tabelle 4–3 zusammengestellt.

Tabelle 4–3: Chemische Zusammensetzung der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h in Abhängigkeit von der Atmosphäre.

Polymer	Atmosphäre	Zusammensetzung / Gew.-%				Empirische Formel
		Si	C	N	O	
[HMeSi(NCN)] _n	Ar	46,43	18,88	31,69	3,00	SiC _{0,95} N _{1,37} O _{0,11}
	N ₂	43,89	20,33	30,50	5,29	SiC _{1,08} N _{1,39} O _{0,21}
[MeVinSi(NCN)] _n	Ar	39,36	29,35	25,72	5,57	SiC _{1,74} N _{1,31} O _{0,25}
	N ₂	37,67	34,41	26,32	1,59	SiC _{2,14} N _{1,40} O _{0,07}
[Ph ₂ Si(NCN)] _n	Ar	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	N ₂	26,54	55,39	13,93	4,14	SiC _{4,88} N _{1,05} O _{0,27}

Die poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleitete SiCN-Keramiken weisen N/Si- bzw. C/Si-Verhältnisse auf, die größer als 1 sind. Der Kohlenstoffgehalt korreliert mit der Größe bzw. mit dem Kohlenstoffgehalt der organischen Substituenten entlang der Polymerkette. Durch die ausgewählten Dichlorsilane werden Poly(diorganosilylcarbodiimide) hergestellt, deren Keramiken ein C/Si-Verhältnis zwischen 1,0 und 4,9 aufweisen. Das N/Si-Verhältnis der poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)- sowie poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Bulk-Keramiken liegt zwischen 1,3 und 1,4 und stellt den typischen Stickstoffgehalt für poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken dar.^[109] Poly(diphenylsilylcarbodiimid) stellt hier aufgrund seines N/Si-Verhältnisses von 1 eine Ausnahme dar. Anhand der STA-MS-Untersuchungen (Abbildung 4–8) wird gegen Ende der Hauptkeramisierung ein verstärkter Angriff der abgespaltenen Wasserstoffradikale auf die noch intakten Carbodiimid-Gruppen nachgewiesen, der sich auch bei höheren Temperaturen fortsetzt und zum signifikanten Stickstoffabbau durch die Abspaltung des Cyanwasserstoffs aus der SiCN-Keramik führt. Die Kombination der Ergebnisse aus der Thermogravimetrie und der Elementaranalyse zeigt eindeutig den Einfluss des Wasserstoffs auf die Einstellung des Stickstoffgehaltes in den poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken.

Die Atmosphäre während der Keramisierung der Poly(diorganosilylcarbodiimide) bis 1100 °C übt keinen ausgeprägten Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der SiCN-Bulk-Keramiken aus. Lediglich die thermische Behandlung unter Stickstoffatmosphäre führt zu leicht höheren Kohlenstoff- sowie Stickstoffgehalten in den SiCN-Keramiken, die Hinweise auf die Stabilisierung der Carbodiimid-Gruppen durch den Stickstoffpartialdruck in der Gasphase geben.

4.1.1.6 Auslagerungsuntersuchungen – Kristallisationsverhalten

Die Kristallisation der thermodynamisch metastabilen SiCN-Keramiken setzt theoretisch erst ab 1440 °C durch die Reaktion zwischen dem freien Kohlenstoff und dem röntgenamorphen Siliciumnitrid ein.^[122, 123] Im Rahmen dieser Arbeit werden poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken bei 1400 °C für 2 h isotherm ausgelagert und bezüglich ihrer Kristallinität untersucht. Besonders interessant ist dabei die Untersuchung der poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)- sowie poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken, da ihr N/Si-Verhältnis dem des kristallinen Siliciumnitrids ($N/Si = 1,3$) entspricht. Unter der Annahme einer reinen SiN_4 -Koordination der Siliciumatome stellen beide SiCN-Keramiken geeignete Materialien für die Ausscheidung des polykristallinen Siliciumnitrids in der keramischen Matrix dar. Die Proben wurden sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoffatmosphäre ausgelagert, um den Einfluss der Atmosphäre auf das Kristallisationsverhalten der Keramiken sowie auf eine mögliche Ausscheidung des polykristallinen Siliciumnitrids zu untersuchen.

Die Röntgendiffraktogramme belegen die thermische Stabilität des röntgenamorphen Zustands aller untersuchten SiCN-Keramiken bis 1400 °C. Offensichtlich besteht die Keramik aus fein dispergierten SiCN-Clustern mit einer gemischten Koordination des Siliciums mit Kohlenstoff und Stickstoff (SiC_xN_{4-x} , $x = 1 - 3$), deren röntgenamorpher Zustand, trotz des zum Siliciumnitrid analogen N/Si-Verhältnisses, durch die Matrix aus freiem Kohlenstoff unter diesen Bedingungen stabilisiert wird.^[119, 122] Sowohl die chemische Zusammensetzung der SiCN-Keramiken als auch die Atmosphäre bei der thermischen Auslagerung haben keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallisation, da diese hauptsächlich auf Diffusionsprozesse im Festkörper beruht und bis 1400 °C kinetisch gehemmt ist. Die Röntgendiffraktogramme der SiCN-Bulk-Keramiken für die eingesetzten Auslagerungsatmosphären sind in Abbildung 4–12 bzw. in Abbildung 4–13 dargestellt.

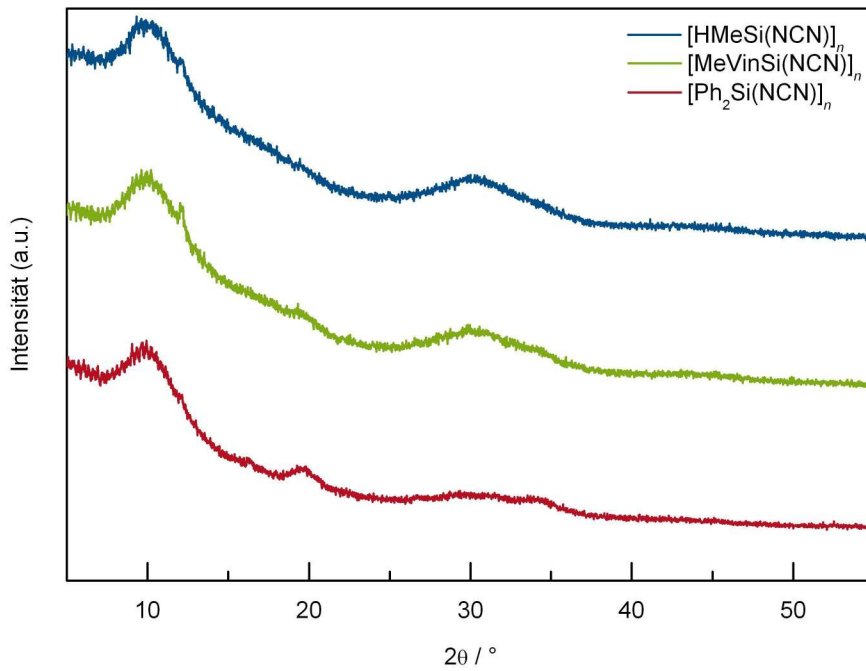


Abbildung 4–12: Röntgendiffraktogramme der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h (Ar).

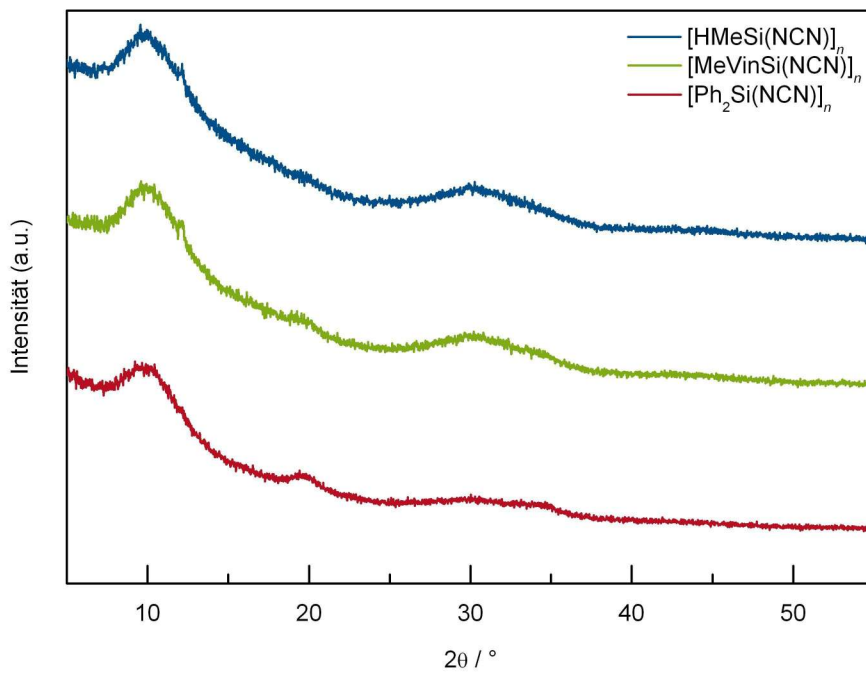


Abbildung 4–13: Röntgendiffraktogramme der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h (N₂).

Die chemische Zusammensetzung der bei 1400 °C ausgelagerten SiCN-Keramiken wurde nicht explizit untersucht, da die thermogravimetrischen Untersuchungen (Abschnitt 4.1.1.4) im Temperaturbereich zwischen 1200 und 1400 °C keinen Massenverlust zeigen und der röntgenamorphe Zustand auch nach der Auslagerung erhalten bleibt. Folglich muss auch die chemische Zusammensetzung der SiCN-Keramiken mit der Zusammensetzung bei 1100 °C (Tabelle 4–3) übereinstimmen.

4.1.2 Siliciumcarbodiimid-Gele

4.1.2.1 Herstellung

Die Studien zur Herstellung nanoskaliger Strukturen im Si/C/N-System durch *in situ* Sol-Gel-Synthese mit Hilfe poröser Substrate basieren auf den Modellsubstanzen Poly(methylsilsesquicarbodiimid) $[\text{MeSi}(\text{N}=\text{C}=\text{N})_{1,5}]_n$ und Siliciumdicarbodiimid $[\text{Si}(\text{N}=\text{C}=\text{N})_2]_n$. Die Synthese und der Einfluss der einzelnen Bedingungen auf den Reaktionsverlauf sind für beide Verbindungen umfangreich durch *A. O. Gabriel*^[120] bzw. *A. Greiner*^[101] untersucht worden. Daher werden im Rahmen dieser Arbeit für beide Synthesen weitere Optimierungsmaßnahmen vorgestellt, die eine direkte Herstellung von verdichteten Gel-Körpern ermöglichen. Durch Optimierung der Synthese soll die infiltrierte Gel-Menge in der Porenstruktur erhöht sowie die Schrumpfung der Gel-Körper durch Alterung vermieden werden.

Besonders bei der Synthese des Siliciumdicarbodiimids wird durch eine lösungsmittelfreie Synthese ein massiver Gel-Körper erhalten, der im Gegensatz zu den in anderen Vorschriften (vgl. Ref. [95, 96, 101]) beschriebenen Proben, eine erhöhte mechanische Stabilität aufweist und seine Form nach der Trocknung beibehält. Wie bei der Herstellung der Poly(diorganosilylcarbodiimide) (Abschnitt 4.1.1.1) wird während der Reaktion das Nebenprodukt Chlortrimethylsilan abgeführt. Dadurch nimmt das Volumen des Reaktionsgemisches bis zum Gelpunkt kontinuierlich ab und der Gel-Körper weist nach seiner Verfestigung eine höhere Dichte auf. Sowohl der Verzicht des Lösungsmittels als auch die Entfernung des Nebenprodukts beeinflussen die Viskosität des Reaktionsgemisches bis kurz vor dem Gelpunkt nicht.

Aufgrund der Entfernung des Chlortrimethylsilans während der Reaktion muss die Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur erfolgen. Dabei wird die Entwicklung von Chlortrimethylsilan-Dämpfen in der flüssigen Phase vermieden, um ein mögliches Verdrängen des Reaktionsgemisches aus den Poren des Substrates zu verhindern. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Voruntersuchungen zu dieser Arbeit festgestellt,^[270] wobei der Übergang der leichtflüchtigen Oligomere in die Gasphase zur Entfernung des präkeramischen Vorläufers aus den Poren führte. Für die Herstellung des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) hat sich eine Reaktionstemperatur von 90 °C und für das Siliciumdicarbodiimid eine Reaktionstemperatur von 80 °C als geeignet herausgestellt. Nach dem Sol-Gel-Übergang wird das Gel für

weitere 2 h bei 60 °C (Siedepunkt des Chlortrimethylsilans) erhitzt, wobei sich die Vernetzungsreaktionen fortsetzen.

Im Gegensatz zur Synthese der Poly(diorganosilylcarbodiimide) (Abschnitt 4.1.1.1) wird das Pyridin bei beiden Sol-Gel-Synthesen in katalytischen Mengen eingesetzt. Das Chlorsilan/Pyridin-Verhältnis beträgt 0,2 und nach Ref. [97, 120] ist eine Gelierung nach einer Reaktionsdauer von 8,5 h zu erwarten. Bei den durchgeführten Synthesen wird bis zum Gelpunkt eine deutliche Verkürzung der Reaktionsdauer erreicht. Im Fall des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) nimmt die Viskosität des Reaktionsgemisches nach 3 h plötzlich zu und der Sol-Gel-Übergang tritt nach weiteren 5 min ein. Bei der Synthese des Siliciumdicarbodiimids wird der Gelpunkt nach 1,5 h erreicht.

Neben der bereits bekannten Abhängigkeit der Gelierungsdauer von der Temperatur und der Menge des eingesetzten Pyridins^[97, 120] wurde durch Optimierung der Synthesen ein zusätzlicher Einfluss der Konzentration des Kondensationsprodukts im Reaktionsgemisch auf die Reaktionsdauer festgestellt. Durch Entfernung des Kondensationsprodukts wird das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben, wobei zu Beginn der Reaktion die Entstehung von Oligomeren erheblich begünstigt wird. Mit dem Fortschreiten der Reaktion erhöht sich die Konzentration der Oligomere im kontinuierlich schrumpfenden Reaktionsvolumen. Hierdurch werden die Verknüpfung der Substitutionsprodukte zu Kolloiden und die anschließende Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke erleichtert. Diese Faktoren sind ebenfalls von entscheidender Bedeutung für die Verkürzung der Gelierungsdauer.

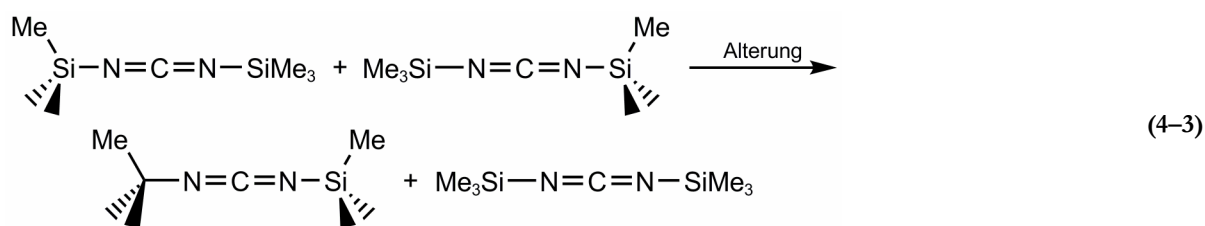
Poly(methylsilsesquicarbodiimid) liegt als farbloser Gel-Körper vor, welcher nach seinem Abkühlen auf Raumtemperatur eine leichte Trübung aufweist. Das Siliciumdicarbodiimid bildet bereits während der Reaktion eine Suspension, bestehend aus feinen weißen Partikeln, die sich beim Sol-Gel-Übergang zu einem weißen Feststoff verfestigen. Die wichtigsten Merkmale beider Synthesen sind in Tabelle 4–4 zusammengefasst.

Tabelle 4–4: Experimentelle Bedingungen und Ergebnisse der Siliciumcarbodiimid-Sol-Gel-Synthesen.

Gel	Temperatur °C	Gelierzzeit h	Ausbeute %
$[\text{MeSi}(\text{N}=\text{C}=\text{N})_{1,5}]_n$	90	3	115,4
$[\text{Si}(\text{N}=\text{C}=\text{N})_2]_n$	80	1,5	110,2

4.1.2.2 Alterung der Siliciumcarbodiimid-Gele

Trotz der Entfernung des Kondensationsprodukts während der Synthese werden die Gele vor ihrer Charakterisierung und Weiterverarbeitung eine Alterung bei 45 °C für 20 Tage unterworfen. Wie auch bei den herkömmlichen Sol-Gel-Synthesen^[98, 133] üblich, liegt es nahe das Verhalten der hier synthetisierten Gele bezüglich ihrer Schrumpfung und anschließender Phasenseparation während der Alterung zu untersuchen. Im Vordergrund dieser Untersuchungen stehen die Verdrängung des eingeschlossenen Chlortrimethylsilans aus dem Gel sowie die Fortsetzung der Kondensationsreaktionen der vorhandenen Trimethylsilyl-Endgruppen.^[98, 120]



Es zeigt sich, dass beide Gele durch die Alterung keine sichtbare Schrumpfung erfahren. Dennoch gibt es Hinweise auf eine Fortsetzung der Kondensationsreaktionen während der Auslagerung der Gele bei 45 °C. Anders als beim Alterungsverhalten der Gele, das in den Ref. [98, 120] beschrieben wird, zeigt das hier hergestellte Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel nach der Alterung keine Phasenseparation (Synärese). Erst durch Trocknung unter Vakuum bei erhöhter Temperatur ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar, 110 °C) werden feine Risse sichtbar. Offensichtlich finden während der Alterung weitere Vernetzungsreaktionen unter Kondensation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids statt, die zu mechanischen Spannungen führen und so Risse im Gel-Körper verursachen, die typisch für Xerogele sind. Die Massenänderung während der Trocknung beträgt 25,9 Gew.-%, die Formstabilität des Xerogels wird durch die Risse nicht beeinflusst. Das Xerogel liegt als farbloser, trüber Feststoff vor, der eine äußerst geringe Elastizität und hohe Zähigkeit aufweist.

Die Alterung des Siliciumdicarbodiimid-Gels verläuft trotz der nicht eintretenden Schrumpfung über eine Phasenseparation (Synärese). Durch die Trocknung werden 54,8 Gew.-% an Flüssigkeit bezogen auf das Gewicht des Gels nach dem Sol-Gel-Übergang entzogen. Bei der Flüssigkeit handelt es sich um ein Gemisch aus Chlortrimethylsilan und N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid. Bereits bei der Synthese kann aufgrund des voluminösen Niederschlags nicht das gesamte freigesetzte Chlortrimethylsilan entzogen werden. Bedingt durch die Alterung des Gels und die Kondensation des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-

carbodiimids wird Chlortrimethylsilan aus dem Netzwerk des Siliciumdicarbodiimids verdrängt. Das Xerogel des Siliciumdicarbodiimids bildet einen weißen starren Feststoff, der sich nur mit Kraftaufwand zerkleinern lässt.

Nach der Trocknung der Gele führt eine weitere Auslagerung bei 45 °C zu keiner Veränderung. Daraus ist zu entnehmen, dass durch Entfernung des Kondensationsprodukts während der Synthese auch die Alterungsphase der Gele verkürzt wird. Dies ist von besonderer Bedeutung für *in situ* Sol-Gel-Infiltrationen in poröse Substrate, da sowohl die Formstabilität als auch das Volumen der Gele nach dem Sol-Gel-Übergang erhalten bleibt. Durch diese Optimierung der Sol-Gel-Synthese kann der Füllgrad der Porenstruktur erhöht werden und es ist keine Zerstörung der Nanostrukturen durch Schrumpfungen zu erwarten.

4.1.2.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die Strukturmerkmale der gealterten und bei 110 °C getrockneten Xerogele sind mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie zu identifizieren. Die FTIR-Spektren beider Xerogele zeigen eine geringe Anzahl an Absorptionsbanden und weisen eine hohe Ähnlichkeit auf. Die intensivste Absorptionsbande stellt die asymmetrische Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe dar. Im Fall des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) tritt sie bei 2113 cm⁻¹ auf. Damit besitzt sie die niedrigste Wellenzahl der in dieser Arbeit betrachteten Siliciumcarbodiimid-Verbindungen, was auf die niedrige Elektronendichte der Carbodiimid-Gruppe im Gerüst des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu tritt die asymmetrische Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe im Siliciumdicarbodiimid, ähnlich wie bei den disubstituierten Polysilylcarbodiimiden, bei 2139 cm⁻¹ auf. Bei beiden Verbindungen fällt die ausgeprägte Breite der Absorptionsbande dieser Valenzschwingung in den FTIR-Spektren auf, die durch endständige (Trimethylsilyl)carbodiimid-Gruppen oder durch im Gel eingeschlossenes N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid hervorgerufen wird. Im FTIR-Spektrum des Siliciumdicarbodiimids sind die Deformationsschwingung der siliciumgebundenen Carbodiimid-Gruppe bei 760 cm⁻¹ und die entsprechende asymmetrische Valenzschwingung bei 575 cm⁻¹ deutlich zu erkennen. Im FTIR-Spektrum des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) gestaltet sich die genaue Zuordnung dieser Absorptionsbanden aufgrund der großen Zahl an intensiven Absorptionsbanden der Methyl-Gruppen schwierig. Ihre Lage wird dennoch bei den Wellenzahlen 770 bzw. 569 cm⁻¹ vermutet.

Die Xerogele des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) und des Siliciumdicarbodiimids enthalten trotz der Alterung beträchtliche Mengen an Methyl-Gruppen. Diese sind durch ihre schwachen asymmetrischen bzw. symmetrischen Valenzschwingungen bei den Wellenzahlen 2960 bzw. 2902 cm⁻¹ sowie durch die symmetrische Deformationsschwingung bei ca. 1255 cm⁻¹ gekennzeichnet. Die intensiven Absorptionsbanden

der Methyl-Gruppen in den hier aufgenommenen FTIR-Spektren deuten auf eine hohe Konzentration an endständigen (Trimethylsilyl)carbodiimid-Gruppen hin. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei den Gelen festgestellt, die durch herkömmliche Sol-Gel-Synthese hergestellt werden.^[98, 126] Die Quantifizierung der (Trimethylsilyl)carbodiimid-Gruppen, die einen Vergleich der beiden Synthesemethoden erlaubt, erfolgt mit Hilfe der thermogravimetrischen Untersuchungen im Abschnitt 4.1.2.5.

Die Optimierung der Sol-Gel-Synthese und die Verkürzung der Reaktionsdauer haben keinen Einfluss auf den strukturellen Aufbau der Siliciumcarbodiimid-Gele. Weiterhin bestätigen die FTIR-Untersuchungen eine quantitative Umsetzung der eingesetzten Chlorsilane, da die Valenzschwingungen der Si-Cl-Bindung nicht detektiert werden. Die FTIR-Spektren des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)- und des Siliciumdi-carbodiimid-Xerogels sind in Abbildung 4–14 dargestellt.

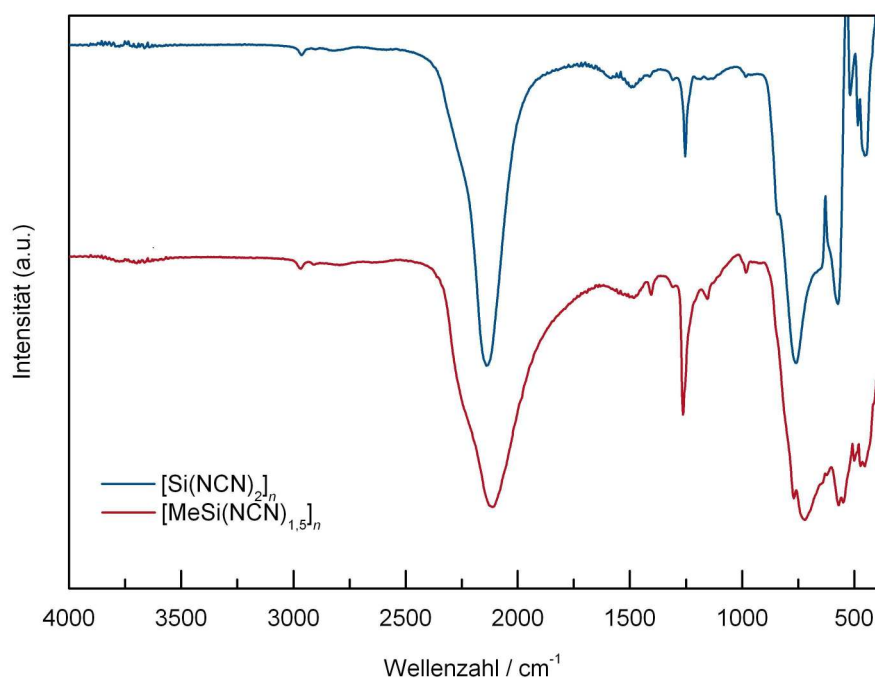


Abbildung 4–14: FTIR-Spektren der Siliciumcarbodiimid-Xerogele nach der Alterung bei 45 °C (20 d) und der Trocknung bei 110 °C unter Vakuum.

4.1.2.4 Hydrolyseverhalten

Aufgrund der neuen Erkenntnisse über die Hydrolyse der Poly(diorganosilylcarbodiimide) (Abschnitt 4.1.1.3) wurde auch die Hydrolyse der Siliciumcarbodiimid-Xerogele gesondert untersucht. Dabei wurde einerseits die Entstehung von Harnstoff-Derivaten betrachtet und andererseits die Hydrolysegeschwindigkeit der flüssigen und festen Siliciumcarbodiimide verglichen. Die Luftempfindlichkeit wurde durch Exposition der Siliciumcarbodiimid-Xerogele in Form feiner Pulver an der Umgebungsluft

untersucht. Die Hydrolyseprodukte wurden anschließend, ähnlich zu den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abschnitt 4.1.1.3), mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie identifiziert.

Im Gegensatz zu dem in einschlägiger Literatur beschriebenen Hydrolyseverlauf der Siliciumcarbodiimid-Gele^[90, 97, 98, 121] konnte im Rahmen dieser Arbeit neben der Abspaltung des Cyanamids auch die hydrolysebedingte Entstehung der Harnstoff-Derivate nachgewiesen werden. Die Harnstoff-Derivate werden durch die charakteristische Absorptionsbande der Harnstoff-Gruppe bei 1690 cm^{-1} identifiziert. Die Hydrolyse der Siliciumcarbodiimid-Xerogele verläuft im Vergleich zu den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) wesentlich schneller und nimmt nach zehn minütiger Auslagerung an der Luft quantitatives Ausmaß ein. Diese Feststellung wird durch die Absorptionsschwingung der Si-O-Si-Gruppe um 1030 cm^{-1} belegt, welche die höchste Intensität in den FTIR-Spektren besitzt.

Obwohl die FTIR-Spektren des hydrolysierten Poly(methylsilsesquicarbodiimid)- (Abbildung 4–15) sowie des Siliciumdicarbodiimid-Xerogels (Abbildung 4–16) ein identisches Absorptionsmuster aufweisen, ist das Intensitätsverhältnis der Absorptionsbanden zwischen der Valenzschwingung der Harnstoff-Gruppe (1690 cm^{-1}) und der Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe des Cyanamids (1582 cm^{-1}) deutlich unterschiedlich. Während Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Xerogel bevorzugt zum Harnstoff-Derivat hydrolysiert, tendiert Siliciumdicarbodiimid-Xerogel zur Abspaltung des Cyanamids. Dieses Verhalten weist auf eine unterschiedliche Ladungsdichte am Siliciumatom der beiden Xerogele hin, die durch *induktive* Effekte der Substituenten hervorgerufen wird und so den nucleophilen Angriff des Wassers steuert.^[90] Aufgrund der elektronenschiebenden Wirkung (+I-Effekt) der Methyl-Gruppen wird die Nucleophilie des Siliciumatoms herabgesetzt, wodurch ein Angriff auf die Carbodiimid-Gruppe bevorzugt stattfindet. Im Gegensatz dazu verringern beim Siliciumdicarbodiimid-Gel die vier Carbodiimid-Gruppen (-I-Effekt) die Ladungsdichte des Siliciumatoms, so dass der nucleophile Angriff direkt am Siliciumatom begünstigt wird (Schema 4–1).

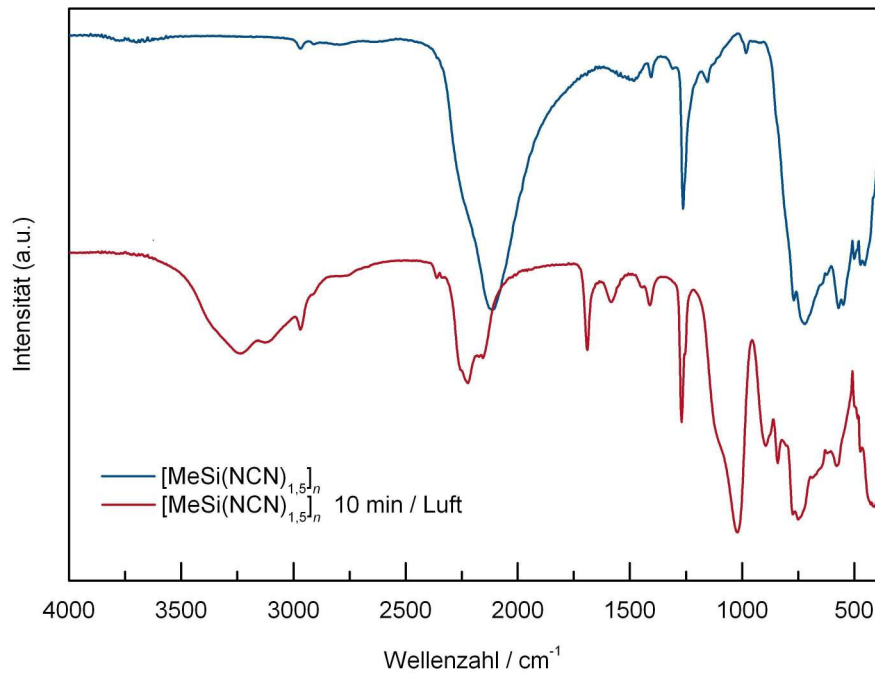


Abbildung 4–15: FTIR-Spektren des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Xerogels vor und nach der Hydrolyseuntersuchung.

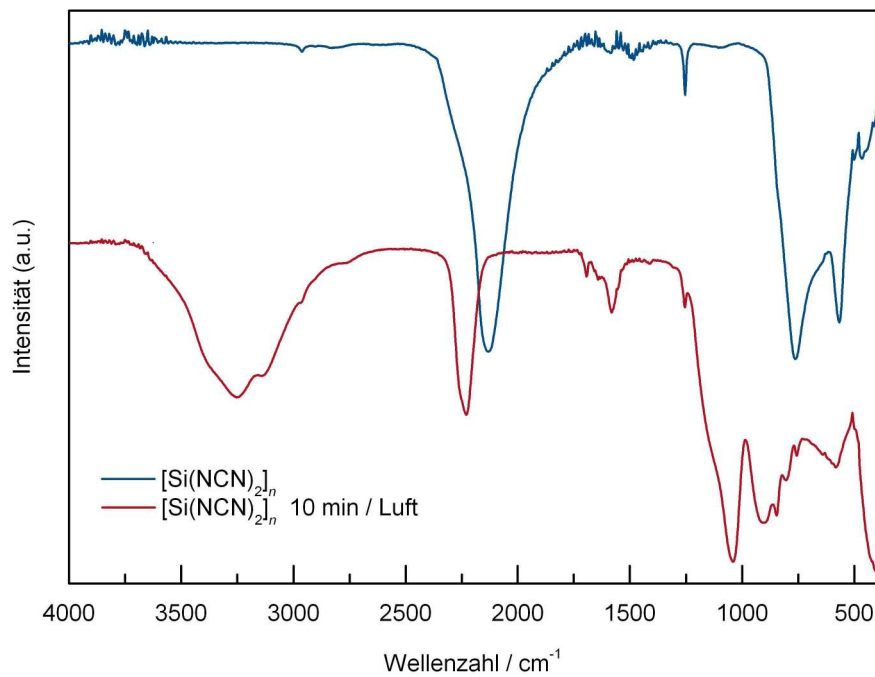


Abbildung 4–16: FTIR-Spektren des Siliciumdicarbodiimid-Xerogels vor und nach der Hydrolyseuntersuchung.

Aus der Gesamtbetrachtung der Hydrolysereaktionen der Siliciumcarbodiimid-Verbindungen wird der Einfluss der organischen Substituenten deutlich. Offensichtlich werden die $3d$ -Orbitale des Siliciums in der Hybridisierung miteinbezogen^[64] und erleichtern dadurch die Verschiebung der Ladungsdichte auf das Si-NCN-Gerüst durch den *induktiven* Effekt der organischen Substituenten.

4.1.2.5 Thermisch induzierte Zersetzung – Keramisierung

Die thermisch induzierte Zersetzung und Keramisierung der Siliciumcarbodiimid-Gele, Poly(methylsilsesquicarbodiimid)^[97, 98, 127] sowie Siliciumdicarbodiimid,^[95, 96] wurde systematisch und detailliert untersucht. Der Verlauf des Keramisierungsverhaltens ist bestens bekannt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Siliciumcarbodiimid-Gele ausschließlich mit optimierten Synthesebedingungen hergestellt und untersucht. Rückschlüsse auf den Einfluss der Synthesemodifikation (Abschnitt 4.1.2.1) bezüglich der Keramisierung werden anhand ihres Zersetzungsverhaltens mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse (STA) gezogen und die entsprechenden Zersetzungsprodukte durch *in situ* Massenspektrometrie charakterisiert.

Poly(methylsilsesquicarbodiimid)

Im Gegensatz zur thermisch induzierten Zersetzung eines nach der herkömmlichen Sol-Gel-Methode hergestellten Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels,^[97, 98, 127] weist das Produkt der modifizierten Sol-Gel-Synthese einen höheren Massenverlust bis zum Eintritt der Hauptkeramisierung auf. Zudem können mit Hilfe der DTG-Kurve vier Zersetzungsstufen deutlich identifiziert werden, die sukzessiv zur Umwandlung des Grünkörpers in anorganisches keramisches Material führen. Im höheren Temperaturbereich wird die Keramisierung analog zu den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) mit der Freisetzung von Stickstoff abgeschlossen.

Die erste Massenabnahme wird zwischen 150 und 300 °C verzeichnet. In diesem Temperaturbereich entweichen die Nebenprodukte der Synthese sowie die der Alterung aus dem Grünkörper. Dieser Vorgang wird besonders durch das thermische Erweichen des Grünkörpers und die Ausdehnung der Dämpfe begünstigt. Die Abspaltung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids durch Polykondensationsreaktionen der endständigen Trimethylsilyl-Gruppen spielt in diesem Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle. Der Massenverlust beträgt 8,8 Gew.-% und verläuft bei 195 °C mit der höchsten Geschwindigkeit.

Im zeitaufgelösten Massenspektrum werden ab dem Beginn der Datenaufzeichnung bis zum Eintritt der ersten Zersetzungsstufe Spuren von Hydrolyseprodukten nachgewiesen, die beim Einbau der Probe in die Thermowaage entstehen. Die entstehenden Hydrolyseprodukte, Hexamethyldisiloxan ($m/z = 147$) sowie Chlorwasserstoff ($m/z = 36$), deuten hauptsächlich auf die Hydrolyse des Chlortrimethylsilans hin. Die

Hydrolyse der Carbodiimid-Gruppen unter Abspaltung von Cyanwasserstoff wird im Massenspektrum nicht festgestellt. Die Kondensationsprodukte N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($m/z = 171$) und Chlortrimethylsilan ($m/z = 108$) treten in höheren Konzentrationen erst ab 150 °C auf.

Anders als bei den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abschnitt 4.1.1.4) finden beim Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel die Polykondensationsreaktionen der Trimethylsilyl-Endgruppen ab ca. 300 °C bis kurz vor dem Beginn der Hauptkeramisierung bei 530 °C statt. Dieses Verhalten wird auf die langsame Diffusion der Trimethylsilyl-Endgruppen zurückgeführt, die erst unter Erweichung des Grünkörpers und seiner anschließenden Schrumpfung und Verdichtung bei höheren Temperaturen das Fortschreiten der Polykondensation ermöglicht. Dieser Prozess erscheint in der TG-Kurve in Form von zwei sich überlagernden Zersetzungsstufen, die bei 363 bzw. 436 °C ihre höchsten Geschwindigkeiten aufweisen und einen Massenverlust von 20,1 Gew.-% zur Folge haben.

Im Massenspektrum kann N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid ($m/z = 171$) im gesamten Temperaturbereich nachgewiesen werden und wird in der zweiten Zersetzungsstufe als einzige Verbindung freigesetzt, wodurch auch der beschriebene Verlauf der Polykondensationsreaktionen bestätigt wird.

Im Gegensatz zu den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abschnitt 4.1.1.4) verschiebt sich auch die Hauptkeramisierung des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) zu höherer Temperatur. Die Abspaltung der Methyl-Gruppen sowie die partielle Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen erfolgen zwischen 530 und 700 °C. Am schnellsten verlaufen diese Reaktionen bei 581 °C und stellen insgesamt einen exothermen Prozess dar. Der Massenverlust durch die Hauptkeramisierung beträgt 16,6 Gew.-%.

Die Hauptkeramisierung des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) wird, wie im Fall des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids), durch die vollständige Abspaltung der Trimethylsilyl-Endgruppen eingeleitet. Aufgrund ihrer geringen Konzentration in diesem Temperaturbereich werden diese nicht als N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid abgespalten, sondern als Trimethylsilan ($m/z = 59$, Basispeak) und Trimethylsilylcyanid ($m/z = 99$) freigesetzt. Die Hauptzersetzungsprodukte der Keramisierung stellen Methan ($m/z = 16$) und Cyanwasserstoff ($m/z = 27$) dar, deren Entstehung über die gesamte Zersetzungsstufe nachgewiesen wird. In einem schmalen Temperaturbereich zu Beginn der Hauptkeramisierung spalten sich Acetonitril ($m/z = 41$) und geringe Mengen an Dicyan ($m/z = 52$) ab. Sie entstehen durch den Angriff der Methyl-Radikale auf die Carbodiimid-Gruppen bzw. durch Rekombination der Cyanid-Radikale.

Ab 700 °C bleibt die Masse des keramisierten Poly(methylsilsesquicarbodiimids) konstant, obwohl in diesem Temperaturbereich weitere exotherme Vorgänge stattfinden. Schließlich kommt es zwischen 870 und 1175 °C zu einer Stickstoffentwicklung ($m/z = 28$) von 7,2 Gew.-%, wodurch die Keramisierung

abgeschlossen wird. Die keramische Ausbeute des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) beträgt bei 1400 °C 43% und ist um 17% niedriger als die der herkömmlichen Sol-Gel-Synthese.^[97; 98] Diese Differenz wird durch den hohen Gehalt an Nebenprodukten im Gel-Körper hervorgerufen. Das Zersetzungsverhalten des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) sowie die charakteristischen Molekül-Ionenpeaks bzw. Basispeaks der Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 4–17 dargestellt.

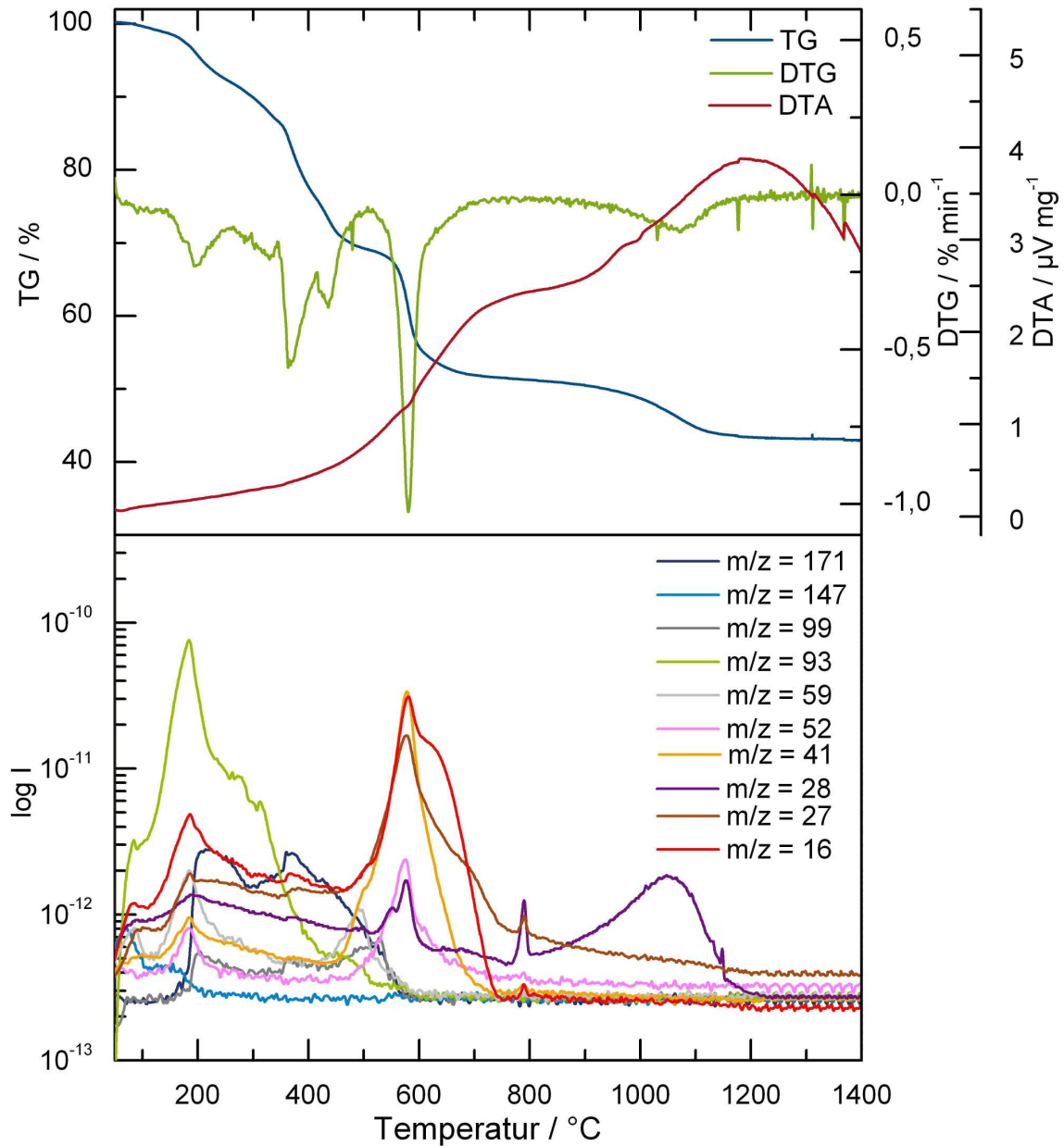


Abbildung 4–17: Simultane Thermoanalyse an Poly(methylsilsesquicarbodiimid) mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Siliciumdicarbodiimid

Deutlich größere Unterschiede sind zwischen den TG-Kurven des nach der herkömmlichen Sol-Gel-Synthese^[95, 96] und des durch die modifizierte Synthese hergestellten Siliciumdicarbodiimids (Abschnitt 4.1.2.1) zu erkennen. Besonders fallen hier die verschieden gewichteten Massenverluste sowohl bei den niedrigen als auch bei den höheren Temperaturen auf. Dennoch enthält das Siliciumdicarbodiimid, bedingt durch die Modifizierung der Synthesebedingungen, hohe Anteile an dem Nebenprodukt Chlortrimethylsilan und den vernetzungsfähigen Trimethylsilyl-Endgruppen, die bei niedrigen Temperaturen, ähnlich wie beim Poly(methylsilsesquicarbodiimid) (Abbildung 4–17), zu einem hohen Massenverlust führen. Zusätzlich zum stetigen Massenverlust über den gesamten Temperaturbereich findet unter der partiellen Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen die Umwandlung des Siliciumdicarbodiimids (SiC_2N_4) zum Silicium(carbodiimid)nitrid (Si_2CN_4) statt, welches sich anschließend zur röntgenamorphen SiCN-Keramik zersetzt.

Zwischen Raumtemperatur und 130 °C verdampfen die im Xerogel enthaltenen Chlortrimethylsilan und N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und führen zu einem Massenverlust von 6,5 Gew.-%. Anschließend setzen die Polykondensationsreaktionen der Trimethylsilyl-Endgruppen ein, die eine kontinuierliche Massenabnahme mit konstanter Geschwindigkeit verursachen. Dieser, als Formierung des Siliciumdicarbodiimids bekannter Vorgang,^[96] zeigt bei 336 °C einen stufenartigen Massenverlust und wird bei 370 °C abgeschlossen. Die plötzliche Massenänderung ist offensichtlich mit der Kristallisation des röntgenamorphen Siliciumdicarbodiimids zum β - SiC_2N_4 verbunden. Der gesamte Massenverlust bis zur Kristallisation beträgt 18,9 Gew.-%.

Obwohl Siliciumdicarbodiimid keine zersetzungsfähigen funktionellen Gruppen enthält, weist es bis zu seiner Zersetzung zu Silicium(carbodiimid)nitrid bei 782 °C einen Massenverlust von 10,4 Gew.-% auf. Wie die kalorimetrischen Untersuchungen (DSC, *differential scanning calorimetry*) (Abschnitt 4.1.2.6) belegen, findet in diesem Temperaturbereich, in Abhängigkeit von der Atmosphäre, eine kontinuierliche Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen statt, wodurch der kristalline Anteil des Endprodukts, Siliciumdicarbodiimid (β - SiC_2N_4), verringert wird. Bei 782 °C wird der Punkt erreicht, bei dem diese Zersetzung beschleunigt wird und bei 994 °C zum kristallinen Silicium(carbodiimid)nitrid (Si_2CN_4) führt. Der Massenverlust beträgt dabei 15,9 Gew.-%.

Silicium(carbodiimid)nitrid zeigt ebenfalls eine erhöhte Stickstoffemission^[96] und wandelt sich bereits bei 1205 °C in eine röntgenamorphe SiCN-Keramik um. Die quantitative Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen wird anhand des exothermen Wärmesignals in der DTA-Kurve festgestellt. Das im Rahmen

dieser Arbeit hergestellte Siliciumdicarbodiimid besitzt bei 1400 °C eine keramische Ausbeute von 32,2%. Der Verlauf der TG-Kurve des Siliciumdicarbodiimids ist in Abbildung 4–18 gezeigt.

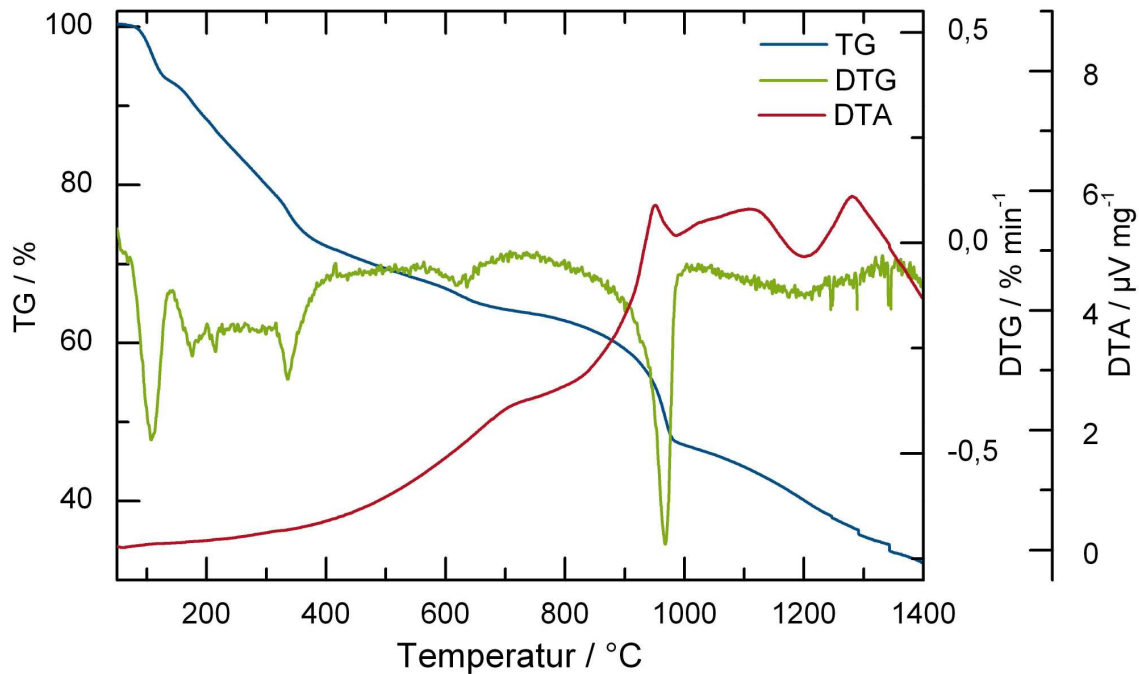


Abbildung 4–18: Simultane Thermoanalyse an Siliciumdicarbodiimid (Exo ab).

Die Modifizierung der Sol-Gel-Synthese hat auf den Verlauf der Zersetzung und Keramisierung der Siliciumcarbodiimid-Gele keinen signifikanten Einfluss. Die niedrigere keramische Ausbeute der hier untersuchten Gele wird, im Vergleich zu den nach der herkömmlichen Sol-Gel-Methode hergestellten Gelen,^[96, 98] durch den höheren Gehalt an N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid verursacht. Die Ergebnisse der STA-Untersuchungen zeigen somit, dass die Vernetzungsreaktionen, die zur Verdichtung des Gels während der Alterungsphase führen, durch Entfernung des Kondensationsprodukts bei der Synthese zum Erliegen kommen. Dadurch wird auch die fehlende Schrumpfung der Gele während der Alterung erklärt (Abschnitt 4.1.2.2).

4.1.2.6 Thermische Stabilität der Carbodiimid-Gruppe

Die Carbodiimid-Gruppe zeigt in ihren Siliciumverbindungen eine hohe thermische Stabilität und lässt sich selbst in die röntgenamorphen polysilylcarbodiimid-abgeleiteten Keramiken bis zu einer Temperatur von 1100 °C spektroskopisch nachweisen. Die höchste thermische Stabilität besitzt die Carbodiimid-Gruppe im Siliciumdicarbodiimid. Während der thermischen Behandlung bleibt die Carbodiimid-Gruppe hier bis 782 °C quantitativ erhalten und zersetzt sich anschließend partiell zu $\frac{3}{4}$, wobei sie die kristalline Struktur des Silicium(carbodiimid)nitrids bis 1200 °C stabilisiert.^[96]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Carbodiimid-Gruppe vom Partialdruck des Stickstoffs in der Atmosphäre während der thermischen Behandlung festgestellt. Neben dem höheren Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgehalt der SiCN-Keramiken nach Keramisierung unter Stickstoffatmosphäre (Tabelle 4–3) konnte auch ein kontinuierlicher Massenverlust des Siliciumdicarbodiimids im Temperaturbereich zwischen 336 und 782 °C unter Argonatmosphäre (Abbildung 4–18) festgestellt werden. Die thermische Stabilität der Carbodiimid-Gruppe in Abhängigkeit von der Atmosphäre wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) am kristallinen α -SiC₂N₄ untersucht. Beide Analysemethoden erlauben qualitative sowie quantitative Aussagen über die Kristallinität des Siliciumdicarbodiimids.

Für die besagten Untersuchungen wurde Siliciumdicarbodiimid bei 600 °C isotherm für 2 h sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoffatmosphäre ausgelagert. Die gewählten Auslagerungsbedingungen liegen im mittleren Temperaturbereich, zwischen der Entstehung des kristallinen β -SiC₂N₄ und seiner Umwandlung zum kristallinen Si₂CN₄. Die Röntgendiffraktogramme (Abbildung 4–19) wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und belegen die Kristallisation des Siliciumdicarbodiimids zum β -SiC₂N₄ bereits ab einer Temperatur von 400 °C, welches sich beim Abkühlen zum α -SiC₂N₄ umwandelt. Seine Reflexe weisen niedrige 2θ -Werte auf und deuten auf die großen Gitterkonstanten dieser Struktur hin.^[130] Unabhängig von der Atmosphäre in der die Proben ausgelagert werden, wird die Kristallinität des α -SiC₂N₄ bis 800 °C durch die Röntgendiffraktogramme eindeutig nachgewiesen. Allerdings erlauben die Form sowie die Charakteristik der Reflexe keine weitere mathematische Strukturverfeinerung mit Hilfe der Rietveld-Methode. Aus diesem Grund können aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen keine Aussagen über den kristallinen Anteil sowie die Größe der Kristallite im α -SiC₂N₄ getroffen werden.

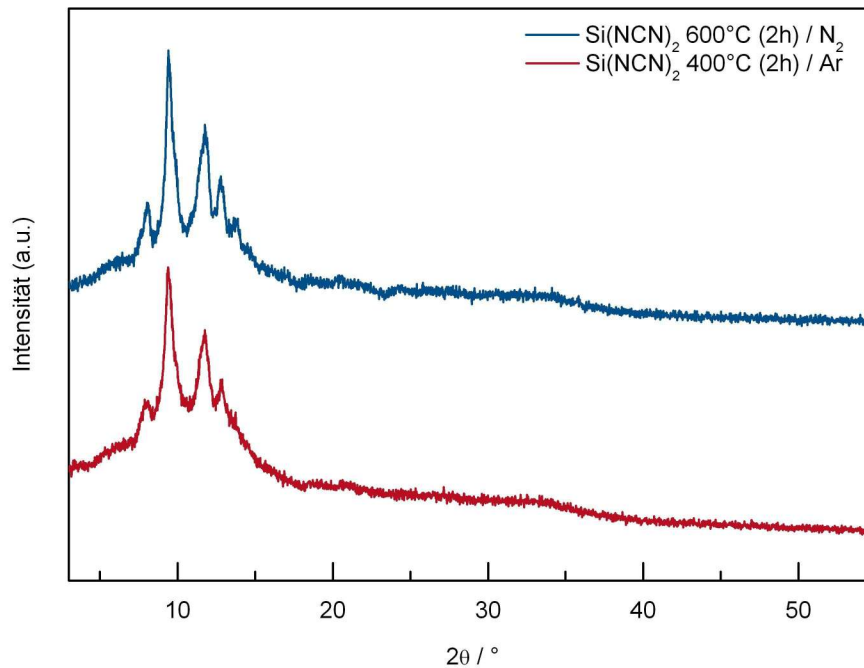


Abbildung 4–19: Röntgendiffraktogramme der α - SiC_2N_4 -Modifikation nach isothermer Auslagerung des Siliciumdicarbodiimids für 2 h bis 600 °C unter inerter Atmosphäre.

Wesentlich aufschlussreicher sind in diesem Zusammenhang die DSC-Untersuchungen, mit deren Hilfe der reversible α/β - SiC_2N_4 -Phasenübergang untersucht wurde. Die gemessenen spezifischen Umwandlungsenthalpien korrelieren mit dem am Phasenübergang beteiligten kristallinen Anteil und erlauben so eine quantitative Aussage über die Abhängigkeit der Kristallinität sowie der thermischen Stabilität der Carbodiimid-Gruppen von der Auslagerungsatmosphäre.

Obwohl die Kristallinität des α - SiC_2N_4 in beiden Proben durch die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme (Abbildung 4–20, unten) nachgewiesen wird, unterscheiden sich die entsprechenden DSC-Signale in ihrer Intensität signifikant voneinander (Abbildung 4–20 oben). Die α/β - SiC_2N_4 -Umwandlungsenthalpie beträgt bei dem unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerten Siliciumdicarbodiimid $-13,7 \text{ J g}^{-1}$, während das unter Argonatmosphäre ausgelagerte Siliciumdicarbodiimid eine Umwandlungsenthalpie von nur $-2,9 \text{ J g}^{-1}$ aufweist. Diese Abweichung deutet auf eine partielle thermische Zersetzung der Carbodiimid-Gruppe hin, deren Zersetzungsgeschwindigkeit offensichtlich vom Stickstoffpartialdruck in der Atmosphäre beeinflusst wird. Die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen erfolgt ausschließlich an der Oberfläche der Bulk-Keramik des Siliciumdicarbodiimids und erklärt somit die leichte Oberflächenverfärbung der Probe nach der thermischen Behandlung. In wie fern die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen an den Korngrenzen stattfindet, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Bei der α/β - SiC_2N_4 -Umwandlung handelt es sich um einen langsamen endothermen Prozess. Abgesehen von der ersten Phasenumwandlung, die zu höherer Temperatur verschoben ist, finden die nachfolgenden Umwandlungen zwischen 170 und 192 °C statt. Das Wärmesignal weist ein Minimum bei 179 °C auf. Die β/α - SiC_2N_4 -Umwandlung verläuft bei niedrigeren Temperaturen, beginnt bei 176 °C und zeigt ein Signalmaximum bei 169 °C. Dieses Verhalten deutet auf eine kinetisch gehemmte β/α - SiC_2N_4 -Umwandlung hin, die erst nach einer deutlichen Unterkühlung der Probe einsetzt.

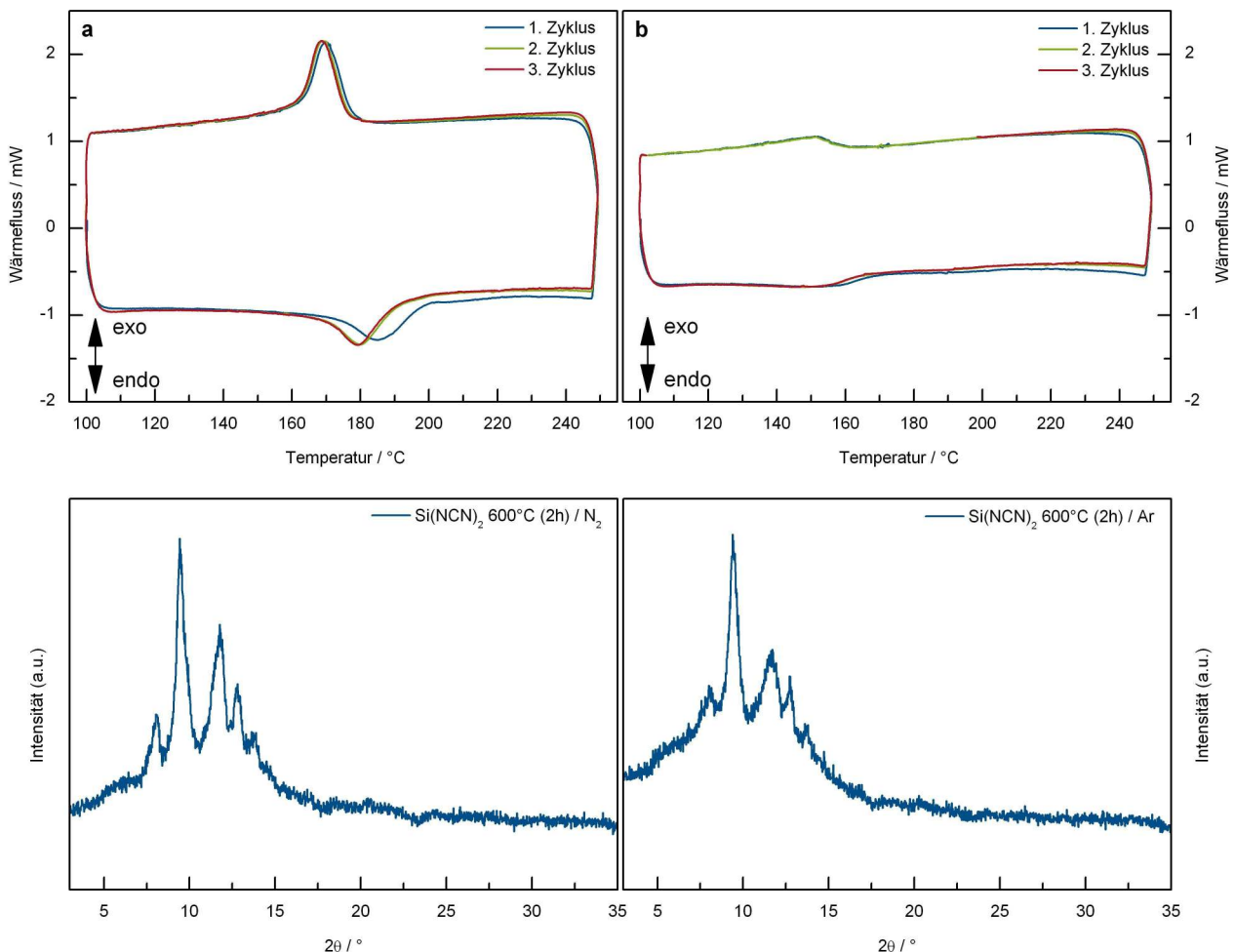


Abbildung 4–20: Kalorimetrische Untersuchung der α/β - SiC_2N_4 -Phasenumwandlung und Röntgen-diffraktogramme der α - SiC_2N_4 -Modifikation nach isothermer Auslagerung des Siliciumdicarbodiimids für 2 h bei 600 °C unter Stickstoff (links) und Argon (rechts).

Die Keramisierung der Siliciumcarbodiimid-Verbindungen unter Stickstoffatmosphäre führt zu SiCN-Keramiken mit einem höheren Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt. Siliciumdicarbodiimid bietet mit seiner reversiblen Phasenumwandlung eine Möglichkeit zur genauen Untersuchung dieser Abhängigkeit. Die DSC-Untersuchungen ergeben für die unter Stickstoffatmosphäre hergestellte Probe eine vierfache Phasenumwandlungsenthalpie, die auf einen höheren kristallinen Anteil hindeutet. Aus diesen Untersuchungen wird deutlich, dass Stickstoffatmosphäre die thermische Stabilität der Carbodiimid-

Gruppe bereits bei der typischen Temperatur der Hauptkeramisierung erhöht. Dabei handelt es sich nicht um eine Gleichgewichtsreaktion, da Stickstoff nicht als Zersetzungsprodukt der Hauptkeramisierung freigesetzt wird.

4.1.2.7 Charakterisierung der Keramiken

Die Charakterisierung der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken wurde an den jeweiligen Bulk-Keramiken durchgeführt, die unter inerter Atmosphäre für 2 h bei verschiedenen Temperaturen bis 1200 °C isotherm ausgelagert wurden. Die Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf den Grad der Keramisierung, die Kristallinität sowie die chemische Zusammensetzung der SiCN-Keramiken.

Anhand der FTIR-Untersuchungen wird der Einfluss der organischen Substituenten am Silicium auf den Verlauf der Keramisierung sowie auf den späteren Aufbau der SiCN-Keramiken deutlich. Die Spaltprodukte der Methyl-Gruppen des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) greifen die Carbodiimid-Gruppe an und tragen somit zu deren Zersetzung während der Hauptkeramisierung bei. Nach der Auslagerung des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) bei 800 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre wird bei 2142 cm⁻¹ eine breite Absorptionsbande detektiert, die der asymmetrischen Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe zugeordnet wird und auf eine geringe Konzentration der intakten Carbodiimid-Gruppen in der SiCN-Keramik hindeutet. Im Gegensatz dazu zeigt α -SiC₂N₄ die charakteristischen Absorptionsbanden der Carbodiimid-Gruppe bei Proben, die sowohl bei 600 als auch bei 800 °C thermisch behandelt wurden (Abbildung 4–21). Diese Absorptionsbanden sind sowohl in ihren Intensitäten als auch in ihrer Form vergleichbar zu den des Rohprodukts nach der Synthese (Abbildung 4–14). Dies belegt die thermische Stabilität sowie die Erhaltung des polymeren Netzwerkes des Siliciumdicarbodiimids bis 800 °C.

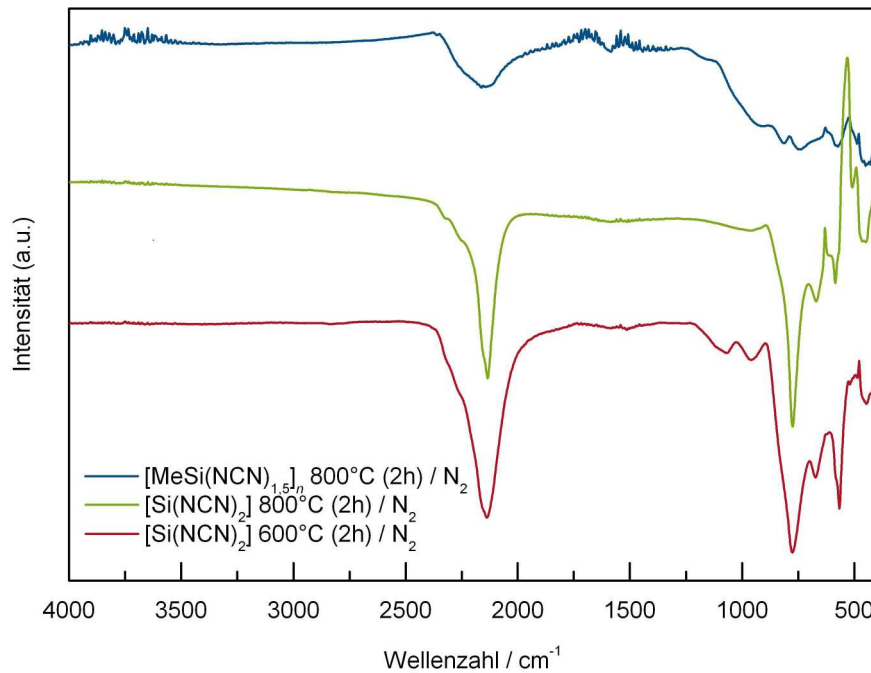


Abbildung 4–21: FTIR-Spektren der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken nach isothermer Auslagerung für 2 h bis 800 °C.

Ab 800 °C setzt die thermische Zersetzung des β -SiC₂N₄ ein, die zur weiteren kristallinen Phase des Si/C/N-Systems, Silicium(carbodiimid)nitrid (Si₂CN₄), führt. Die Kristallstruktur des Silicium(carbodiimid)nitrids bleibt bei Raumtemperatur erhalten und kann mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht werden (Abbildung 4–22). Bereits eine Auslagerung bei 900 °C für 2 h ist für die Bildung des Silicium(carbodiimid)nitrids ausreichend. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zum Verlauf der TG-Kurve (Abbildung 4–18), welche den β -SiC₂N₄/Si₂CN₄-Übergang bei 994 °C anzeigt. Offensichtlich ist die Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen die treibende Kraft für die Bildung des Silicium(carbodiimid)nitrids, welches ab 900 °C die thermodynamisch stabile Phase dieses Systems darstellt. Die Kristallstruktur des Silicium(carbodiimid)nitrids ist bis 1100 °C stabil. Ab 1100 °C zersetzen sich die intakten Carbodiimid-Gruppen vollständig und Silicium(carbodiimid)nitrid geht schließlich bei 1200 °C in eine röntgenamorphe SiCN-Keramik über.

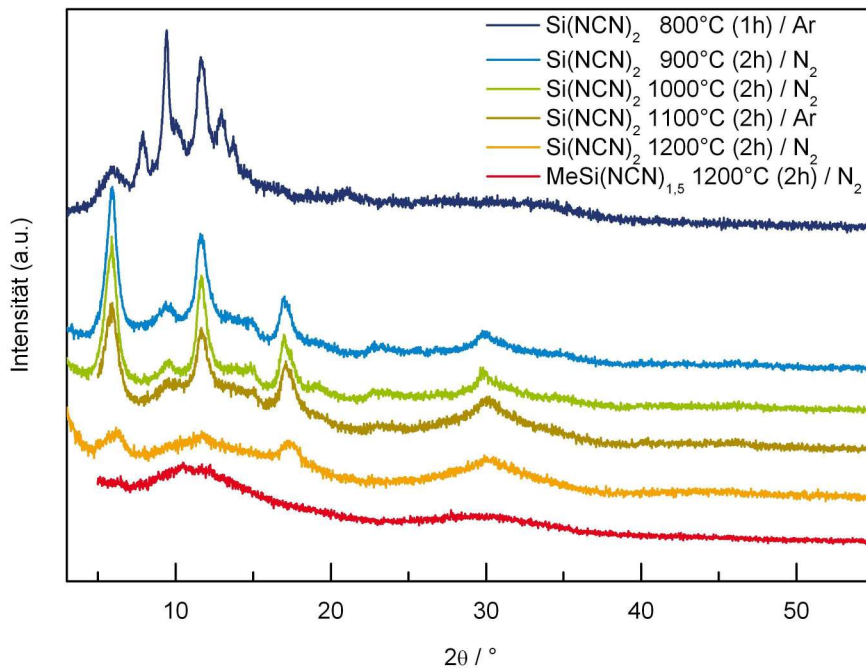
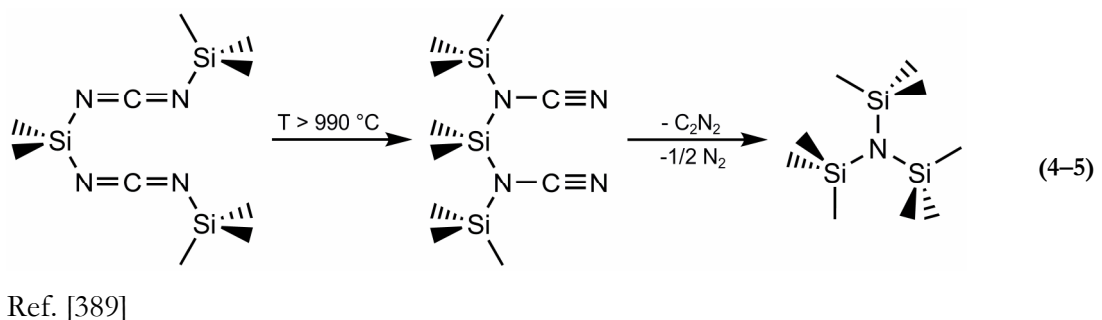


Abbildung 4–22: Röntgendiffraktogramme der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken nach isothermer Auslagerung für 2 h bis 1200 °C.

Der Verlauf des β -SiC₂N₄/Si₂CN₄-Übergangs wurde mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie untersucht. Bei den aufgenommenen FTIR-Spektren des Silicium(carbodiimid)nitrids (Abbildung 4–23) erscheint die asymmetrische Valenzschwingung der Carbodiimid-Gruppe bei 2142 cm⁻¹ mit einer niedrigeren Intensität als beim α -SiC₂N₄ (Abbildung 4–21). Zwischen 2247 und 2270 cm⁻¹ tritt eine weitere Absorptionsbande auf, die anhand ihrer Lage der Valenzschwingung der Cyanamid-Gruppe zugeordnet wird. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur nimmt deren Bandenbreite zu und belegt so die Umlagerung der Carbodiimid- zu der Cyanamid-Gruppe, welche anschließend als Dicyan abgespalten wird.^[389] Bei der röntgenamorphen SiCN-Keramik lassen sich diese Gruppen nicht nachweisen. Im FTIR-Spektrum der bei 1200 °C ausgelagerten Probe dominiert die Absorptionsbande des röntgenamorphen Siliciumnitrids bei 850 cm⁻¹ und beweist so das Vorliegen einer Si₃N₄/C-Kompositkeramik.



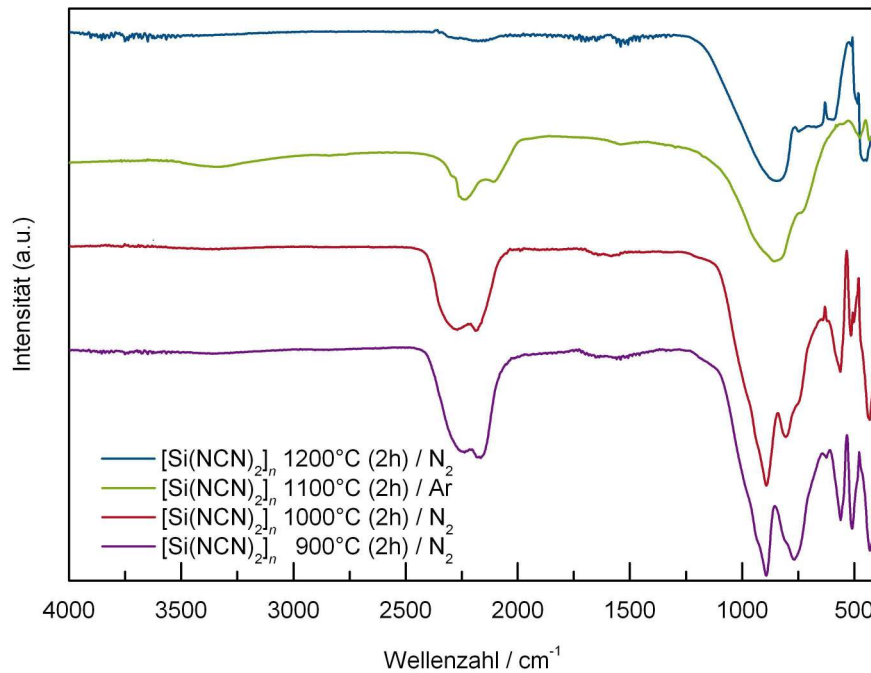


Abbildung 4–23: FTIR-Spektren der siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken nach isothermer Auslagerung für 2 h bis 1200 °C.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der poly(methylsilsesquicarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramik erfolgte nach der Auslagerung bei 1100 °C unter verschiedenen Atmosphären. Im Gegensatz zu den entsprechenden Untersuchungen an poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken (Abschnitt 4.1.1.5) wird die chemische Zusammensetzung der poly(methylsilsesquicarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramik stärker vom Stickstoffpartialdruck in der Auslagerungsatmosphäre beeinflusst (Tabelle 4–5). Das C/Si-Verhältnis liegt zwischen 1,0 und 1,2 und zeigt die Tendenz eines zunehmenden Kohlenstoffgehalts durch Erhöhung des Stickstoffpartialdruckes in der Atmosphäre, ähnlich zu den poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken. Größere Unterschiede werden beim Stickstoffgehalt festgestellt. Während das N/Si-Verhältnis nach der Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre 1,6 beträgt und so mit dem Literaturwert übereinstimmt,^[98, 127] beträgt das N/Si-Verhältnis nach der Auslagerung unter Argonatmosphäre nur noch 1,2. Die Verringerung des Stickstoffgehalts wird in gleichem Maß durch die TG-Untersuchungen unter Argonatmosphäre nachgewiesen (Abbildung 4–17). Aus diesen übereinstimmenden Untersuchungen wird deutlich, dass die Stickstoffatmosphäre nicht nur die thermische Stabilität der Carbodiimid-Gruppe erhöht, sondern auch dem Stickstoffabbau in den röntgenamorphen SiCN-Keramiken entgegenwirkt.

Die chemische Zusammensetzung der kristallinen siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken kann im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden. Die Zersetzung der intakten Carbodiimid-Gruppen erfolgt außerhalb der Betriebstemperatur des zur Verfügung stehenden Elementaranalysators

(Abschnitt 7.1), wodurch verfälschte Werte ermittelt werden. Alternativ wird die chemische Zusammensetzung der kristallinen Phasen theoretisch berechnet bzw. aus der einschlägigen Literatur entnommen.^[96, 101]

Tabelle 4–5: Chemische Zusammensetzung der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken und die theoretische chemische Zusammensetzung der kristallinen SiCN-Phasen bei verschiedener Auslagerungstemperatur und Atmosphäre.

Polymer	Atmosphäre Temperatur	Zusammensetzung / Gew.-%				Empirische Formel
		Si	C	N	O	
[MeSi(NCN) _{1,5}] _n	Ar / 1100 °C	49,68	20,45	28,61	1,26	SiC _{0,96} N _{1,16} O _{0,04}
	N ₂ / 1100 °C	42,68	21,60	34,50	1,22	SiC _{1,18} N _{1,62} O _{0,05}
[Si(NCN) ₂] _n	N ₂ / 800 °C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	SiC _{2,00} N _{4,00}
	N ₂ / 1000 °C	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	SiC _{0,50} N _{2,00}
	Ar / 1200 °C	53,06	8,63	33,63	4,68	SiC _{0,38} N _{1,27} O _{0,15}
	N ₂ / 1200 °C	53,73	10,20	31,60	4,47	SiC _{0,44} N _{1,18} O _{0,14}

Trotz der temperaturabhängigen partiellen Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen, weisen die intermediären kristallinen Phasen des Siliciumdicarbodiimids eine außerordentliche thermische Stabilität auf. Die Siliciumcarbodiimid-Gele liefern nach der vollständigen Zersetzung der Carbodiimid-Gruppen röntgenamorphe SiCN-Keramiken. Diese Keramiken zeigen aufgrund der chemischen Struktur der gelartigen Vorläufer stark voneinander abweichende chemische Zusammensetzungen und bieten im Vergleich zu den poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramiken die Möglichkeit zur Herstellung stickstoffreicher sowie kohlenstoffarmer Keramiken im Si/C/N-System.

4.1.2.8 Auslagerungsuntersuchungen – Kristallisationsverhalten

Der Einfluss der Auslagerungsatmosphäre auf die Kristallinität der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken wurde bei 1400°C untersucht. Hierzu wurden die SiCN-Keramiken für 2 h unter Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre isotherm ausgelagert. Unabhängig von der Auslagerungsatmosphäre zeigen die Röntgendiffraktogramme bei ca. $2\theta = 30^\circ$ einen breiten Reflex, was auf die Entstehung von Nanokristalliten in der keramischen Matrix hindeutet. Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4–24 gegenübergestellt.

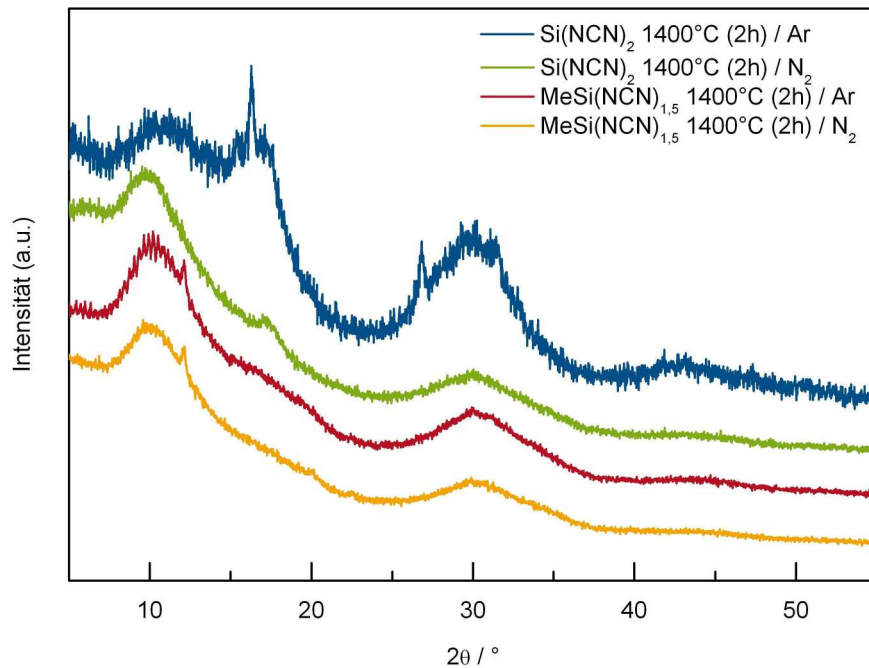


Abbildung 4–24: Röntgendiffraktogramme der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Keramiken nach isothermer Auslagerung für 2 h bei 1400 °C.

Die chemische Zusammensetzung der bei 1400 °C ausgelagerten SiCN-Keramiken wurde nicht explizit untersucht. Anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen (Abschnitt 4.1.2.5) bleiben sie bis 1400 °C thermisch stabil und weisen keinen Massenverlust auf, so dass ihre chemische Zusammensetzung die der SiCN-Keramiken bei 1100 bzw. 1200 °C (Tabelle 4–5) entspricht.

4.1.3 Kommerzielle Polysilazane und Polycarbosilane

4.1.3.1 Charakterisierung – Strukturaufklärung

Die Herstellung keramischer Nanostäbe aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls in Betracht gezogen. Siliciumhaltige präkeramische Vorläufer finden eine breite technische Anwendung bei der Herstellung von Verbundkeramiken, die auf der thermischen Zersetzung infiltrierter Polymere (PIP, *polymer infiltration / pyrolysis*) basiert.^[175] Die Infiltrationsfähigkeit der Siliciumpolymere ermöglicht die Herstellung nanoskaliger Funktionsmaterialien. Studien zur Entwicklung mesoporöser Keramiken^[176, 180] und MEMS^[115, 116] aus präkeramischen Vorläuferverbindungen liegen bereits vor.

Exemplarisch werden drei kommerziell erhältliche sauerstofffreie präkeramische Vorläufer im Si/C/(N)-System untersucht. Als SiCN-Vorläufer wird das Polysilazan HTT 1800 (KiON® Specialty Polymers, USA) verwendet.^[390] Für die Herstellung der SiC-Nanostrukturen werden die Polycarbosilane

SP-Matrix™ Polymer und SMP-75 (Starfire® Systems Inc., USA) eingesetzt.^[391] Beide Polycarbosilane liefern nach der Keramisierung Siliciumcarbid mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. SP-Matrix™ Polymer zersetzt sich zum Siliciumcarbid mit einem stöchiometrischen C/Si-Verhältnis von 1, während das Siliciumcarbid aus SMP-75 einen Kohlenstoffüberschuss aufweist. Alle Polymere liegen im flüssigen Aggregatzustand vor und sind laut Herstellerangaben löslich in gängigen aprotischen Lösungsmitteln.

Die kommerziell erhältlichen siliciumhaltigen Polymere wurden ohne weitere Behandlung hinsichtlich ihrer chemischen Struktur charakterisiert. Mit Hilfe der FTIR- und NMR-Spektroskopie wurden die funktionellen Gruppen der Polymere identifiziert und ihre Verhältnisse zueinander ermittelt. Durch diese Informationen können empirische Strukturformeln der Polymere aufgestellt werden, die Vorhersagen über ihr thermisches Verhalten bis hin zur Keramisierung erlauben.

Polysilazan HTT 1800

Das FTIR-Spektrum des Polysilazans HTT 1800 gibt Hinweise auf vier verschiedene funktionelle Gruppen, die als Substituenten an Siliciumatome gebunden sind. Bei der Wellenzahl 3381 cm^{-1} tritt eine scharfe Absorptionsbande von mittlerer Intensität auf, die der Valenzschwingung der N-H-Bindung eines sekundären Amins zugeordnet wird.^[392] Die intensitätsschwachen C-H-Valenzschwingungen im Wellenzahlbereich zwischen 2900 und 3049 cm^{-1} weisen sowohl auf Methyl- als auch auf Vinylsubstituenten an der Polymerkette hin. Die letzte wichtige funktionelle Gruppe des Polysilazans stellt die Si-H-Bindung dar, die durch ihre Valenzschwingung bei 2116 cm^{-1} identifiziert wird.

Aus der Lage der weiteren Absorptionsbanden des FTIR-Spektrums kann die molekulare Struktur des Polymers deutlich eingegrenzt werden. Bei der Absorptionsbande bei 1252 cm^{-1} handelt es sich um die symmetrische Deformationsschwingung der siliciumgebundenen Methyl-Gruppen. Das Intensitätsverhältnis der $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ - sowie der C_{sp^2} -H-Valenzschwingung bei 1593 bzw. 1404 cm^{-1} steht im Einklang mit dem Intensitätsverhältnis der siliciumgebundenen Vinyl-Gruppen in einfachen Vinylsilanen.^[380] Für die Polymerkette des Polysilazans kann aus der stark intensiven asymmetrischen Valenzschwingung des Si-N-Si-Strukturelements bei 1159 cm^{-1} eine reine Polysilazankette ($[\sim\text{Si-N}\sim]_n$) postuliert werden. Das FTIR-Spektrum des Polysilazans HTT 1800 ist in Abbildung 4–25 gezeigt.

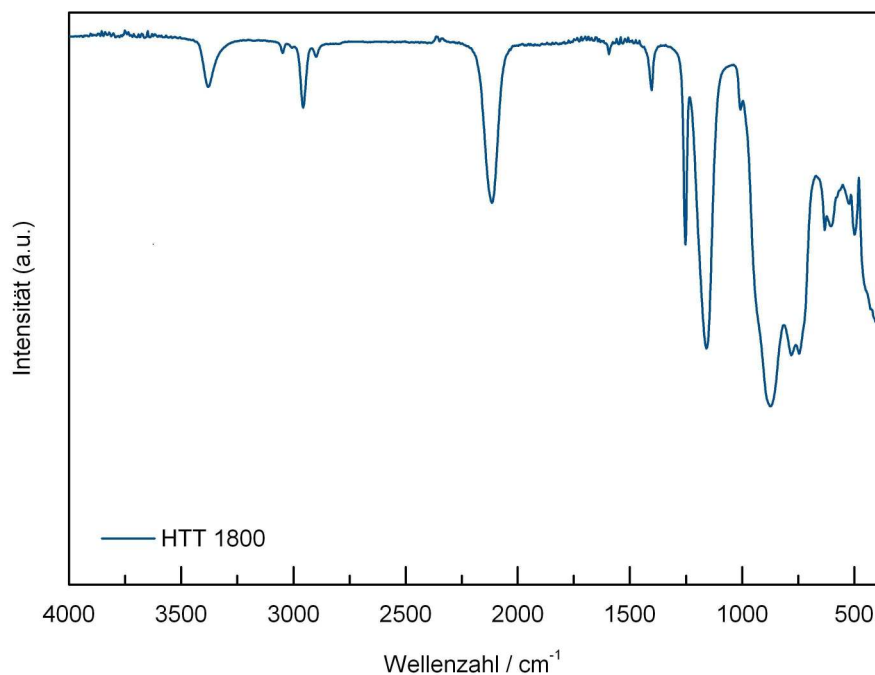


Abbildung 4–25: FTIR-Spektrum des kommerziell erhältlichen Polysilazans HTT 1800.

Einen großen Beitrag zur Strukturaufklärung des Polysilazans HTT 1800 leistet die NMR-Spektroskopie. Obwohl die Signale des ^1H -NMR-Spektrums aufgrund des hohen Polymerisationsgrades sehr breit sind, können sie zu den Resonanzen der Wasserstoffkerne der Methyl- bei $\delta = 0,24$ ppm, der sekundären Amin- bei $\delta = 0,81$ ppm, der Silan- bei $\delta = 4,15 - 4,64$ ppm sowie der Vinyl-Gruppen mit den chemischen Verschiebungen bei $\delta = 5,93$ ppm und $\delta = 6,21$ ppm eindeutig zugeordnet werden. Aus dem H,H-COSY-NMR-Spektrum wird die Kopplung zwischen allen Wasserstoffkernen der Silan- mit den der Methyl-Gruppen ($(\text{CH}_3)\text{HSiN}_2$) nachgewiesen. Aus den relativen integrierten Signalintensitäten wird ein Vinyl-/Silan-Gruppenverhältnis von $0,21 : 0,79$ ermittelt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten die Resonanzen der Methyl-Gruppen im Bereich zwischen $\delta = -1,26 - 4,66$ ppm, die der Vinyl-Gruppen bei $\delta = 132,37$ und $142,11$ ppm auf. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geben keine weiteren Indizien auf organische Substituenten am Stickstoff. Das ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigt ein intensives Signal bei $\delta = -22,68$ ppm mit einer zum tieferen Feld verschobenen Schulter. Das Signal wird dem vinylgebundenen und die Schulter dem hydridgebundenen Silicium zugeordnet.^[111] Die Gesamtbetrachtung der spektroskopischen Befunde liefert für das Polysilazan HTT 1800 folgende chemische Struktur.

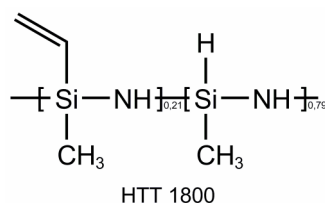


Abbildung 4–26: Chemischer Strukturvorschlag für das Polysilazan HTT 1800.

Polycarbosilane SP-Matrix™ Polymer und SMP-75

Die eingesetzten Polycarbosilane, SP-Matrix™ Polymer und SMP-75, besitzen den gleichen molekularen Strukturaufbau. Dies belegen FTIR-Spektren, die für beide Polymere Absorptionsbanden mit identischen Absorptionsmaxima bei den entsprechenden Wellenzahlen aufweisen. Im Gegensatz zum Polysilazan HTT 1800 enthalten sowohl SP-Matrix™ Polymer als auch SMP-75 siliciumgebundene Allyl-Gruppen entlang der Polymerkette. Diese lassen sich durch die charakteristischen Valenzschwingungen ihrer C_{sp^2} -H-Bindungen nachweisen. Sie liegen bei 3076 und 3057 cm^{-1} und treten im Vergleich zu der Absorptionsbande der Vinyl-Gruppe bei höheren Wellenzahlen auf. Charakteristisch für Allyl-Gruppen ist auch das Absorptionsmuster der Valenzschwingungen der $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ - und Allyl-Si-Bindungen, die bei 1630 bzw. 1155 cm^{-1} sowie das der Deformationsschwingungen der C-H- und C_{sp^2} -H-Bindungen, die bei 1418 bzw. 1298 cm^{-1} absorbieren.^[393] Die zweite wichtige funktionelle Gruppe der Polycarbosilane stellt die Silan-Gruppe dar. Ihre Valenzschwingung tritt für beide Polymere bei 2116 cm^{-1} auf und besitzt die höchste Intensität im FTIR-Spektrum.

Die Struktur der Polymerketten besteht ausschließlich aus Carbosilan-Gruppen ($\text{Si-CH}_2\text{-Si}$), die durch ihre charakteristischen Torsionsschwingungen bei 1356 und 1038 cm^{-1} gekennzeichnet sind. Des Weiteren weisen beide Polycarbosilane eine sehr schwache Absorptionsbande bei 1252 cm^{-1} auf, die der symmetrischen Deformationsschwingung der siliciumgebundenen Methyl-Gruppe (Si-CH_3) zugeordnet wird. Die genaue Position dieser Methyl-Gruppen an der Polymerkette lässt sich aus dem FTIR-Spektrum nicht ermitteln.

Aus dem direkten Vergleich der beiden FTIR-Spektren der Polycarbosilane (Abbildung 4–27) ergibt sich ein unterschiedliches Intensitätsverhältnis zwischen den Absorptionsbanden der Allylsilyl-Gruppen bezogen auf die Intensität der Absorptionsbande der Carbosilan-Gruppe bei 1356 cm^{-1} . Daraus kann qualitativ eine höhere Konzentration an Allyl-Gruppen im Polycarbosilan SMP-75 abgeleitet werden, die zum Kohlenstoffüberschuss in der Keramik führt. Aufgrund der starken Absorptionsintensität der Silan-Gruppe kann aus den FTIR-Spektren allein keine Aussage über das Allylsilyl/Silan-Gruppenverhältnis getroffen werden.

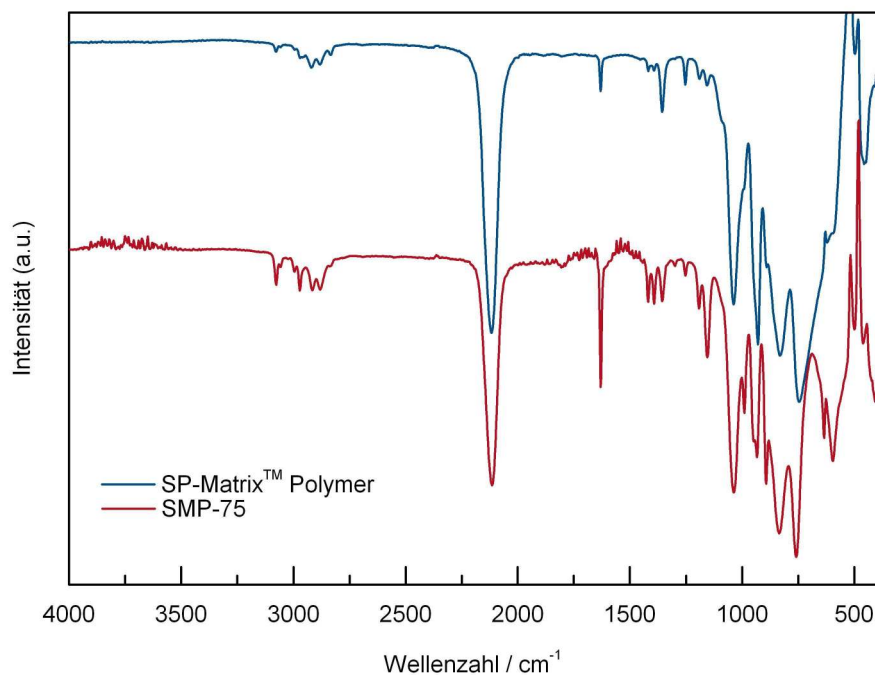


Abbildung 4–27: FTIR-Spektren der kommerziell erhältlichen Polycarbosilane SP-Matrix™ Polymer und SMP-75.

Die NMR-Spektren der beiden Polycarbosilane zeigen Signale mit identischen Schwerpunkten, woraus auf einen gleichen molekularen Strukturaufbau geschlossen werden kann. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint bei $\delta = -0,15$ ppm ein breites und intensives Signal. Aus dem H,C-COSY-NMR-Spektrum und dem ^1H -Breitband-entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum (^{13}C -DEPT) wird für diese Wasserstoffkerne ausschließlich die Kopplung mit Methylen-Kohlenstoffkernen (CH_2) der Polycarbosilan-Kette ($[\sim\text{Si}-\text{CH}_2\sim]_n$) bei $\delta = -10,66$ ppm identifiziert. Die Wasserstoffkerne der Allyl-Gruppen treten bei den charakteristischen chemischen Verschiebungen von $\delta = 1,60$, $4,94$ sowie $5,76$ ppm in Resonanz. Entsprechend treten die Kohlenstoffkerne bei den chemischen Verschiebungen von $\delta = 23,12$, $114,83$ sowie $134,79$ ppm des ^{13}C -NMR-Spektrums in Resonanz. Die Wasserstoffkerne der Silan-Gruppen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum ihre Resonanz bei $\delta = 4,13$ ppm. Im H,H-COSY-NMR-Spektrum wird im Gegensatz zum Polysilazan HTT 1800, keine Kopplung zwischen den Wasserstoffkernen der Silan-Gruppen mit den der Allyl-Gruppen detektiert. Daher ist für die Siliciumatome eine Substitution entweder mit zwei Allyl- oder mit zwei Hydrid-Gruppen sehr wahrscheinlich. Das Allyl-/Silan-Gruppenverhältnis beträgt für das SP-Matrix™ Polymer $0,06 : 0,94$ und für das SMP-75 $0,33 : 0,66$. Aus den spektroskopischen Daten ergeben sich für die beiden Polycarbosilane folgende empirischen Strukturen.

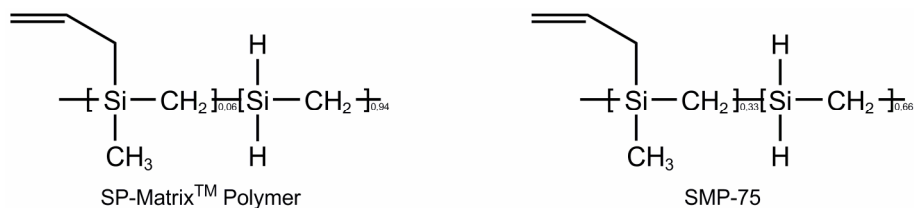


Abbildung 4–28: Chemischer Strukturvorschlag für die Polycarbosilane SP-Matrix™ Polymer und SMP-75.

Der Unterschied zwischen den untersuchten Polycarbosilanen liegt im Verhältnis der Ketteneinheiten zueinander. Der exakte Aufbau der Polymerkette kann nicht allein aus den spektroskopischen Untersuchungen ermittelt werden. Dennoch deuten die empirischen Strukturformeln auf das Vorliegen von Blockcopolymeren bzw. Polymer-Blends hin, die für eine effektive Vernetzung und hohe keramische Ausbeute optimiert sind.

4.1.3.2 Hydrolysebeständigkeit

Die Hydrolyseuntersuchungen wurden auf die kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere (HTT 1800, SP-Matrix™ Polymer und SMP-75) ausgeweitet, um ihre Beständigkeit gegenüber der Luftfeuchtigkeit mit der der Polysilylcarbodiimide (Abschnitt 4.1.1.3 und 4.1.2.4) vergleichen zu können. Für die Ermittlung der hydrolyseempfindlichen funktionellen Gruppen wurden, wie im Abschnitt 4.1.1.3 beschrieben, dünne Polymer-Filme der Luft ausgesetzt und FTIR-spektroskopisch untersucht.

Im Gegensatz zu den Siliciumcarbodiimiden zeigen die kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere eine geringe Hydrolyseaffinität, die sich auf die Hydrolyse der Silan-Gruppe beschränkt. Die dabei entstehenden Silanol-Gruppen kondensieren umgehend zu den Siloxan-Strukturelementen (Si-O-Si), deren Absorptionsbande bei der Wellenzahl 1060 cm^{-1} der FTIR-Spektren erscheint. Aufgrund ihrer schwachen Intensität sowie der fehlenden Absorptionsbanden der freien Silanol-Gruppen nach einer 30 minütigen Luftexposition kann von einer geringeren Hydrolysegeschwindigkeit dieser Polymere ausgegangen werden, die im Vergleich zu den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abbildung 4–1), auf ihre höhere Viskosität zurückzuführen ist. Dadurch wird die Diffusion des aufgenommenen Wassers ins Innere des Flüssigkeitsfilms erschwert. Das Hydrolyseverhalten der kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere wird exemplarisch anhand der FTIR-Spektren des Polysilazans HTT 1800 in Abbildung 4–29 gezeigt.

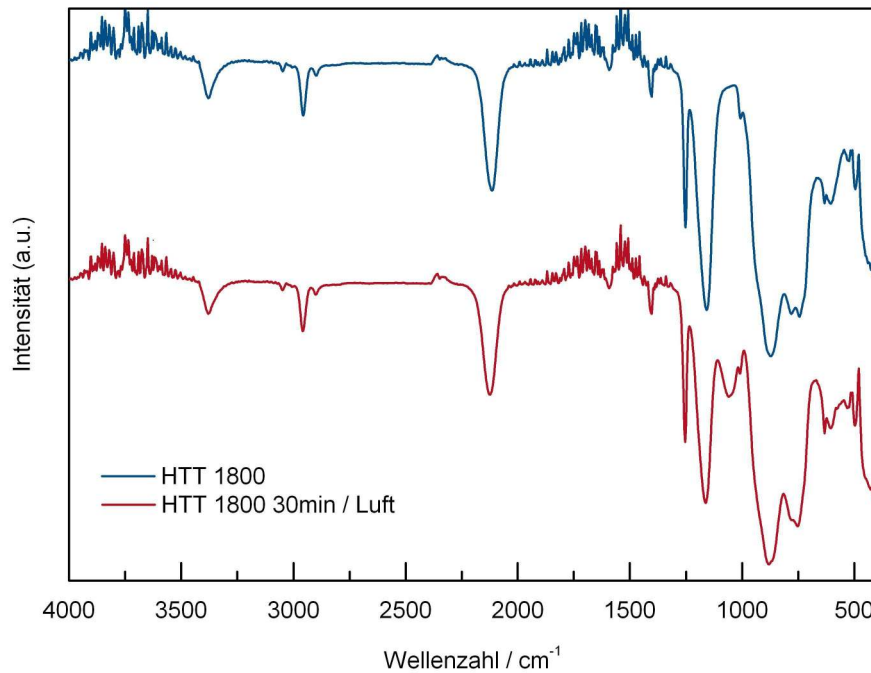


Abbildung 4–29: FTIR-Spektren des Polysilazans HTT 1800 vor und nach der Hydrolyseuntersuchung.

4.1.3.3 Thermisch induzierte Zersetzung – Keramisierung

Die kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere wurden bezüglich ihrer thermisch induzierten Zersetzung mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse mit gekoppelter *in situ* Massenspektrometrie (STA-MS) untersucht. Die Ergebnisse sind von großer Bedeutung für die Optimierung der Temperaturprogramme, die eine kontrollierte Vernetzung und Keramisierung der jeweiligen Polymere in der Porenstruktur der Template ermöglichen. Der Einfluss des Temperaturprogramms auf die Morphologie der keramischen Nanostrukturen wurde bereits während der Voruntersuchungen dieser Arbeit (Abschnitt 4.2.2) festgestellt.^[270]

Die TG-Kurven der kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere (HTT 1800, SP-MatrixTM Polymer und SMP-75) zeigen einen erhöhten Massenverlust bereits ab Raumtemperatur. Dieses Verhalten ist typisch für kommerziell erhältliche Siliciumpolymere, die im flüssigen Aggregatzustand angeboten werden. Sie neigen zur Freisetzung niedermolekularer Silane und Oligomere mit einer zum Polymer ähnlichen chemischen Struktur.^[111] Erst nach ihrer Verfestigung durch Vernetzung lässt der Massenverlust nach.

Im Gegensatz zu den Poly(diorganosilylcarbodiimiden), bei denen die einzelnen Zersetzungsstufen getrennt voneinander bei unterschiedlichen Temperaturen stattfinden (Abschnitt 4.1.1.4), verlaufen die verschiedenen Zersetzungsreaktionen bei der Hauptkeramisierung der betrachteten Siliciumpolymere in

einem schmalen Temperaturbereich. Dieses Verhalten wird durch die *in situ* Massenspektrometrie belegt. Aus dem Intensitätsverlauf sowie den Intensitätsverhältnissen der m/z -Signale der gasförmigen Zersetzungsprodukte in den zeitaufgelösten Massenspektren können die Zersetzungsreaktionen identifiziert und ihr Beitrag zum Massenverlust ermittelt werden. Nach der Hauptkeramisierung bleibt die Masse der keramischen Materialien konstant.

Polysilazan HTT 1800

Der Verlauf der TG-Kurve des Polysilazans HTT 1800 zeigt drei Zersetzungsstufen, von denen die erste bereits ab 80 °C einsetzt und zu einem erhöhten Massenverlust von 11,3 Gew.-% beiträgt. Die Geschwindigkeit der Massenänderung nimmt mit steigender Temperatur zu und erreicht ihren höchsten Wert bei 230 °C. Der Massenverlust verlangsamt sich bei 265 °C, wobei sich die Polyvinylsilazane durch die für sie typische Vinylpolymerisation bzw. Hydrosilylierung vernetzen.^[111]

Der Massenverlust wird durch Entweichen leichter Oligomere verursacht, deren Masse offensichtlich außerhalb des Messbereichs ($m/z = 1 - 200$) des Massenspektrometers liegt.

Die Vernetzung des HTT 1800 durch Transaminierung beginnt bei 267 °C und wird durch die Entwicklung vom Ammoniak ($m/z = 17$) nachgewiesen. Ein exothermer Prozess lässt sich am DTA-Verlauf bei 300 °C erkennen und löst die zweite Zersetzungsstufe aus, die sich bis zum Beginn der Hauptkeramisierung bei 525 °C erstreckt. Der Massenverlust beträgt 9,9 Gew.-%.

Obwohl die Transaminierung während der gesamten Zersetzungsstufe stattfindet, erreicht die Ammoniak-Entwicklung bei 331 °C ihre höchste Intensität und klingt danach schnell ab. Anschließend führt der erste Schritt der Transaminierung (2–50) zur Fragmentierung von flüchtigen Oligomeren aus dem vernetzten Polymer.^[159] Diese entweichen aus dem Material und verursachen den größten Teil des verzeichneten Massenverlustes. Aufgrund ihrer hohen Molekülmasse werden diese vom Massenspektrometer nicht erfasst, so dass hier keine Aussage bezüglich der Molekülstruktur getroffen werden kann.

Kurz bevor die zweite Zersetzungsstufe abgeschlossen wird, beginnt die Abspaltung des Methans ($m/z = 16$). Eine intensive Methan-Entwicklung setzt bei 525 °C ein und spiegelt den Verlauf des Massenverlustes bei der TG-Kurve während der gesamten Hauptkeramisierung wieder. Im Temperaturbereich zwischen 515 und 594 °C werden geringe Mengen an Ethylen ($m/z = 28$) freigesetzt. Dabei handelt es sich um das Zersetzungsprodukt der polymerisierten Vinyl-Gruppen. Die Hauptkeramisierung wird bei 840 °C abgeschlossen, wobei der Massenverlust 10,8 Gew.-% beträgt.

Im Gegensatz zu den behandelten Siliciumcarbodiimid-Verbindungen erreicht das Polysilazan HTT 1800 nach der Hauptkeramisierung einen thermisch stabilen Zustand. Allein aus dem Verlauf der TG- sowie

der DTA-Kurve können keine weiteren Veränderungen im keramischen Material festgestellt werden. Von entscheidender Bedeutung ist die konstante chemische Zusammensetzung, welche die polysilazan-abgeleitete SiCN-Keramik im gesamten Temperaturbereich zwischen der Hauptkeramisierung und 1400 °C aufweist. Elementarer Stickstoff wird nicht freigesetzt. Die keramische Ausbeute bei 1400 °C beträgt 66,0%. In Abbildung 4–30 sind die Ergebnisse der simultanen Thermoanalyse sowie der *in situ* Massenspektrometrie gegenübergestellt.

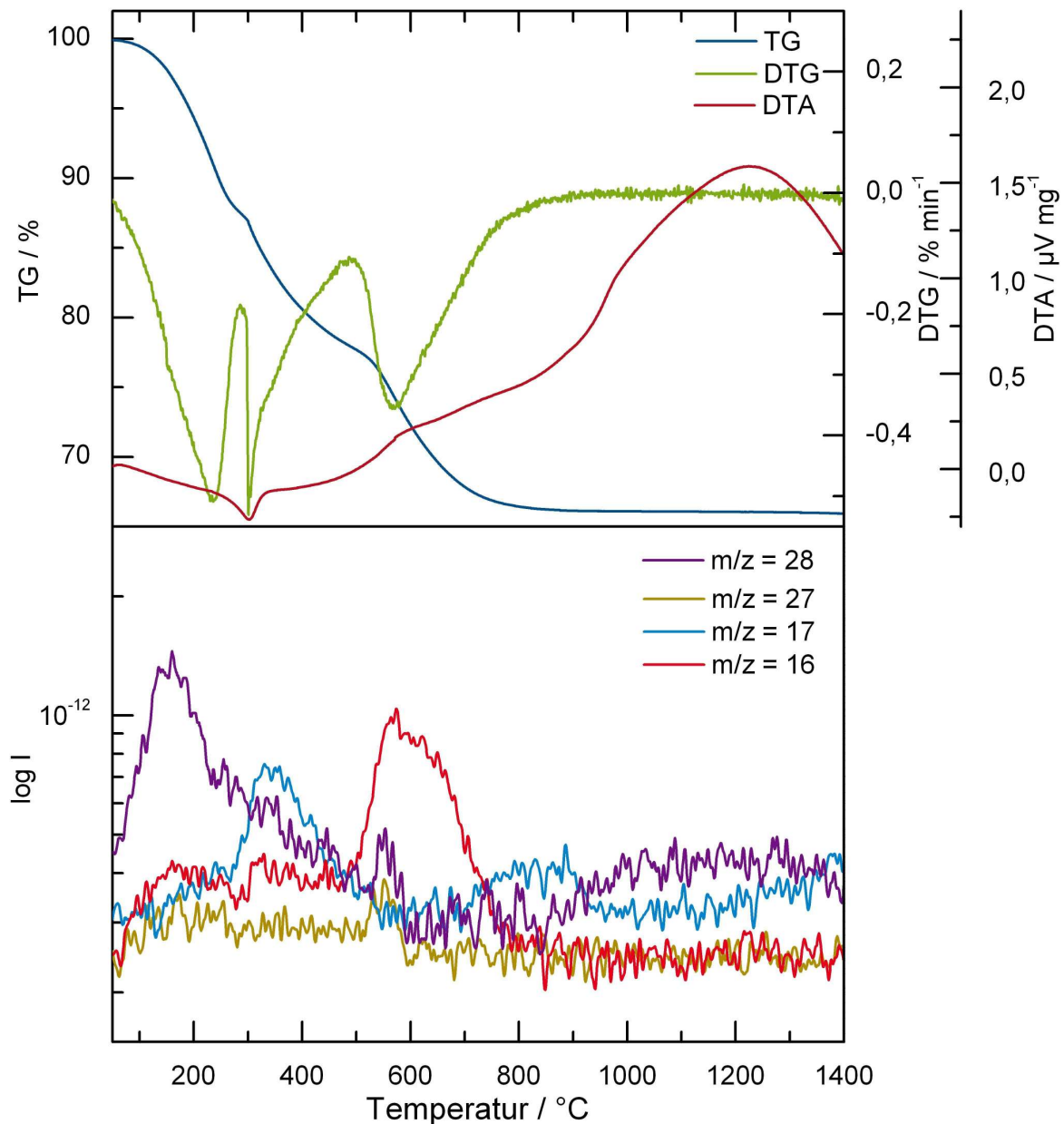


Abbildung 4–30: Simultane Thermoanalyse an Polysilazan HTT 1800 mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Polycarbosilan SP-Matrix™ Polymer

Ähnlich wie das Polysilazan HTT 1800 zeigt das Polycarbosilan SP-Matrix™ Polymer im Temperaturbereich von 100 bis 200 °C einen Massenverlust, der auf das Entweichen flüchtiger Oligomere zurückzuführen ist. Nach der Vernetzung des Polymers erfolgt der Massenverlust mit einer niedrigeren Geschwindigkeit. Die Hauptkeramisierung besteht aus einer Zersetzungsstufe, die in einem schmalen Temperaturbereich stattfindet und anschließend langsam abklingt. Ab ca. 700 °C geht die SiC-Keramik in einem thermisch stabilen Zustand über.

Das Entweichen der Oligomere findet bei 173 °C mit der höchsten Geschwindigkeit statt und trägt zu einem Massenverlust von insgesamt 5,2 Gew.-% bei. Trotz des signifikanten Massenverlustes werden im Massenspektrum nur geringe Mengen einer Verbindung mit dem Molekül-Ionenpeak $m/z = 144$ bzw. 145 nachgewiesen. Die Hauptfragmentierung dieser Verbindung ($m/z = 144$) erzeugt Fragment-Ionen mit den Massenzahlen $m/z = 131, 85, 70$ sowie 69 und deutet auf das Carbosilan mit der Molekülstruktur $((\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5))_n$, $M = 144 \text{ g mol}^{-1}$ hin, welches die charakteristischen Strukturmerkmale des Polycarbosilans SP-Matrix™ Polymer aufweist.

Die Vernetzung des Polycarbosilans findet bei 212 °C statt und wird in der DTA-Kurve durch ein exothermes Signal angezeigt. Die Verfestigung des Polymers hat die Verlangsamung des Massenverlustes zur Folge, welcher bis zum Eintritt der Hauptkeramisierung bei 380 °C 5,2 Gew.-% beträgt.

In diesem Temperaturbereich werden die Vernetzungsreaktionen fortgesetzt, die in Folge von Umlagerungsreaktionen an den Enden der Polymerketten, niedermolekulare Silane freisetzen. Mit Hilfe der *in situ* Massenspektrometrie werden die Verbindungen Monosilan ($m/z = 30$, Basispeak), Methylsilan ($m/z = 44$, Basispeak) sowie geringe Mengen an Dimethylsilan ($m/z = 59$, Basispeak) nachgewiesen, die aufgrund der relativen Intensitäten ihrer Basispeaks eindeutig identifiziert werden können.

Die Hauptkeramisierung besteht aus einer Zersetzungsstufe. Der höchste Massenverlust wird bei 422 °C verzeichnet und beträgt 11,6 Gew.-%. Das Hauptprodukt stellt dabei Methan ($m/z = 16$) dar, welches in drei temperaturversetzten Zersetzungsreaktionen abgespalten und bis 740 °C nachgewiesen wird. Ethan ($m/z = 28$, Basispeak) tritt zu Beginn der Hauptkeramisierung in geringer Konzentration auf. Ab 740 °C bleibt die Masse der SiC-Keramik konstant. Die keramische Ausbeute des Polycarbosilans SP-Matrix™ Polymer beträgt bei 1400 °C 78,9%. Die charakteristischen Kurven der thermogravimetrischen Analyse sowie der Intensitätsverlauf der Fragment-Ionen der *in situ* detektierten Zersetzungsprodukte sind in Abbildung 4–31 dargestellt.

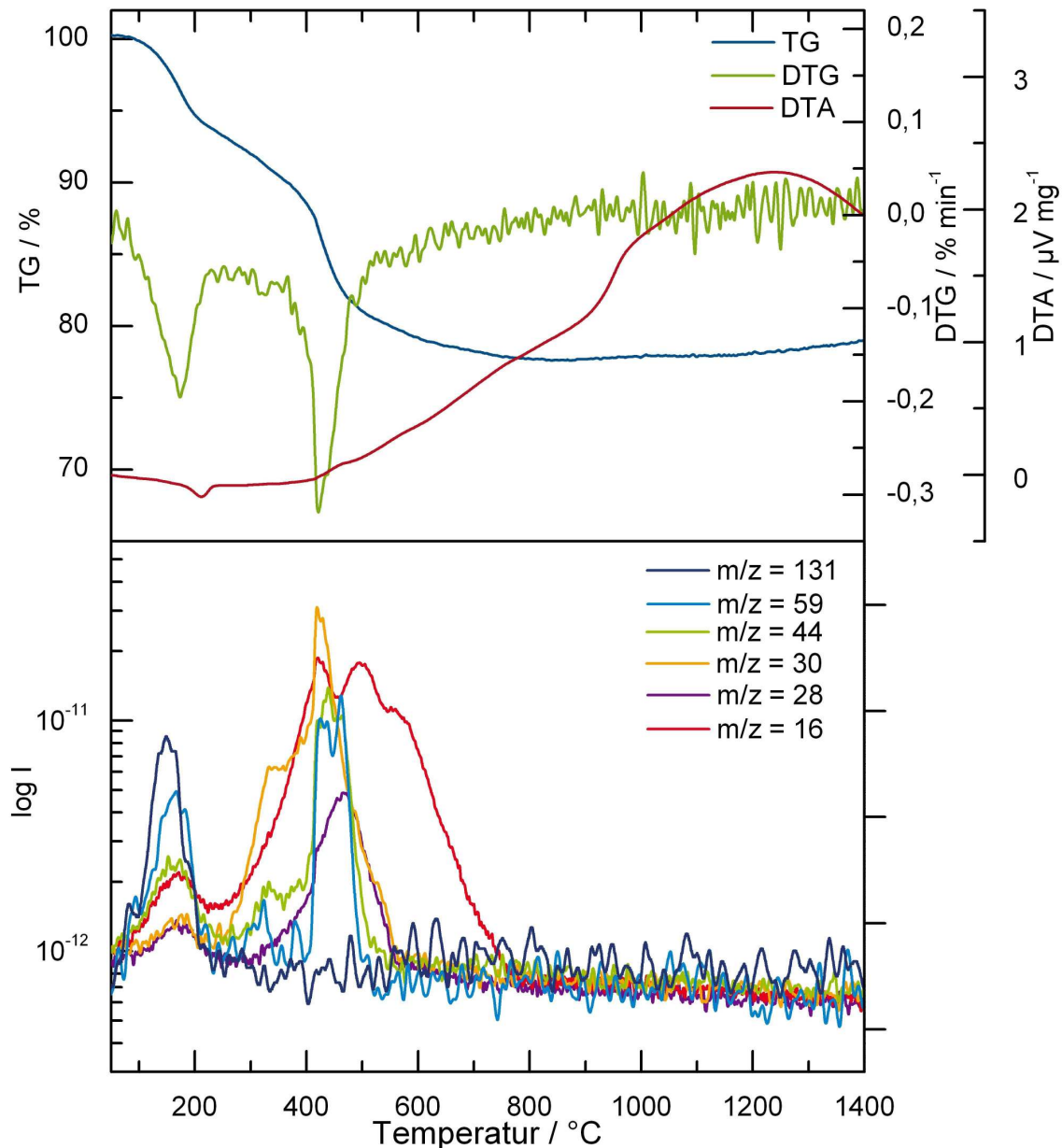


Abbildung 4–31: Simultane Thermoanalyse an Polycarbosilan SP-Matrix™ Polymer mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Polycarbosilan SMP-75

Das Keramisierungsverhalten des Polycarbosilans SMP-75 wird durch den hohen Gehalt an Allyl-Gruppen bestimmt. Im Gegensatz zum Polycarbosilan SP-Matrix™ Polymer wird während der Hauptkeramisierung ein erhöhter Massenverlust verzeichnet, der auf die Abspaltung kohlenstoffhaltiger funktioneller Gruppen zurückzuführen ist.

Bereits ab 50 °C setzt das Polycarbosilan SMP-75 leichtflüchtige Oligomere frei. Im Gegensatz zum SP-Matrix™ Polymer bleibt die Masse des SMP-75 nach seiner Vernetzung bis zum Eintritt der

Hauptkeramisierung konstant. Die Hauptkeramisierung verläuft in zwei Zersetzungsstufen, die sich im mittleren Temperaturbereich stark überlappen und bei 750 °C abgeschlossen werden. Im anschließenden Temperaturbereich zwischen 1000 und 1200 °C ist ein weiterer leichter Massenverlust zu verzeichnen, der schließlich zum keramischen Endprodukt führt.

Bis zur Verfestigung des SMP-75 bei 235 °C nimmt die Geschwindigkeit des Massenverlustes durch Entweichen der Oligomere kontinuierlich zu. Die Massenänderung in diesem Stadium beträgt 6,9 Gew.-%. Die Vernetzungsreaktionen weisen ein exothermes DTA-Signal auf und werden bei ca. 300 °C abgeschlossen. Eine Identifizierung der freigesetzten Oligomere ist aufgrund der einzigen detektierten Fragment-Ionen mit den Massen $m/z = 85$ bzw. 71 nicht möglich.

Die Hauptkeramisierung setzt bei 390 °C ein. Die Reaktionen der ersten Zersetzungsstufe verlaufen bei 510 °C mit der höchsten Geschwindigkeit und führen zu einem Massenverlust von 11,1 Gew.-%. Die Massenänderung in der zweiten Zersetzungsstufe erreicht bei 650 °C ihre höchste Geschwindigkeit und ist bei 750 °C nach einem Massenverlust von 7,0 Gew.-% abgeschlossen.

Als Hauptzersetzungsprodukt des Polycarbosilans SMP-75 wird Methan ($m/z = 16$) freigesetzt. Die Abspaltung des Methans wird im Massenspektrum ab ca. 360 °C in geringen Mengen nachgewiesen, wobei das Konzentrationsprofil zwei Maxima aufweist und somit den Verlauf der TG-Kurve widerspiegelt. Im Gegensatz zum SP-MatrixTM Polymer besitzt SMP-75 einen wesentlich höheren Anteil an Allyl-Gruppen, die besonders die erste Zersetzungsstufe der Hauptkeramisierung beeinflussen. Die Hydrosilylierung durch Addition des Siliciumatoms an der γ -Position der Allyl-Gruppe führt zur Bildung lokaler Netzwerke, bei denen die Siliciumatome über Propylen-Brücken miteinander verknüpft sind. Unter dem Einfluss der Temperaturerhöhung setzen diese Ethan ($m/z = 28$, Basispeak) frei, welches das zweite wichtigste Zersetzungsprodukt darstellt. Weiterhin wird Propen ($m/z = 41$, Basispeak) in niedriger Konzentration nachgewiesen.

Bereits im Verlauf der zweiten Zersetzungsstufe beginnt die Abspaltung von molekularem Wasserstoff ($m/z = 2$), die zum vollständigen Abbau der organischen Resten sowie zur Ausscheidung des freien Kohlenstoffs führt. Bei 708 °C erreicht die Wasserstoffabspaltung ihre höchste Intensität und klingt bis ca. 900 °C langsam ab. Geringe Mengen an Wasserstoff werden zwischen 1000 und 1200 °C freigesetzt und verursachen einen Massenverlust von 0,5 Gew.-%. Die keramische Ausbeute des Polycarbosilans SMP-75 bei 1400 °C beträgt 73,3%. In Abbildung 4–32 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse sowie die aufgezeichneten Intensitätsverläufe der repräsentativen Fragment-Ionen der Zersetzungsprodukte dargestellt.

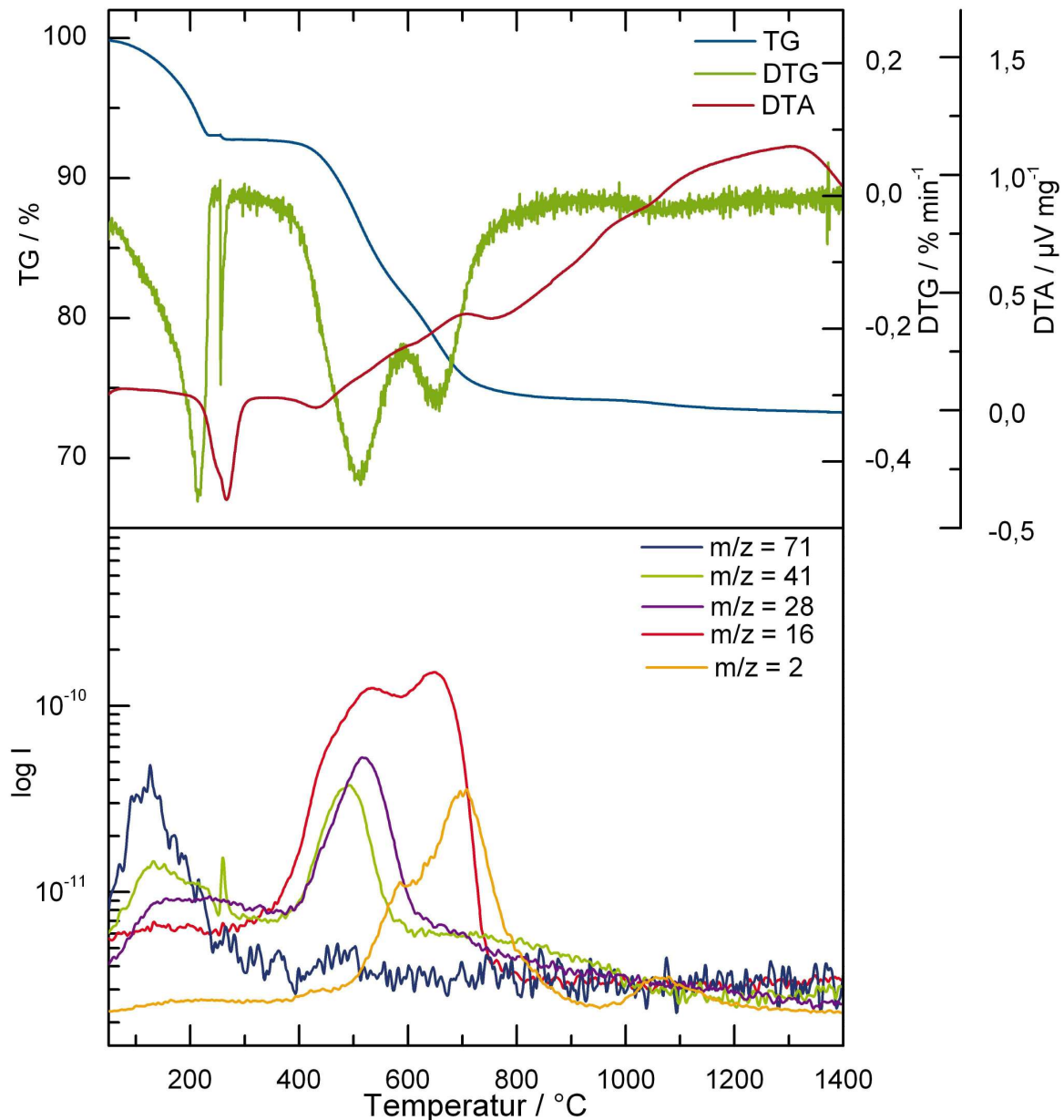


Abbildung 4–32: Simultane Thermoanalyse an Polycarbosilan SMP-75 mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Die thermisch induzierte Keramisierung der Organosiliciumpolymere wird durch das Vernetzungsverhalten sowie den Grad ihrer Funktionalisierung gesteuert.^[157, 158, 159] Der genaue Verlauf der Umsetzung vom Polymer zur Keramik wird im Wesentlichen durch die Konzentration der vernetzungsfähigen Gruppen und die thermische Stabilität ihrer Vernetzungsprodukte bestimmt. Dieses Verhalten lässt sich durch die thermogravimetrischen Untersuchungen am Polycarbosilan SMP-75 belegen. Obwohl die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Polycarbosilane gleiche funktionelle Gruppen in unterschiedlichem Verhältnis (Abbildung 4–28) besitzen, zeigen sie in der Thermogravimetrie signifikante Unterschiede im Zersetzungsverhalten.

4.1.3.4 Charakterisierung der Keramiken

Die isotherme Auslagerung der keramisierten kommerziellen Siliciumpolymere (HTT 1800, SP-Matrix™ Polymer und SMP-75) für 2 h bei 1100 °C führt zu SiC(N)-Keramiken, deren Eigenschaften sich erheblich von denen der siliciumcarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken unterscheiden. Die Untersuchungen bezüglich ihrer Kristallinität sowie ihrer chemischen Zusammensetzung verdeutlichen den starken Einfluss der N/Si- bzw. C/Si-Verhältnisse auf die thermisch induzierten Umwandlungen in der keramischen Matrix.

Die polymerabgeleitete Keramik des Polysilazans HTT 1800 weist als einzige eine röntgenamorphe Struktur auf. Die binären, polycarbosilan-abgeleiteten SiC-Keramiken zeigen bereits ab 1100 °C ein ausgeprägtes Kornwachstum der SiC-Cluster zu Nanokristalliten, welches besonders durch die einheitliche Koordination des Siliciums mit Kohlenstoffatomen begünstigt wird. Die Lage der Reflexe bei $2\theta = 16,2;$ $26,8^\circ$ sowie $31,1^\circ$ und ihre relativen Intensitätsverhältnisse deuten auf die Ausscheidung der β -SiC-Modifikation hin (Abbildung 4–33).

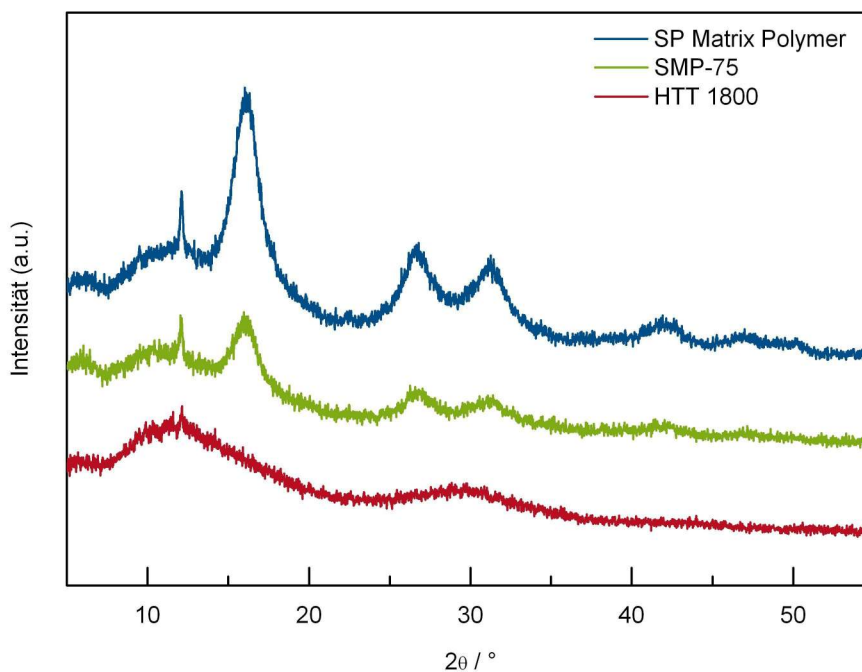


Abbildung 4–33: Röntgendiffraktogramme der kommerziell erhältlichen polymerabgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung für 2 h bei 1100 °C unter Argonatmosphäre.

Die chemische Zusammensetzung der SiC(N)-Keramiken nach der isothermen Auslagerung für 2 h bei 1100 °C ist in Tabelle 4–6 zusammengestellt. Die SiCN-Keramik des Polysilazans HTT 1800 besitzt im Gegensatz zu den betrachteten siliciumcarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken N/Si- bzw. C/Si-

Verhältnisse, die kleiner als 1 sind. Neben der siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramik (Abschnitt 2.2.3.9) stellt im Rahmen der vorliegenden Arbeit die HTT 1800-abgeleitete SiCN-Keramik einen weiteren Kandidat für die Herstellung von Si₃N₄/SiC-Verbundkeramiken dar, allerdings mit einem SiC-Überschuss. Die polycarbosilan-abgeleiteten SiC-Keramiken unterscheiden sich in ihrem Kohlenstoffgehalt deutlich voneinander. Während das Polycarbosilan SP-MatrixTM Polymer nach der Keramisierung eine stöchiometrische Zusammensetzung analog zum Siliciumcarbid besitzt, weist die Keramik des Polycarbosilans SMP-75 einen Kohlenstoffüberschuss auf und stellt bereits nach seiner Keramisierung eine SiC/C-Verbundkeramik dar.

Tabelle 4-6: Chemische Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiC(N)-Keramiken aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren nach isothermer Auslagerung für 2 h bei 1100 °C unter Argonatmosphäre.

Polymer	Atmosphäre	Zusammensetzung / Gew.-%				Empirische Formel
		Si	C	N	O	
HTT 1800	Ar	56,15	19,75	21,64	2,46	SiC _{0,82} N _{0,77} O _{0,08}
SP-Matrix TM	Ar	61,17	33,25		5,58	SiC _{1,27} O _{0,16}
SMP-75	Ar	51,25	45,30		3,45	SiC _{2,07} O _{0,12}

4.1.3.5 Auslagerungsuntersuchungen – Kristallisationsverhalten

Die polymerabgeleiteten SiC(N)-Keramiken, die aus den kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren (HTT 1800, SP-MatrixTM Polymer und SMP-75) hergestellt wurden, zeigen nach ihrer thermischen Auslagerung oberhalb 1100 °C weitere gravierende Unterschiede im Vergleich zu den siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken (Abschnitt 4.1.2.8). Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung neigen die polycarbosilan-abgeleiteten SiC-Keramiken zur Kristallisation und verdeutlichen somit den großen Einfluss der Siliciumkoordination auf die thermische Stabilität des röntgenamorphen Zustands.

Die isotherme Auslagerung bei 1300 °C für 2 h wirkt sich besonders auf die Kristallinität der polycarbosilan-abgeleiteten SiC-Keramiken aus. Die Reflexe beider SiC-Keramiken zeigen in den Röntgendiffraktogrammen höhere relative Intensitäten sowie eine Abnahme der Halbwertsbreiten (Abbildung 4-34). Dadurch ist ein Kornwachstum im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1300 °C nachgewiesen. Der Einfluss der Auslagerungsdauer auf die Kristallinität wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die polysilazan-abgeleitete SiCN-Keramik behält bis 1300 °C ihren röntgenamorphen Zustand bei.

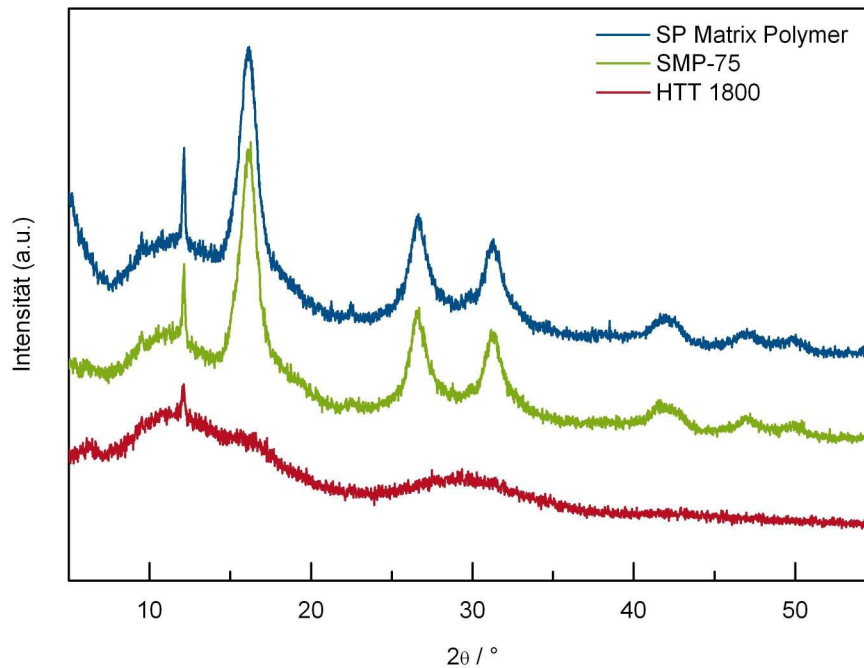


Abbildung 4–34: Röntgendiffraktogramme der kommerziell erhältlichen polymerabgeleiteten Keramiken nach isothermer Auslagerung für 2 h bei 1300 °C unter Argonatmosphäre.

Durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 1400 °C setzt schließlich die Kristallisation der polysilazan-abgeleiteten SiCN-Keramik ein und führt zur Ausscheidung der binären kristallinen Si_3N_4 - sowie SiC-Phase. Ein ähnliches Kristallisationsverhalten wird bei den siliciumcarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Keramiken nicht festgestellt. Die niedrigen N/Si- bzw. C/Si-Verhältnisse in der polysilazan-abgeleiteten SiCN-Keramik führen offensichtlich zu kohlenstoffreichen Siliciumkoordinationen ($\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$, $x = 1 - 3$) sowie zu größeren SiCN-Clustern, die aufgrund der geringen Menge an freiem Kohlenstoff in der keramischen Matrix nicht räumlich voneinander isoliert sind. Dieser strukturelle Aufbau erlaubt bereits unterhalb von 1400 °C eine Umlagerung der $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ - zu SiC_4 - und SiN_4 -Koordination, die zum Wachstum der binären Nanokristallite führen.^[187]

Die Kristallisation wird durch die thermische Auslagerung der SiC(N)-Keramiken bei 1600 °C abgeschlossen. Die betrachteten SiC(N)-Keramiken wandeln sich unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der polymeren Vorläufer zum kristallinen β -SiC um und weisen in ihren Röntgendiffraktogrammen keine weiteren kristallinen Phasen auf (Abbildung 4–35). Das Röntgendiffraktogramm der polysilazan-abgeleiteten β -SiC-Keramik weist bei $2\theta = 15,2^\circ$ einen zusätzlichen Reflex auf, der durch Stapelfehler (SF, *stacking faults*) senkrecht zur kristallographischen [111]-Richtung verursacht wird.^[225, 394]

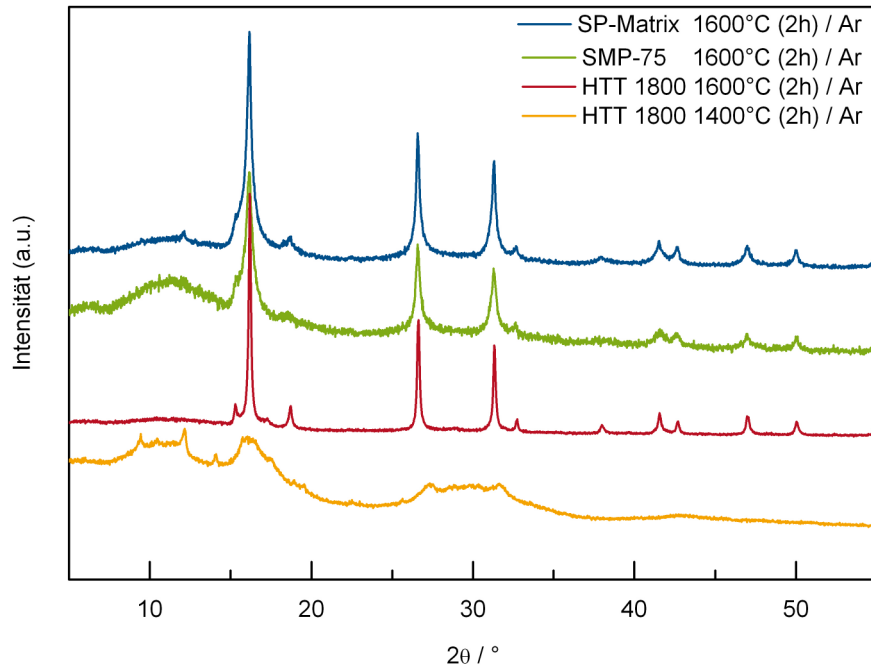


Abbildung 4–35: Röntgendiffraktogramme der kommerziell erhältlichen polymerabgeleiteten Keramiken nach der Kristallisation bei 1400 und 1600 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung nach dem Abschluss der Kristallisation liefert weitere wichtige Informationen über den Aufbau der Keramiken (Tabelle 4–7). Bei den polycarbosilan-abgeleiteten SiC-Keramiken handelt es sich um eine beinahe reine β -SiC-Keramik sowie um eine kohlenstoffreiche β -SiC/C-Verbundkeramik. Trotz des eindeutigen Röntgendiffraktogramms der polysilazan-abgeleiteten β -SiC-Keramik wird mit Hilfe der Elementaranalyse eine geringe Konzentration an Stickstoff nachgewiesen, die auf das Vorliegen einer β -SiC-Keramik mit einer Stickstoffverunreinigung in Form von Si_3N_4 hindeutet. Der berechnete Si_3N_4 -Gehalt von 4,7 Gew.-% liegt unter der Nachweisgrenze der Röntgenbeugung und kann nicht anhand seiner Reflexe nachgewiesen werden.

Tabelle 4–7: Chemische Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiC(N)-Keramiken aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren nach isothermer Auslagerung bei 1300 und 1600 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Polymer	Temperatur °C	Zusammensetzung / Gew.-%				Empirische Formel
		Si	C	N	O	
HTT 1800	1300	56,37	19,91	21,90	1,82	SiC _{0,83} N _{0,78} O _{0,05}
	1600	69,53	28,07	1,87	0,53	SiC _{0,94} N _{0,05} O _{0,01}
SP-Matrix™	1300	60,98	33,04		5,98	SiC _{1,26} O _{0,17}
	1600	62,28	33,77		3,95	SiC _{1,27} O _{0,11}
SMP-75	1300	49,91	44,53		5,56	SiC _{2,08} O _{0,19}
	1600	50,58	45,85		3,57	SiC _{2,12} O _{0,12}

Der Vergleich des Kristallisationsverhaltens zwischen den siliciumcarbodiimid- und den kommerziellen siliciumpolymer-abgeleiteten Keramiken verdeutlicht die Abhängigkeit der thermischen Stabilität der röntgenamorphen Keramiken von ihrer chemischen Zusammensetzung. Stickstoffreiche Polymere neigen bei der Hauptkeramisierung zur Ausbildung von Clustern stickstoff-koordinierten Siliciums. Diese Cluster sind bei kohlenstoffreichen SiCN-Keramiken in einer Matrix aus freiem Kohlenstoff fein dispergiert und voneinander isoliert. Die Kohlenstoff-Matrix verhindert bei der thermischen Auslagerung das Wachstum der Cluster und ihre Umwandlung in binäre Phasen, wodurch der röntgenamorphe Zustand erhalten bleibt. Bei den SiC(N)-Keramiken aus kommerziell erhältlichen Vorläufern entscheidet die einheitliche Kohlenstoff-Koordination bzw. die schwach ausgebildete Kohlenstoff-Matrix in der polysilazan-abgeleiteten SiCN-Keramik über die Kristallisation. Diese setzt bei niedriger Temperatur ein, wie hier beschrieben wird.

4.1.4 Poröses Aluminiumoxid

4.1.4.1 Charakterisierung der Morphologie

Das Verständnis des Wachstumsmechanismus des porösen Aluminiumoxids führte zur Entwicklung der Aluminiumoxid-Membranen (*anodic aluminium oxide*, AAO) mit hochgeordneten durchgehenden zylindrischen Kanälen.^[325, 328] Die mechanische sowie die thermische Stabilität der Aluminiumoxid-Membranen ermöglichten in den letzten Jahrzehnten ihren Einsatz als Templat für die Nanostrukturierung von Materialien und die Untersuchung der Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Länge und dem Durchmesser der Nanostrukturen. Üblicherweise beschränkt sich der Einsatz der Aluminiumoxid-Membranen als Templat auf die Nanostrukturierung von Metalloxiden,^[219, 220] sowie auf

die Herstellung von säurebeständigen Materialien (Polymere, CNTs),^[221, 348] wobei die thermische Behandlung bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur des Aluminiumoxids erfolgt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit basiert die Nanostrukturierung der polymerabgeleiteten SiCN-Keramiken auf dem Einsatz kommerziell erhältlicher Aluminiumoxid-Membranen. Die experimentellen Randbedingungen setzen eine chemische Inertheit gegenüber dem sauerstofffreien Si/C/N-System, eine hohe thermische Stabilität der Porenstruktur bis 1100 °C sowie die Entwicklung eines schonenden Ätzverfahrens für das Freilegen der gebildeten Nanostrukturen voraus. Die Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen werden in der Literatur nur vereinzelt beschrieben.^[348] Eine umfassende systematische Untersuchung soll hier den Stand der Literatur verbessern.

Die kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen (AnodiscTM membrane filters, Whatman[®] Inc.) werden aufgrund ihrer hydrophilen Oberfläche sowie ihrer hohen Durchflussleistung zu Filtrationszwecken vertrieben. Sie werden in verschiedenen Größen sowie mit nominellen Porendurchmessern von 20, 100 bzw. 200 nm angeboten. Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen wurden vorwiegend Aluminiumoxid-Membranen mit einem Durchmesser d von 13 mm (AnodiscTM 13) eingesetzt, die eine Höhe H von 60 μm sowie einen nominellen Porendurchmesser D_p von 100 nm aufweisen. Diese Porencharakteristika ermöglichen die Herstellung von 1D-Nanostrukturen mit einem hohen Aspektverhältnis AR von 600, welches durch gängige Herstellungsmethoden, wie das CVD-Verfahren^[251, 252, 296] und die katalysator-gestützte Synthese^[298] (Kapitel 2.3), nicht erreicht wird.

$$AR = \frac{H}{D_p} \quad \text{Gl. 4-3}$$

Die kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen unterscheiden sich in ihrem strukturellen Aufbau erheblich von den Aluminiumoxid-Membranen, die durch die zweistufige Anodisierung hergestellt werden und eine hexagonale Porenanordnung aufweisen (Abschnitt 2.4.1).^[327, 328] Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen eine komplexe Porenstruktur mit einer zufälligen Anordnung. Während die Poren an der einen Seite eine kreisförmige Öffnung besitzen, weist die Rückseite Poren mit kleinerem eckigem Querschnitt und höhere Porendichte auf, wobei ihre Porenwände eine netzartige Struktur bilden. Die Bruchfläche der Membran zeigt durchgehende zylindrische Poren, die parallel zueinander verlaufen und dünne Wände besitzen. Deutlich sichtbar ist die Verzweigung der Poren, wodurch jede einzelne Pore in mehrere Kleinere übergeht und zur Entstehung des netzartigen Musters an

der Rückseite führt. Dieses Merkmal der Aluminiumoxid-Membranen wird offensichtlich durch einen exponentiellen Abfall der Anodisierungsspannung bei sonst gleich bleibenden Anodisierungsbedingungen (Elektrolytkonzentration, Temperatur) hervorgerufen.^[277] Diese Technik wird oft am Ende der Anodisierung genutzt, um eine dünne und leicht entfernbare Barrierschicht zu erzeugen, bzw. die Abtrennung der Aluminiumoxid-Membran vom Aluminium-Substrat direkt beim Herstellungsprozess zu erreichen.^[395] Dieser Bereich weist eine Dicke von ca. 2,5 μm auf. Die repräsentativen Strukturmerkmale der eingesetzten kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen sind in Abbildung 4–36 zusammengestellt.

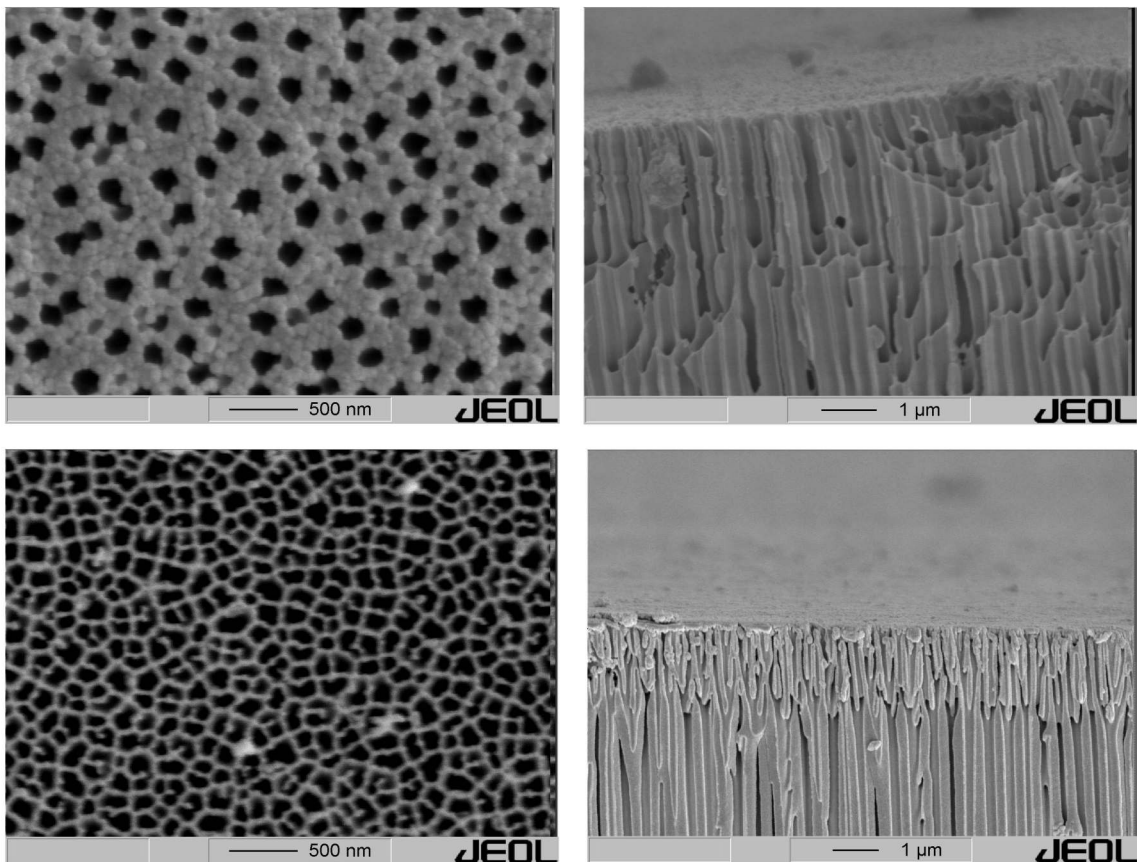


Abbildung 4–36: REM-Aufnahmen der Porenanordnung und der Bruchkante an beiden Seiten der kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen.

Auch die Porosität der kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen weicht von der der selbst hergestellten Membranen ab. Das Wachstum der Aluminiumoxid-Membranen mit geordneter Porenstruktur findet im Prozess der Selbst-Organisation statt und ist thermodynamisch begünstigt (Abschnitt 2.4.1). Unter diesen Bedingungen entstehen Membranen mit einer Porosität von 10%.^[337] Im Gegensatz dazu weisen die kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen eine höhere Porosität im Inneren auf, wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 4–36) zeigen. Wie in Abbildung 4–37 dargestellt ist, besteht die innere Struktur der Aluminiumoxid-Membranen aus einem

Porengitter,^[337, 340] welches im Vergleich zu den eigentlichen Porenwänden nur eine geringe Wandstärke besitzt. Selbst im Inneren weisen die kommerziell erhältlichen Membranen keine hexagonale Porenanordnung auf.

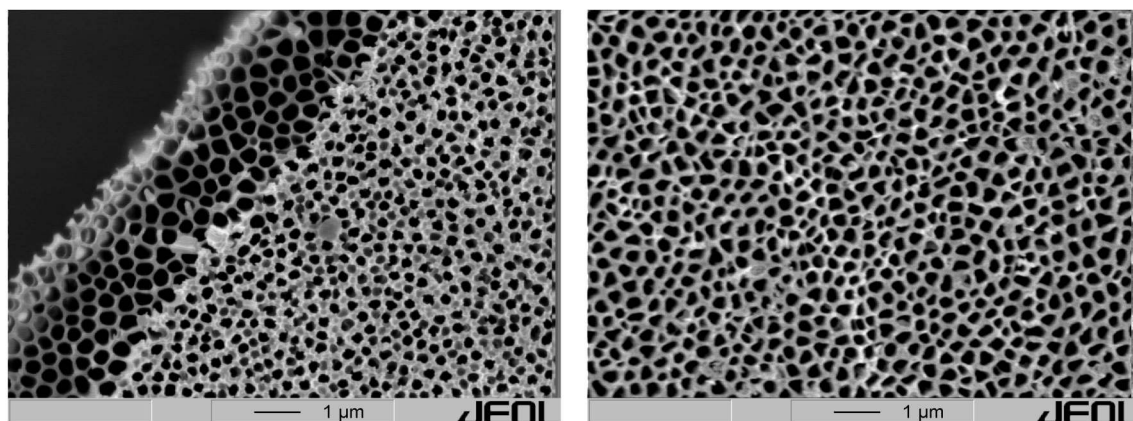


Abbildung 4–37: REM-Aufnahmen der Porenstruktur an der Oberfläche (links) und im Inneren (rechts) der kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen.

Die Untersuchung der Porosität erfolgte physikalisch mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie, welche die gesamte Porosität betrachtet. Für die hier verwendeten kommerziellen Aluminiumoxid-Membranen ergibt sich eine spezifische Oberfläche von $8,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein Gesamtporenvolumen von $0,40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, welches eine Porosität von 58% entspricht. Der mittlere Porendurchmesser der thermisch unbehandelten Aluminiumoxid-Membranen beträgt 242 nm und weist eine breite Durchmesser-Verteilung in guter Übereinstimmung zu den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4–37) auf. Dabei besitzen Poren mit einem Durchmesser zwischen 100 und 300 nm ein Porenvolumen von $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ und belegen dadurch, dass ca. 20% der Porosität auf Defekte und Unregelmäßigkeiten der Aluminiumoxid-Membranen zurückzuführen sind, die für die Herstellung der 1D-Nanostrukturen nicht geeignet sind.

Aufgrund der strukturellen Unterschiede zwischen den selbst hergestellten und den kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen ist auch ein verschiedenes thermisches Verhalten zu erwarten, das besonders durch die chemische Zusammensetzung und die Beschaffenheit der Porenwände bestimmt wird.^[343, 344] In den folgenden Abschnitten werden die thermischen Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Membranen und ihre Eignung als Templat-Material untersucht.

4.1.4.2 Thermisches Verhalten

Die wichtigsten Informationen über die Beschaffenheit sowie die chemische Zusammensetzung der kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen werden durch Untersuchung ihres thermischen

Verhaltens gewonnen. Die Bestimmung der Gewichtsänderung und die Identifizierung der Zersetzungsprodukte während der thermischen Behandlung geben Aufschluss über den Wassergehalt in den Porenwänden sowie über die Art der Anionen des Elektrolyten.^[269, 343] Des Weiteren zeigt das DTA-Signal der simultanen Thermoanalyse eindeutig den Beginn der Kristallisation, wodurch die chemische Reinheit des Aluminiumoxids abgeschätzt werden kann.^[276]

Die thermogravimetrische Untersuchung der kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen mit einem nominellen Porendurchmesser von 200 nm zeigt im Vergleich zu selbst hergestellten Aluminiumoxid-Membranen^[270, 341, 346] einen niedrigen Massenverlust. Im gesamten Temperaturbereich bis 1200 °C wird ein Massenverlust von 0,7 Gew.-% verzeichnet (Abbildung 4–38). Der Verlauf der TG-Kurve weist über den gesamten Temperaturbereich einen stetigen Abfall auf. Diese Massenabnahme wird im unteren Temperaturbereich bis 800 °C durch Freisetzung des Wassers ($m/z = 18$) verursacht, welches teilweise in molekularer Form (Kristallwasser) im Aluminiumoxid eingeschlossen vorliegt und bei der Umwandlung des Aluminiumhydroxids in Aluminiumoxid abgespalten wird. Im mittleren Temperaturbereich wird die Zersetzung der in den Porenwänden eingelagerten Oxalat-Ionen zu Kohlendioxid ($m/z = 44$) festgestellt. Oberhalb von 800 °C setzt die Kristallisation der Membranen ein. Im Massenspektrum wird die Zersetzung der Aluminiumsalze der Elektrolyt-Anionen nachgewiesen. Es handelt sich um Aluminiumsulfat ($m/z = 64$, SO_2) und Aluminiumcarbonat ($m/z = 44$, CO_2).

Im Verlauf der DTA-Kurve werden zwei exotherme Signale erfasst (Abbildung 4–38). Das erste Signal tritt bei 864 °C auf und deutet auf das Einsetzen der Kristallisation des röntgenamorphen Aluminiumoxids zu den metastabilen γ , δ , und θ - Al_2O_3 -Modifikationen hin, da es mit keinem Massenverlust verbunden ist. Bei 1005 °C findet schließlich die Zersetzung der Carbonat-Ionen zu Kohlendioxid statt, die dem zweiten exothermen DTA-Signal zugeordnet wird. Dieses Signal zeigt einen stufenartigen Massenverlust von 0,1 Gew.-%. Der Phasenübergang des Aluminiumoxids in α - Al_2O_3 wird durch die Differential-Thermoanalyse aufgrund der niedrigen Umwandlungsgeschwindigkeit nicht erfasst.^[341, 342]

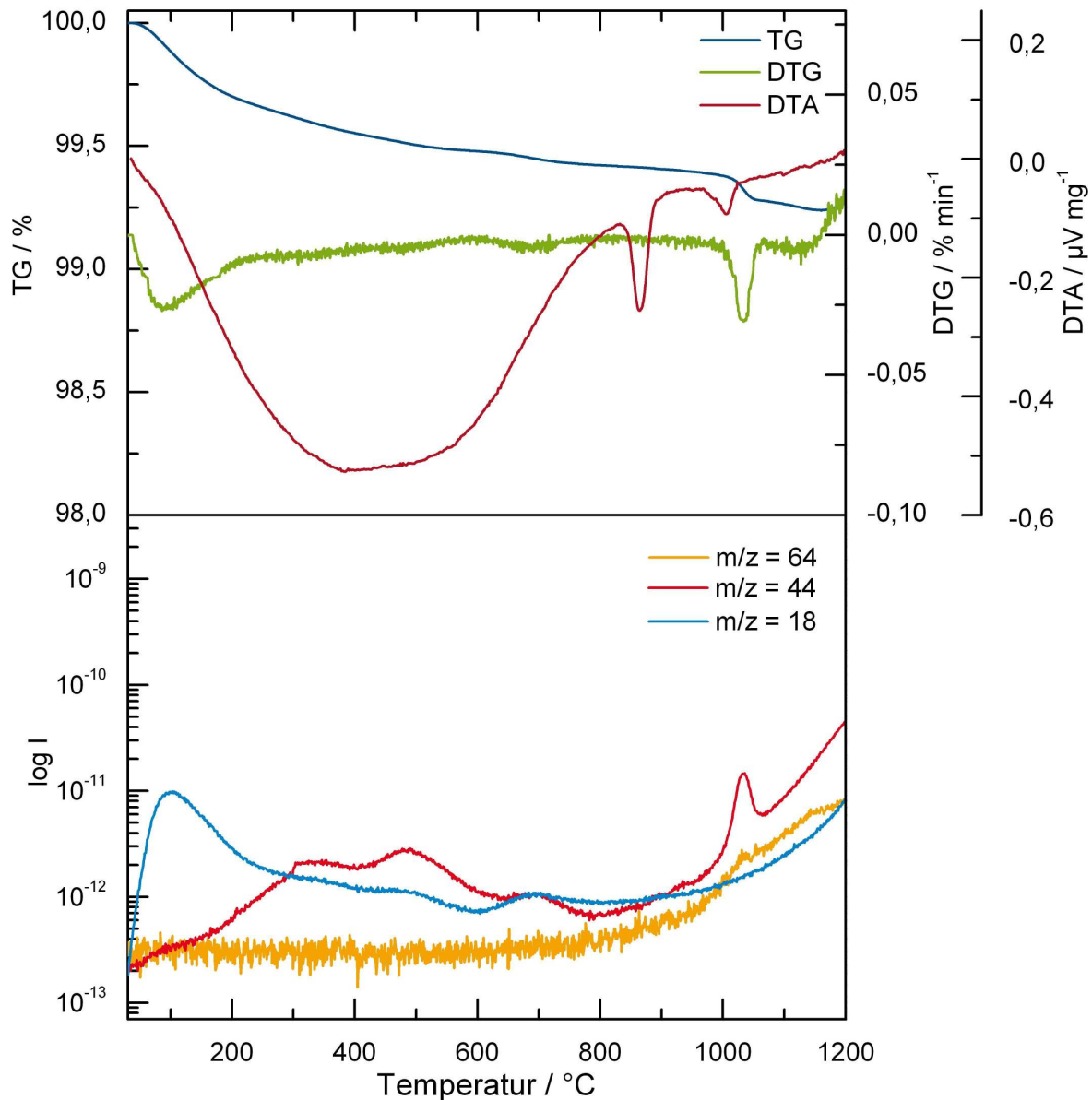


Abbildung 4–38: Simultane Thermoanalyse an Aluminiumoxid-Membranen (Anodisc13 / 0,20 μm) mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte (Exo ab).

Ein ähnliches thermisches Verhalten zeigen auch Aluminiumoxid-Membranen mit einem nominellen Porendurchmesser von 100 nm (Abbildung 4–39). Wasser ($m/z = 18$), Kohlendioxid ($m/z = 44$) und Schwefeldioxid ($m/z = 64$) sind die einzigen nachzuweisenden Zersetzungsprodukte, die in einem vergleichbaren Temperaturbereich wie bei Membranen mit einem Porendurchmesser von 200 nm (Abbildung 4–38) auftreten. Dennoch wird ein höherer Massenverlust von 1,6 Gew.-% verzeichnet, der zum größten Teil auf die Zersetzung der Elektrolyt-Ionen zurückzuführen ist.

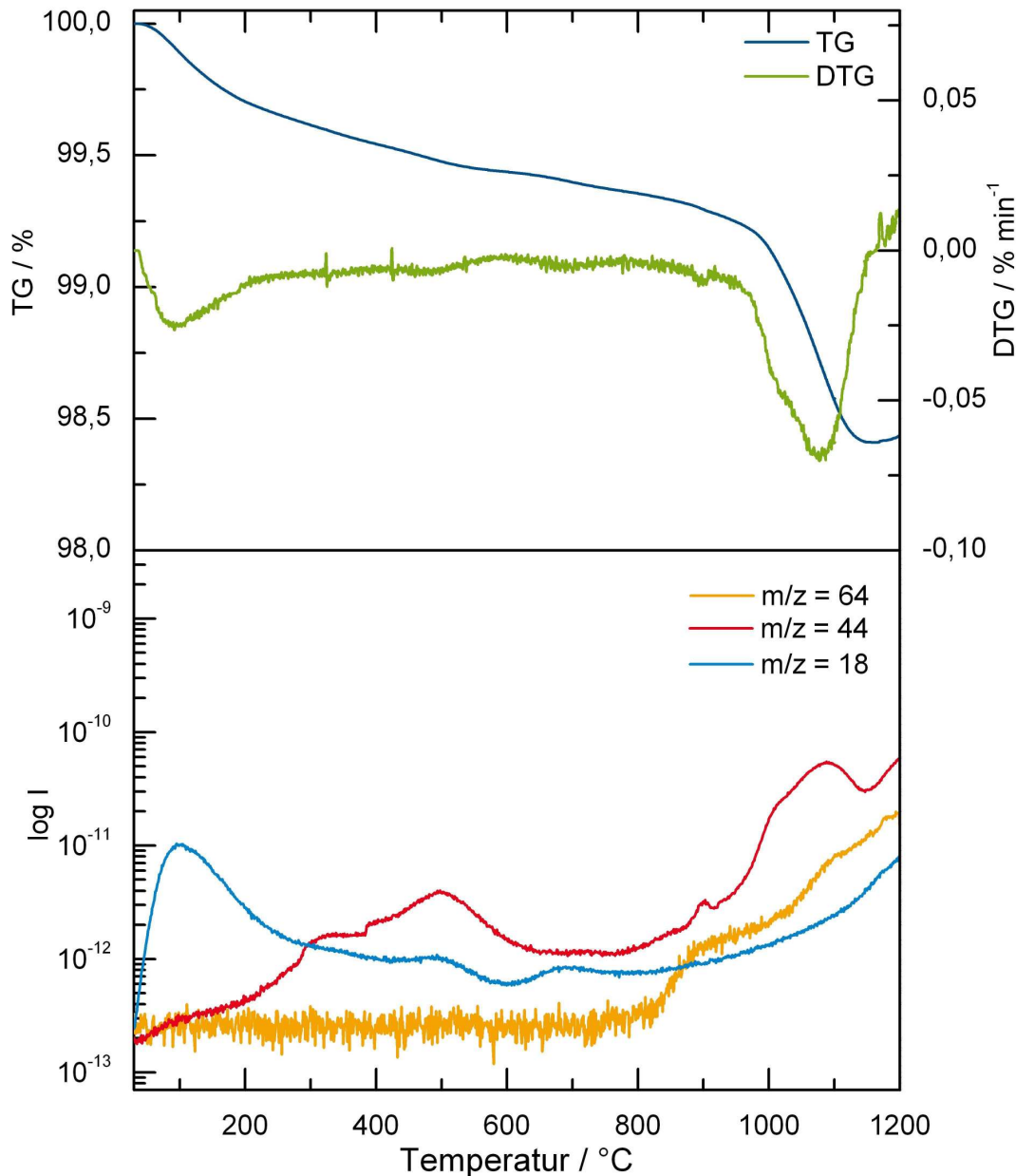


Abbildung 4–39: Thermogravimetrische Untersuchung an Aluminiumoxid-Membranen (Anodisc13 / 0,10 μm) mit *in situ* massenspektrometrischer Charakterisierung der Zersetzungsprodukte.

Obwohl die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen auf eine oxalsäure-basierte Anodisierung des Aluminiums schließen lassen, weichen die tatsächlichen Kenngrößen (Porendurchmesser, Porenzwischenabstand) (Abbildung 4–36) der betrachteten Aluminiumoxid-Membranen erheblich von den in der Literatur beschriebenen Werten ab.^[277, 337, 339] Der Aufbau dieser Porenstruktur weist nach Gleichung (2–56) auf eine Anodisierung mit einer wesentlich höheren Anodisierungsspannung als 40 V hin, wodurch, mit angepasster Elektrolytkonzentration, Temperatur und durch den Einsatz von Schwefelsäure als Elektrolytadditiv, Aluminiumoxid-Membranen mit größerem Porendurchmesser hergestellt werden können.^[339] Der niedrige Massenverlust der Aluminiumoxid-

Membranen deutet zusätzlich auf eine dünne anionenhaltige Aluminiumoxid-Schicht an den Porenwänden hin und lässt auf eine nasschemische Aufweitung der Porenstruktur nach der Herstellung vermuten.^[264, 338]

4.1.4.3 Kristallisationsverhalten – Thermische Morphologiestabilität

Kommerziell erhältliche Aluminiumoxid-Membranen unterliegen bei der thermischen Behandlung einer Reihe von Phasenumwandlungen. Mit Hilfe der Röntgenbeugung wurde das Kristallisationsverhalten der Aluminiumoxid-Membranen bis zur Bildung der thermodynamisch stabilen α -Al₂O₃-Modifikation (Korund) in Abhängigkeit von der Auslagerungstemperatur untersucht (Abbildung 4–40). Aufgrund der in den Porenwänden eingeschlossenen Oxalat- und Sulfat-Ionen verschieben sich die Phasenumwandlungen zu höheren Temperaturen.^[334, 341]

Bis 700 °C sind die Aluminiumoxid-Membranen röntgenamorph, wobei die Entstehung des nanokristallinen γ -Al₂O₃ nicht ausgeschlossen werden kann.^[341, 342] Nach der vollständigen Zersetzung der Elektrolyt-Ionen (Oxalat, Sulfat) bei 1025 °C und einer dreistündigen Auslagerung wird ein Phasengemisch von δ -Al₂O₃ und θ -Al₂O₃ nachgewiesen, deren breite Reflexe auf eine kleine Kristallitgröße hindeuten. Die Ausscheidung des α -Al₂O₃ wird erst bei 1200 °C nachgewiesen. Diese Phasenumwandlung verläuft langsam und wird erst nach einer Auslagerung von 5 h abgeschlossen. Obwohl das Aluminiumoxid polymorph ist und viele metastabile Modifikationen, die sogenannten Übergangsaluminiumoxide (χ , κ , γ , δ , η , θ , ρ -Al₂O₃), aufweist,^[345] geben die auftretenden Modifikationen sowie ihre Existenzbereiche Hinweise auf das Vorliegen von Böhmit (γ -AlO(OH)) in den Porenwänden.^[341, 342, 345, 360]

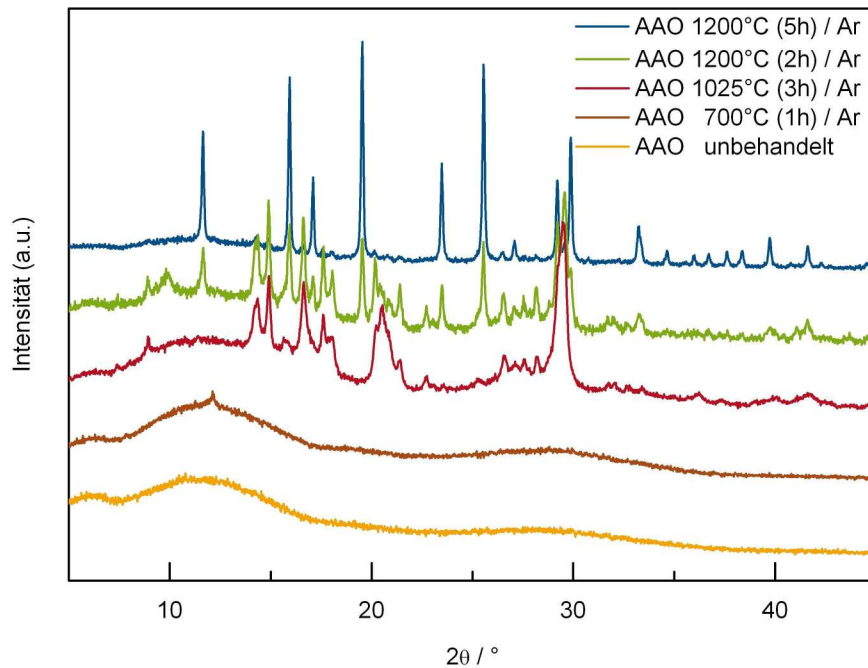


Abbildung 4–40: Röntgenbeugungsuntersuchungen an kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen zur Ermittlung der polykristallinen Übergangsmodifikationen des Aluminiumoxids nach isothermer Auslagerung bis 1200 °C.

Die thermische Behandlung (Kalzinierung) des Aluminiumoxids übt für gewöhnlich einen großen Einfluss auf die Oberfläche, die Porosität sowie die Partikelmorphologie aus. Ausgehend von Aluminiumoxidhydroxiden mit ähnlicher Zusammensetzung wie in Aluminiumoxid-Membranen, führt die thermische Behandlung zur Bildung des nanokristallinen γ -Al₂O₃, dessen Entstehung mit einer Erhöhung der spezifischen Oberfläche (bis 400 m² g⁻¹) sowie der Porosität verbunden ist. Anschließend bewirken die Phasenumwandlungen zum δ -, θ -, sowie zum α -Al₂O₃ ein Kornwachstum, das mit dem Sintern der Aluminiumoxid-Kristallite verbunden ist. Durch das Kornwachstum sinkt die spezifische Oberfläche auf 4 - 40 m² g⁻¹, wodurch das Aluminiumoxid verdichtet wird.^[396,397] Diese Umwandlungen führen zu mechanischen Spannungen im Inneren der Aluminiumoxid-Membranen, die sich bereits ab 700 °C wellen und große Risse aufweisen. Die Porenstruktur der α -Al₂O₃-Membranen wird dennoch bis 1200 °C nicht beeinträchtigt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 4–41) belegen die Stabilität der Ausgangsporenstruktur in den Aluminiumoxid-Membranen. Selbst nach der vollständigen Ausscheidung des α -Al₂O₃ (1200 °C, 5 h) bleibt die glatte Oberfläche der Porenwände erhalten und es werden keine kristallinen Verwachsungen festgestellt. Nach der thermischen Auslagerung oberhalb 1400 °C setzt die Verformung der Porenstruktur ein, die offensichtlich auf die Oberflächenspannung des erweichten Aluminiumoxids zurückzuführen ist.

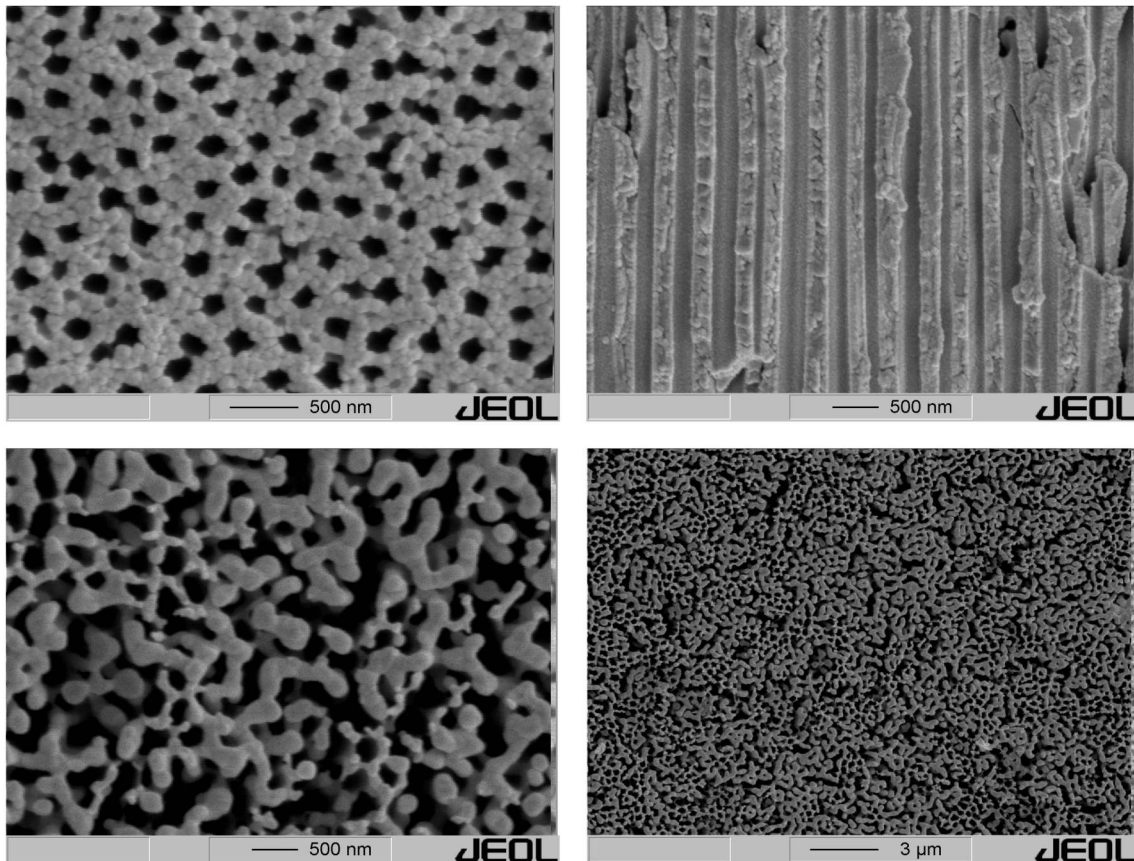


Abbildung 4–41: REM-Aufnahmen der Aluminiumoxid-Membranen nach ihrer Umwandlung in α - Al_2O_3 bei 1200 °C für 5 h (oben) und nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h (unten).

Die Untersuchung der Porenstruktur polykristalliner α - Al_2O_3 -Membranen belegt die Erkenntnisse aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 4–41). Mit Ausnahme der Gesamtporosität stimmen die ermittelten Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie der α - Al_2O_3 -Membranen mit denen der röntgenamorphen Aluminiumoxid-Membranen überein (Abschnitt 4.1.4.1). Die polykristallinen Aluminiumoxid-Membranen weisen nach ihrer Auslagerung bei 1200 °C für 5 h im Vergleich zu den thermisch unbehandelten Aluminiumoxid-Membranen, eine leicht erhöhte spezifische Oberfläche von $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sowie ein Gesamtporenvolumen von $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ auf. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 243 nm wobei die Poren mit einem Durchmesser von 100 bis 300 nm ein Porenvolumen von $0,32 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ausmachen. Beide Eigenschaften der Aluminiumoxid-Membranen werden durch die thermische Behandlung nicht beeinflusst. Die Erhöhung der Porosität von 58 auf 74% weist auf die Entstehung zusätzlicher offener Porosität an den Porenwänden hin, die durch das Sintern des Aluminiumoxids während der Phasenumwandlungen entsteht. Die Stabilität des Porengitters wird dennoch nicht herabgesetzt.

Die Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membran weist eine außerordentliche thermische Stabilität auf. Obwohl sie im betrachteten Temperaturbereich eine Reihe von Phasenumwandlungen durchläuft, bleibt die Mikrostruktur und die Porosität erhalten. Diese Eigenschaften sprechen für den Einsatz der Aluminiumoxid-Membranen als Templat für Hochtemperaturanwendungen.

4.1.4.4 Ätzverhalten

Im Hinblick auf die Herstellung freistehender Nanostrukturen wurde im Rahmen der Arbeit die Löslichkeit der Aluminiumoxid-Membranen untersucht. Das Ätzverhalten des Aluminiumoxids wird maßgebend von seiner Reinheit, der thermischen Behandlung sowie seiner Kristallinität beeinflusst. Aluminiumoxid gehört zu den korrosionsbeständigen keramischen Werkstoffen.^[401, 402]

Die Untersuchungen bezüglich der Löslichkeit der Aluminiumoxid-Membranen beschränken sich in der Fachliteratur auf selbst hergestellte Aluminiumoxid-Membranen, die sogar nach ihrer thermischen Auslagerung bei 800 °C röntgenamorph sind.^[341] Solche Aluminiumoxid-Membranen lassen sich aufgrund des amphoteren Charakters des Aluminiumoxids sowie durch die in den Porenwänden enthaltenen Elektrolyt-Ionen (Oxalat, Sulfat) mit einer 0,1M HCl- oder mit einer 0,1M NaOH-Lösung ätzen.^[342] Die nasschemische Auflösung hochgetemperter sowie polykristalliner Aluminiumoxid-Membranen erfolgt mit Hilfe konzentrierter 48 Gew.-% HF-Lösung,^[268, 271, 348] die aufgrund ihrer Ätzwirkung auf sauerstofffreie Siliciumkeramiken^[268] sowie ihrer Toxizität nicht in Betracht gezogen wurde.

Der Einsatz des Aluminiumoxids als Funktionsmaterial in mikroelektromechanischen Systemen (MEMS)^[401] basiert auf der Mikrostrukturierung der α -Al₂O₃-Substrate. Für eine kontrollierte Mikrostrukturierung werden chlogas-basierte Plasmaätzverfahren^[398] sowie nasschemische Ätzverfahren eingesetzt.^[399, 400] Für die selektive Entfernung des Aluminiumoxids aus infiltrierten und hochgetemperten Aluminiumoxid-Membranen kommen ausschließlich Kaliumhydroxid- (KOH) und Phosphorsäure-Lösungen (H₃PO₄) in Betracht, die, im Vergleich zum α -Al₂O₃, eine niedrigere Ätzwirkung auf die nichtoxidischen Siliciumkeramiken (SiC, Si₃N₄) zeigen.^[401] Die Ätzbedingungen wurden auf das vollständige Auflösen der Aluminiumoxid-Membranen optimiert, die für zwei Stunden bei 1100 °C ausgelagert wurden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für die Wahl dieser Temperaturbehandlung zwei wichtige Kriterien zu Grunde gelegt. Das erste Kriterium basiert auf der abgeschlossenen Keramisierung aller betrachteten polymerabgeleiteten Keramiken bei ca. 1100 °C (Abschnitte 4.1.1.4, 4.1.2.5, 4.1.3.3), und das zweite Kriterium auf der Berücksichtigung der höchsten Temperatur, bei der die Ausscheidung der α -Al₂O₃-Modifikation gerade noch nicht einsetzt (Abschnitt 4.1.4.3).

Bei der Behandlung der polykristallinen Aluminiumoxid-Membranen (1100 °C / 2h) mit KOH- und mit H₃PO₄-Lösung werden keine sichtbaren Korrosionserscheinungen festgestellt. Selbst nach einem längeren Aussetzen in hochkonzentrierten Ätzmedien (60 Gew.-% KOH/H₂O- bzw. 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung) bis zu einer Temperatur von 110 °C bleibt die makroskopische Dimension der Aluminiumoxid-Membranen erhalten. Die vollständige Auflösung erfolgt schließlich durch abwechselnde Behandlung der Membranen in 5,0M KOH/1,2-Ethandiol-Lösung mit anschließender Behandlung in 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung. Der Einsatz des 1,2-Ethandiols erlaubt aufgrund seines hohen Siedepunktes eine Behandlung bei höheren Temperaturen und erhöht gleichzeitig die Basizität des Hydroxy-Ions. Einige der Ätzbedingungen sind in Tabelle 4–8 zusammengestellt und zeigen ihren Einfluss auf die Dauer bis zur Auflösung der Aluminiumoxid-Membranen.

Tabelle 4–8: Experimentell bestimmte Ätzbedingungen für die vollständige Auflösung der Aluminiumoxid-Membranen nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h.

Ätzmedien	1. Versuch	2. Versuch
5.0M KOH/EG	88 h, RT	24 h, RT
85 Gew.-% H ₃ PO ₄	2,5 h, 110 °C	17 h, 110 °C

Die Effektivität dieser Methode basiert auf der Korrosion der Korngrenzen sowie der Einlagerung der Hydroxy-Ionen im Aluminiumoxid-Gitter und stellt somit die natürliche Oberflächenkorrosion der Aluminiumoxid-Keramiken dar.^[401, 402] Obwohl die Ätzgeschwindigkeit des Aluminiumoxids unter den erwähnten Bedingungen (Tabelle 4–8) sehr gering ist, bewirken die Hydroxy-Ionen eine Aufquellung der Korngrenzen durch partielle Hydrolyse des Aluminiumoxids, worauf die Phosphorsäure das gebildete Aluminiumhydroxid löst.^[403] Unter den gewählten Ätzbedingungen sind die sauerstofffreien Siliciumkeramiken beständig. Ihre Korrosion setzt erst unter der Einwirkung von siedender Phosphorsäure ($T_{\text{Sdp.}} = 160 \text{ °C}$) ein.^[399, 400, 401, 402]

4.1.5 Kritische Betrachtung

Die Übertragung des sogenannten Templat-Verfahrens auf die polymerabgeleiteten SiC(N)-Keramiken erweist sich als erforderlich und ist die einzige Methode zur Nanostrukturierung dieser Materialien. Die umfassende Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten polymerabgeleiteten Keramiken zeigt, dass insbesondere die gegenseitige Wechselwirkung zwischen der Aluminiumoxid-Membran und den präkeramischen Vorstufen eine erfolgreiche praktische Umsetzung der templat-gestützten Herstellung sauerstofffreier keramischer Nanostrukturen verhindert.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Siliciumcarbodiimid-Verbindungen und kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere tragen funktionelle Gruppen, die eine hohe Hydrolyseaffinität aufweisen. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Carbodiimid- und Silan-Gruppen, die eine hohe thermische Beständigkeit über einen großen Temperaturbereich zeigen. Diese Funktionalität bietet bei der Nanostrukturierung der polymerabgeleiteten Keramiken mit Hilfe der Aluminiumoxid-Membranen eine erhöhte Reaktivität gegenüber dem freigesetzten Wasser (Abbildung 4–38) und führt schließlich zur Sauerstoff-Anreicherung in den keramischen Nanostrukturen. Durch die Sauerstoff-Verunreinigung nimmt die Oxidationsbeständigkeit der keramischen Materialien erheblich ab, was zu einer fortschreitenden Oxidation während des gesamten Keramisierungsprozesses führt.

In den literaturbekannten Systemen beschränkt sich die Verwendung der Aluminiumoxid-Membran zur Herstellung quasi-eindimensionaler Nanostrukturen auf einen niedrigen Temperaturbereich bis ca. 500 °C. Das Aluminiumoxid bleibt bei dieser Temperatur im röntgenamorphen Zustand und lässt sich anschließend mit verdünnten Säuren bzw. Basen nasschemisch entfernen. Hingegen wird bei der thermisch induzierten Keramisierung der Siliciumpolymere eine Temperatur von über 1000 °C benötigt, daher kann eine templat-gestützte Nanostrukturierung ausschließlich in Aluminiumoxid-Membranen realisiert werden. Obwohl die Porenstruktur dieser Membranen der hohen Temperatur standhält, unterliegt das Aluminiumoxid ab ca. 700 °C eine Reihe von Phasenumwandlungen. Dabei nimmt die Löslichkeit des getemperten Aluminiumoxids stark ab und kann nur noch mit entsprechend starken Ätzmedien aufgelöst werden,^[348] wodurch eine unerwünschte Beschädigung der keramischen Nanostrukturen nicht ausgeschlossen werden kann.

Die templat-gestützte Nanostrukturierung polymerabgeleiteter SiC(N)-Keramiken mit Hilfe der Aluminiumoxid-Membranen wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand eines Referenzsystems eingehend untersucht. Der Einsatz der kommerziell erhältlichen Membranen erweist sich hier aufgrund des niedrigen Wassergehaltes als vorteilhaft bei der Synthese. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der Morphologie der keramischen Nanostrukturen in verschiedenen Stadien der Synthese wird gezielt für die Identifizierung des Einflusses des Aluminiumoxids sowie des Ätzverfahrens auf das keramische Material genutzt.

4.2 Voruntersuchungen zur Infiltration an Aluminiumoxid-Membranen

4.2.1 Untersuchtes System

Vereinzelte Studien zur templat-gestützten Nanostrukturierung polymerabgeleiteter SiC-Keramiken sind aus der Literatur bekannt.^[268, 271, 274, 275] Dieses Thema wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit erneut aufgegriffen und hinsichtlich der Herstellung quasi-eindimensionaler Nanostrukturen im Si/C/N-System erweitert. Trotz ihrer optoelektronischen Eigenschaften^[293, 294] und ihrer technisch relevanten Integration in MEMS^[115, 116] wurde die Herstellung 1D-nanostrukturierter SiCN-Keramiken bis zum Zeitpunkt dieser Arbeit nicht dokumentiert. Die etablierten Synthesemethoden für die katalysator-gestützte Herstellung der binären keramischen 1D-Nanostrukturen aus Siliciumpolymeren^[254, 287, 288] scheitern im Fall des ternären Si/C/N-Systems aufgrund der thermodynamischen Stabilität der binären SiC-^[254] sowie der Si₃N₄-Phase^[287, 288] in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Abschnitte 2.3.2.3; 2.3.3.2).

Für die Voruntersuchungen wurden kommerziell erhältliche Aluminiumoxid-Membranen (Anodisc™ membrane filters, Whatman® Inc.) mit einem Durchmesser von 13 mm und einem nominellen Porendurchmesser von 200 nm (Bez.: Anodisc13 / 0,20 μm) benutzt. Aufgrund ihres Wassergehaltes bzw. ihrer Tendenz zur Abspaltung von molekularem Wasser bei hoher Temperatur (Abbildung 4–38) wurden die Aluminiumoxid-Membranen in einer thermischen Vorbehandlung bei 700 °C für 2 h unter Argonatmosphäre getrocknet. Unter diesen Bedingungen bleibt der röntgenamorphe Zustand des Aluminiumoxids erhalten (Abbildung 4–40) und die Löslichkeit des Templates wird nach seiner Infiltration und erneuter thermischer Behandlung nicht beeinträchtigt. Zusätzlich wird nach der Trocknung der Aluminiumoxid-Membranen die Hydrolyse der präkeramischen Vorläufer vor ihrer Hauptkeramisierung vermieden. Nach der thermischen Behandlung wurden die Aluminiumoxid-Membranen bis zur Weiterverarbeitung unter Argonatmosphäre gelagert.

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde das Polyvinylsilazan VL20 (KION® Specialty Polymers, USA) als infiltrationsfähiges Siliciumpolymer eingesetzt, da es aufgrund seines flüssigen Aggregatzustands sowie der niedrigen Viskosität für Infiltrationszwecke besonders geeignet ist. Polyvinylsilazan VL20 ist das Vorläuferprodukt aus dem das bereits beschriebene Polysilazan HTT 1800 (Abschnitt 4.1.3.1) entwickelt wurde. Beide Polymere weisen in ihren Strukturen (FTIR, NMR) sowie in ihrer thermischen Zersetzung und Keramisierung große Übereinstimmungen auf (Abschnitt 4.1.3.3), so dass auf eine detaillierte Beschreibung des Polyvinylsilazans VL20 an dieser Stelle verzichtet werden kann.

4.2.2 Infiltration und Keramisierung

Durch ausgewählte Experimente wurde der Einfluss der polymerspezifischen Parameter sowie der Vernetzungsbedingungen des Polyvinylsilazans VL20 auf die Morphologie der Nanostrukturen untersucht. Wie aus den thermogravimetrischen Untersuchungen hervorgeht (Abbildung 4–30), neigen kommerziell erhältliche Siliciumpolymere bis zur vernetzungsbedingten Verfestigung dazu, beträchtliche Mengen an Oligomeren freizusetzen. Weiterhin stellt die Vernetzung einen langsamen Prozess dar, der bereits bei niedriger Temperatur einsetzt und für gewöhnlich bei 260 °C durch die Vinylpolymerisation abgeschlossen wird.^[111] Sowohl der Gehalt an Oligomeren als auch die temperaturkontrollierte Vernetzung wurden gezielt manipuliert und deren Einfluss auf die Infiltration kritisch betrachtet.

Die Infiltration der Aluminiumoxid-Membranen erfolgte in einer Handschuh-Box unter Argon. Dabei wurde die Membran auf einem dünnen Polysilazan-Film platziert. Die treibende Kraft des Infiltrationsprozesses ist das gute Benetzungsverhalten in Kombination mit der Kapillarwirkung der zylindrischen Porenkanäle, die eine vollständige Infiltration der Porenstruktur innerhalb von fünf Minuten ermöglicht. Die Vollständigkeit der Infiltration wird durch den Wechsel der optischen Eigenschaften der Aluminiumoxid-Membranen von undurchsichtig zu transparent angezeigt.^[404] Die infiltrierten Aluminiumoxid-Membranen wurden anschließend unter Argon thermisch behandelt.

Die Infiltrationsexperimente wurden auf zwei alternative Wege beschränkt. In der ersten Versuchsreihe wurde Polyvinylsilazan VL20 ohne weitere Vorbehandlung infiltriert und durch isotherme Auslagerung bei 260 °C für 2 h vernetzt.^[111] In der zweiten Versuchsreihe wurden die im Polyvinylsilazan VL20 vorhandenen Oligomere vor der Infiltration durch Vakuumdestillation bei 50 °C für 5 h entfernt. Die Verfestigung erfolgte anschließend stufenweise durch Vernetzung bei 150, 200 und 260 °C, wobei die jeweilige isotherme Auslagerungsdauer 1, 2 und 1 h und die Aufheizgeschwindigkeit 0,5 °C min⁻¹ betrug. Unter diesen Bedingungen kann eine Vernetzung mit geringer Freisetzung kurzkettiger Oligomere gewährleistet werden.

Die Keramisierung des infiltrierten und vernetzten Polyvinylsilazans VL20 erfolgte durch zweistündige Auslagerung bei 1100 °C unter Argon. Die Auslagerungstemperatur sowie -dauer erweisen sich für die Stabilisierung der θ -Al₂O₃-Modifikation der Aluminiumoxid-Membranen als geeignet, wodurch die spätere Entfernung des Aluminiumoxids unter milderen Bedingungen stattfindet. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm der infiltrierten Aluminiumoxid-Membranen ist in Abbildung 4–42 gezeigt. Hier werden neben den Reflexen der θ -Al₂O₃-Modifikation keine weiteren Reflexe identifiziert, die auf eine Kristallisation bzw. Phasenausscheidung in den keramischen Nanostrukturen hinweisen.

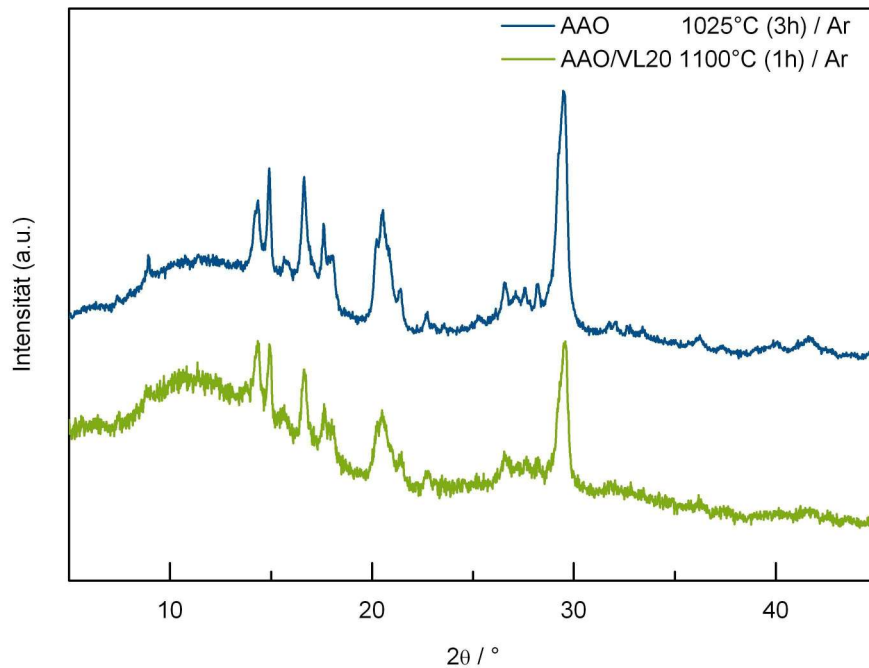


Abbildung 4–42: Röntgendiffraktogramme der leeren und infiltrierten Aluminiumoxid-Membranen nach isothermer Auslagerung bei 1025 °C für 3 h (Ar) bzw. 1100 °C für 1 h (Ar).

Die Wahl der experimentellen Bedingungen bei der Infiltration und Vernetzung ist entscheidend für die Morphologie der späteren Nanostrukturen, die bereits während der Vernetzung des präkeramischen Vorläufers in den Poren aufgeprägt wird. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie kann ein unterschiedlicher Füllgrad der Porenstruktur in Abhängigkeit vom Gehalt an Oligomeren sowie vom gewählten Temperaturprogramm bei der Vernetzung festgestellt werden (Abbildung 4–43).

Die Proben bei denen die Aluminiumoxid-Membranen mit unbehandeltem Polyvinylsilazan VL20 infiltriert und anschließend direkt bei 260 °C vernetzt wurden, weisen eine offene Porosität auf, die im Vergleich zum nominellen Porendurchmesser der ungefüllten Aluminiumoxid-Membranen (Abbildung 4–37) einen kleineren Porendurchmesser besitzt. Bei solchen Infiltrationsexperimenten werden nur die Porenwände der Aluminiumoxid-Membranen mit dem präkeramischen Vorläufer beschichtet, was die Herstellung keramischer Nanoröhren ermöglicht. Die offene Porosität entsteht offensichtlich durch Verdampfung der Oligomere vor der Verfestigung des Polyvinylsilazans VL20. Die Entstehung und Ausdehnung der Dämpfe in der Porenstruktur führt zur irreversiblen Verdrängung des flüssigen präkeramischen Vorläufers aus den Poren. Dieses Verhalten des Polyvinylsilazans lässt sich durch thermogravimetrische Untersuchungen belegen, bis zur Vernetzungstemperatur wird ein Massenverlust von 11,3 Gew.-% (Abbildung 4–30) aufgezeichnet. Diese Erkenntnisse sagen die Entstehung keramischer Nanoröhren voraus und legen somit die experimentellen Bedingungen für ihre gezielte Herstellung fest.

Die Entwicklung der Dämpfe in den Porenkanälen und der damit verbundenen unvollständigen Füllung der Aluminiumoxid-Membranen wird durch destillative Entfernung der Oligomere aus dem Polyvinylsilazan VL20 und eine optimierte Vernetzung ab 150 °C erfolgreich vermieden. Wie aus Abbildung 4–43 (unten) zu entnehmen ist, weist die Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen nach ihrer Infiltration und Vernetzung unter optimierten Bedingungen einen vollständigen sowie flächendeckenden Füllgrad auf. Die fehlende Porosität nach der Vernetzung in den infiltrierten Aluminiumoxid-Membranen deutet auf die Herstellung massiver keramischer Nanostäbe nach der Schrumpfung und Verdichtung der Siliciumpolymere während des Keramisierungsprozesses bei dieser Versuchsreihe hin.

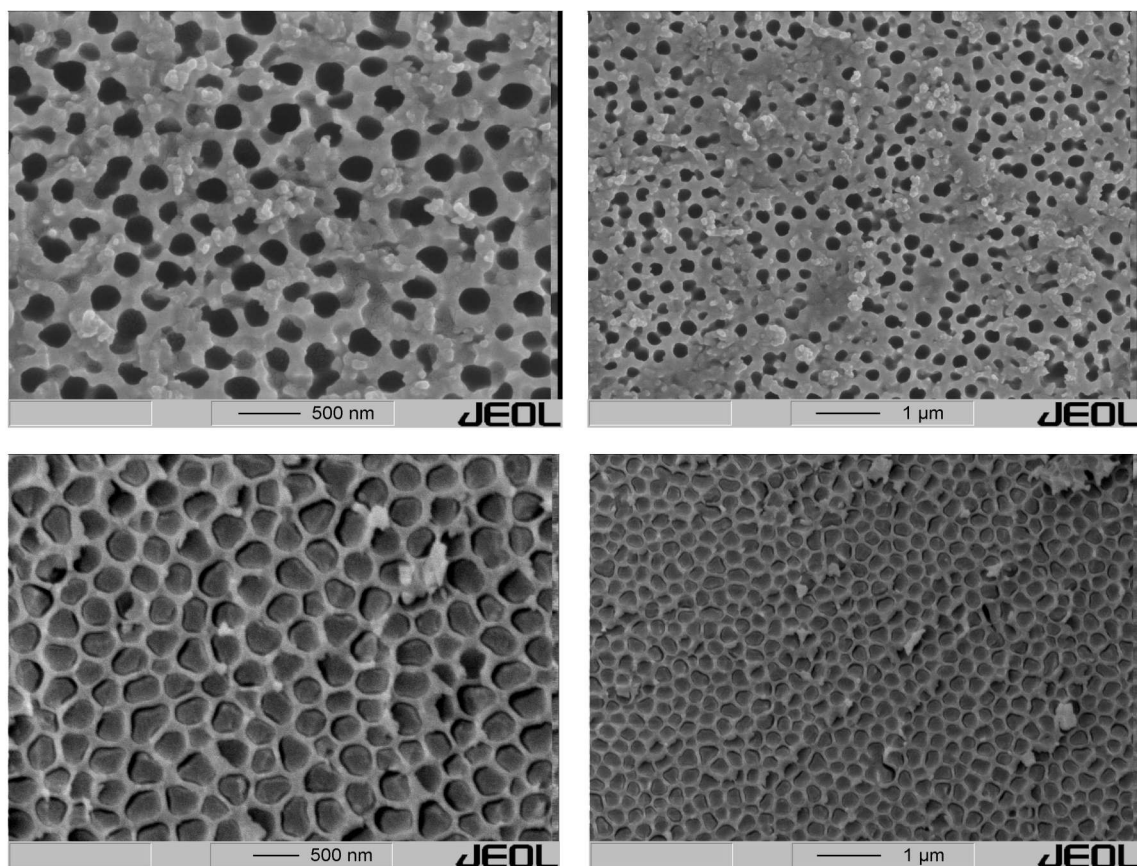


Abbildung 4–43: REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung des Füllgrads der Aluminiumoxid-Membranen nach Infiltration mit dem unbehandelten Polyvinylsilazan VL20 (oben) bzw. dem oligomerenfreien Polyvinylsilazan VL20 (unten) und Vernetzung bei 260 °C.

Die Herstellung quasi-eindimensionaler keramischer Nanostrukturen erweist sich als ein komplexer Prozess. Eine entscheidende Rolle für die spätere Morphologie der keramischen Nanostrukturen spielen die Beschaffenheit der eingesetzten Siliciumpolymere sowie ihr Vernetzungsverhalten während der thermischen Behandlung. Im Gegensatz zu den bekannten Studien auf diesem Gebiet, die eine

Herstellung von hohlen keramischen Nanostrukturen postulieren,^[268, 271, 274, 275] belegen die Voruntersuchungen der vorliegenden Arbeit, dass auch die Herstellung massiver Nanostrukturen bereits durch einmaliges Infiltrieren der Aluminiumoxid-Membranen möglich ist. Die Morphologie der Nanostrukturen lässt sich durch den Gehalt an leichtflüchtigen Komponenten, wie Oligomere, im Siliciumpolymer sowie durch seine Vernetzung in Abhängigkeit vom Temperaturprogramm kontrollieren.

4.2.3 Templat-Entfernung

Zur Freisetzung der Nanostrukturen aus den Aluminiumoxid-Membranen wird die Löslichkeit des Aluminiumoxids in konzentrierter Phosphorsäure nach vorheriger Behandlung in stark alkalischen Medien genutzt. Die für thermisch behandelte Aluminiumoxid-Membranen ermittelten Ätzbedingungen (Tabelle 4–8) haben sich für die vollständige Entfernung der infiltrierten Template als nicht ausreichend erwiesen. Die keramische Füllung verhindert einen schnellen Transport der Hydroxy-Ionen in der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membran, wodurch das nötige Aufquellen der Aluminiumoxid-Korngrenzen nur langsam fortschreitet. Der Angriff auf das Aluminiumoxid setzt in diesem Fall ausschließlich an den Stellen ein, die durch Risse der keramischen Beschichtung für die Hydroxy-Ionen zugänglich sind. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegen das partielle Aufquellen der Aluminiumoxid-Membranen unter dem Einfluss der Hydroxy-Ionen sowie das Auflösen des gequollenen Aluminiumoxids durch Phosphorsäure (Abbildung 4–44).

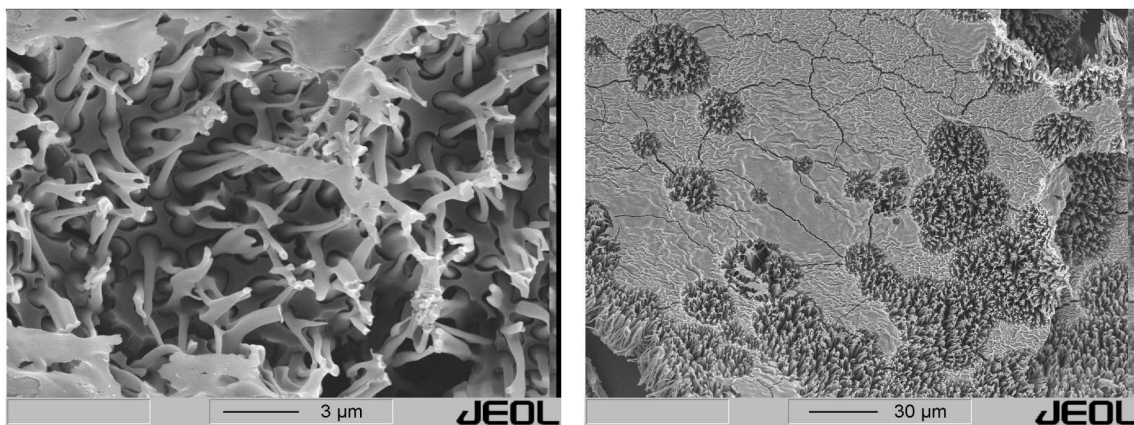


Abbildung 4–44: REM-Großaufnahme des partiellen Auflösens der Aluminiumoxid-Membran (links) und Übersichtsaufnahme (rechts).

Die Freisetzung der keramischen Nanostrukturen durch die vollständige Entfernung der Aluminiumoxid-Membranen dauert unter der Einwirkung der festgelegten Ätzmedien (5M KOH/1,2-Ethandiol, 85 Gew.-% H_3PO_4 / 110 °C) länger. Die Optimierung der Ätzbedingungen ergibt für infiltrierte Aluminiumoxid-Membranen eine zwanzigstündige Behandlung in 5M KOH/1,2-Ethandiol-Lösung bei 110 °C, wonach sich das Aluminiumoxid in 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung bei 110 °C quantitativ auflöst.

Nach der vollständigen Entfernung des Templates zerfällt die aggregierte Nanostruktur der keramischen Probe und verteilt sich homogen in der Ätzlösung.

Die Isolierung der keramischen Nanostrukturen erfolgt durch Filtration der Ätzlösung durch geeignete polycarbonat-basierte Membranfilter (Cyclopore™ Track-Etched, $D_p = 0,8 \mu\text{m}$, Whatman® Inc.), die eine hohe Beständigkeit gegenüber der 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung aufweisen^[405] und anschließendes Waschen des Produkts. Die Untersuchung der keramischen Nanostrukturen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie belegt die vollständige Auflösung der Aluminiumoxid-Membranen (Abbildung 4–45).

Die hergestellten Nanostrukturen liegen zum größten Teil als einzelne Nanostäbe mit zufälliger Orientierung vor. In geringerer Konzentration bleiben auch Bündel parallel zueinander angeordneter Nanostrukturen erhalten. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, dass die isolierten Nanostäbe deutlich unterschiedliche Längen (ab ca. $5 \mu\text{m}$) aufweisen, während die Länge der Bündel bis zu ca. $60 \mu\text{m}$ beträgt und somit der ursprünglichen Dicke bzw. Porenlänge der eingesetzten Aluminiumoxid-Membranen entspricht. Die großen Längenunterschiede zwischen den isoliert und gebündelt freigesetzten keramischen Nanostrukturen wird durch die großen Volumenänderungen der Aluminiumoxid-Membranen während des Ätzprozesses hervorgerufen. Im alkalischen Schritt quellen die Membranen nachweislich auf,^[405] was die in den Poren befindlichen Nanostrukturen unter enorme mechanische Belastung setzt, die schließlich zu deren Bruch führt.

Die mechanische Belastung der Nanostrukturen kann erheblich vermindert werden, wenn die Entfernung der Aluminiumoxid-Membran schrittweise, in mehreren alternierenden alkalischen und sauren Behandlungen erfolgt. Die abwechselnde Behandlung der infiltrierten Aluminiumoxid-Membranen mit 5M KOH/1,2-Ethandiol- bzw. 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung entfernt das Templat langsam, wodurch Bündel parallel zueinander angeordneter Nanostrukturen erhalten bleiben. Ihre Abmessungen entsprechen den ursprünglichen Dimensionen der infiltrierten Probe (Abbildung 4–45, rechts). Die Nanostrukturen solcher Bündel weisen die nominelle Porenlänge der Aluminiumoxid-Membranen auf, wobei ihre Flächendichte auf eine quantitative Infiltration der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen hindeutet.



Abbildung 4–45: REM-Aufnahmen der Morphologie der freigesetzten keramischen Nanostrukturen (links) und nach der schrittweisen Entfernung der Aluminiumoxid-Membranen (rechts).

4.2.4 Morphologie der Nanostrukturen

Die detaillierte Untersuchung bezüglich der Morphologie der keramischen Nanostrukturen setzt den Einsatz von hochauflösenden Methoden voraus. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wird die Morphologie sowie die Oberflächenbeschaffenheit der Nanostrukturen untersucht, die eindeutige Informationen über das Verhalten des Polyvinylsilazans VL20 in der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen während des Keramisierungsprozesses liefern.

Die Länge der keramischen Nanostrukturen beträgt $60\ \mu\text{m}$ und stimmt mit der Länge der Porenkanäle der Aluminiumoxid-Membranen überein (Abbildung 4–45). Der Durchmesser liegt im Bereich zwischen 200 und $300\ \text{nm}$ und entspricht damit der Durchmesser-Verteilung der Porenkanäle in der Aluminiumoxid-Membran. Die Nanostrukturen weisen an ihrer Topographie die charakteristischen Merkmale der Oberfläche der Aluminiumoxid-Membranen auf und belegen so den Kontakt der keramischen Füllung mit den Porenwänden während des gesamten Keramisierungsprozesses. Weiterhin deuten die Aspekte der Nanostrukturen auf eine maßstabgetreue Übertragung der Porenstruktur des Templates auf die keramischen Nanostrukturen hin, wobei der präkeramische Vorläufer während der Keramisierung keiner sichtbaren Schrumpfung unterliegt. Die Nanostrukturen liegen in den Bündeln als einzelne quasi-eindimensionale Strukturen vor, die durch einen ca. $300\ \text{nm}$ dünnen keramischen Film zusammengehalten werden. Dieser Film entsteht durch die Benetzung der äußeren Zylinderfläche der Aluminiumoxid-Membranen mit dem Polyvinylsilazan VL20 und seine anschließende Keramisierung. Die Oberflächenbeschaffenheit der Nanostrukturen und die der Aluminiumoxid-Membranen sind in Abbildung 4–46 gegenübergestellt.

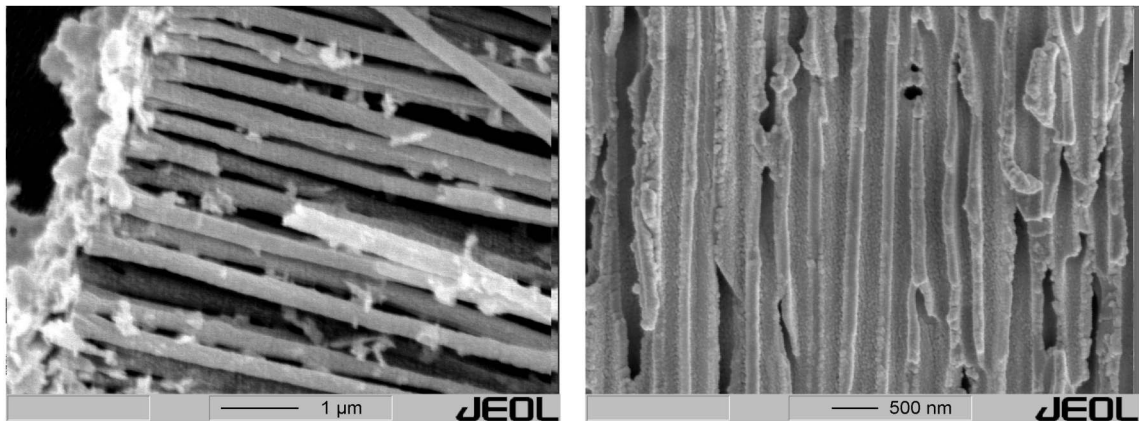


Abbildung 4–46: REM-Aufnahmen zur Gegenüberstellung der Topographie der keramischen Nano-strukturen (links) und der thermisch behandelten Aluminiumoxid-Membran (rechts).

In Abhängigkeit von der Vorbehandlung des Polyvinylsilazans VL20 sowie den gewählten Vernetzungsbedingungen bleiben bei den freigelegten Nanostrukturen die bereits im vernetzten Zustand aufgeprägten Strukturmerkmale erhalten (Abschnitt 4.2.2). Aus der Versuchsreihe mit dem unbehandelten Polymer werden keramische Nanoröhren mit dünnen Wänden isoliert. Die Versuche, die mit dem vorbehandelten, oligomer-reduzierten Polymer und bei optimierten Vernetzungsbedingungen durchgeführt wurden, liefern massive Nanostäbe. Es ist offensichtlich, dass beide Strukturtypen mit Hilfe der templat-gestützten Methode hergestellt werden können. Entscheidend für die Herstellung des jeweiligen Nanostrukturtyps sind in diesem Fall die Zusammensetzung des Siliciumpolymers und die gewählten Vernetzungsbedingungen. Die keramischen Nanostrukturen und ihre charakteristischen Strukturmerkmale sind in Abbildung 4–47 gezeigt.

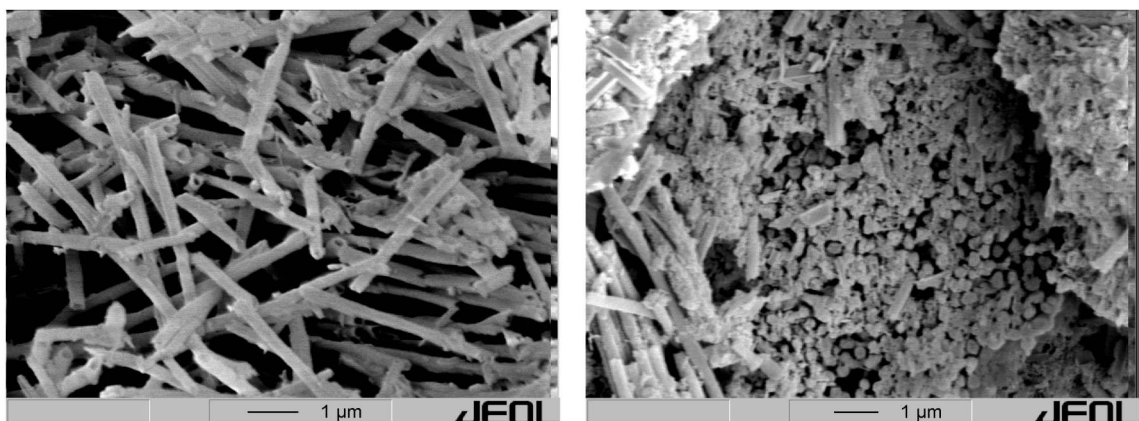


Abbildung 4–47: REM-Aufnahmen von hohlen keramischen Nanoröhren (links) und massiven keramischen Nanostäben (rechts).

Im Gegensatz zum Schrumpfungsverhalten der polymerabgeleiteten Keramiken bei der Herstellung makroskopischer Formkörper^[98, 175, 188] unterliegen die Siliciumpolymere bei ihrer Nanostrukturierung mit Hilfe der templat-gestützten Methode keiner Schrumpfung. Kenngrößen wie die Verringerung der Dichte oder die Zunahme der Porosität im keramischen Material, die Hinweise auf den verantwortlichen Mechanismus der nicht auftretenden Schrumpfung liefern, konnten im Rahmen dieser Untersuchung nicht ermittelt werden.

4.2.5 Charakterisierung der Nanostrukturen

Zusätzlich zu den Untersuchungen hinsichtlich der Morphologie und der Kristallinität werden detaillierte Informationen über die chemische Zusammensetzung der keramischen Nanostrukturen durch den Einsatz der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erhalten. Weiterhin sind mit den gekoppelten Spektroskopie-Methoden, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) und Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS), quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung zugänglich. Für die Ermittlung einer möglichen Beschädigung der keramischen Nanostrukturen durch das Ätzen der Aluminiumoxid-Membran wurde die chemische Zusammensetzung mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) untersucht. Diese Methode erlaubt im Tiefenprofilmodus die Elementaranalyse der eingebetteten Nanostrukturen in ihrer Aluminiumoxid-Umgebung und wurde zur Ermittlung des Stickstoff- und Kohlenstoffgehalts der Nanostrukturen angewendet. Die Ergebnisse der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie und Sekundärionen-Massenspektrometrie werden im Folgenden gegenübergestellt. Für die quantitative Auswertung der Messdaten wird die chemische Zusammensetzung einer aus Polyvinylsilazan VL20 hergestellten SiCN-Bulk-Keramik als Referenzmaterial herangezogen.

TEM-Aufnahmen an einzelnen keramischen Nanostrukturen zeigen eine glatte Oberfläche und einen Durchmesser von ca. 200 nm. Eine exakte Durchmesser-Verteilung wurde mit der Transmissionselektronenmikroskopie aufgrund der benötigten hohen Anzahl an Einzelmessungen nicht ermittelt. Aufgrund ihres niedrigen Materialkontrastes bieten die hier betrachteten Nanostrukturen keine Möglichkeit zur Differenzierung zwischen hohlen Nanoröhren und massiven Nanostäben.^[17, 270] Durch Elektronenbeugung (*selected area electron diffraction*, SAED) konnte der röntgenamorphe Zustand der Nanostrukturen bestätigt werden, der anhand der Röntgenbeugungsuntersuchungen an eingebetteten Nanostrukturen in Aluminiumoxid-Membranen postuliert wurde (Abbildung 4–42). Eine repräsentative transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Nanostrukturen ist in Abbildung 4–48 dargestellt. Die Stelle, an der die Spektren aufgenommen sind, ist eingezeichnet.

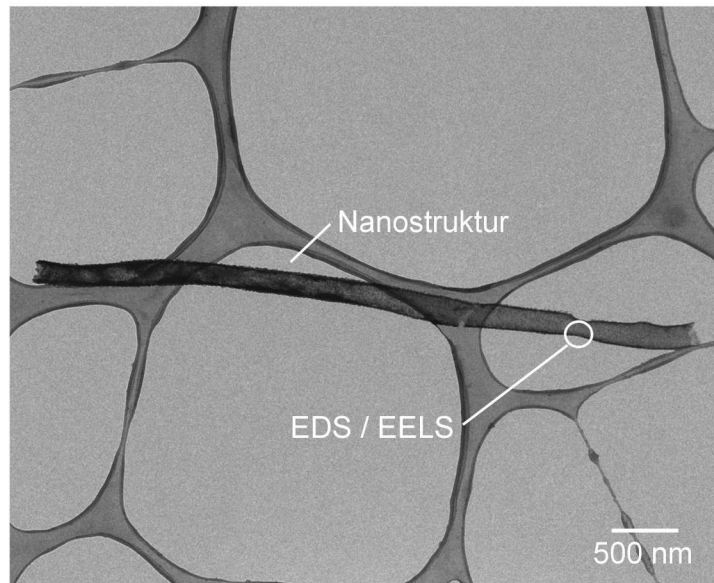


Abbildung 4–48: TEM-Aufnahme der Nanostruktur mit eingezeichneter Position für die Aufnahme des EDS- und EELS-Spektrums.

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) wird im Fall der siliciumhaltigen Nanostrukturen nur für die qualitative Elementaranalyse genutzt. Aufgrund der niedrigen Ordnungszahl der relevanten Elemente Kohlenstoff, Stickstoff sowie Sauerstoff ist eine quantitative Aussage mit einem großen Fehler behaftet und wird daher nicht betrachtet. Der Vergleich der EDS-Spektren sowohl der freigesetzten Nanostrukturen als auch der SiCN-Bulk-Keramik zeigt gravierende Unterschiede der jeweiligen chemischen Zusammensetzung. Obwohl das Intensitätsverhältnis der Elemente Kohlenstoff und Silicium in beiden untersuchten Proben ähnlich ist, liegt die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung des Stickstoffs im EDS-Spektrum der Nanostruktur unter der Nachweisgrenze. Im Gegensatz dazu wird die Emissionslinie des Stickstoffs mit einer verhältnismäßig schwachen Intensität bei der Energie von 0,4 keV detektiert und ist im EDS-Spektrum der SiCN-Bulk-Keramik deutlich zu erkennen. Besonders auffällig ist die hohe Intensität der Sauerstoff-Emissionslinie im EDS-Spektrum der Nanostruktur, was auf einen hohen Sauerstoffgehalt in den Nanostrukturen hindeutet (Abbildung 4–49, links).

Zu den weiteren Elementen, deren Emissionslinien im EDS-Spektrum der Nanostruktur detektiert werden, gehören Natrium und Phosphor. Sie wurden als Verunreinigungen aus dem Ätzprozess in die Probe eingetragen. Der Nachweis des Kupfers wird als Artefakt auf die Verwendung eines Kupfer-Netzes (*grid*) zurückgeführt. Zusätzlich bestätigt die EDS-Untersuchung die vollständige Auflösung des Aluminiumoxids an der Oberfläche der Nanostrukturen.

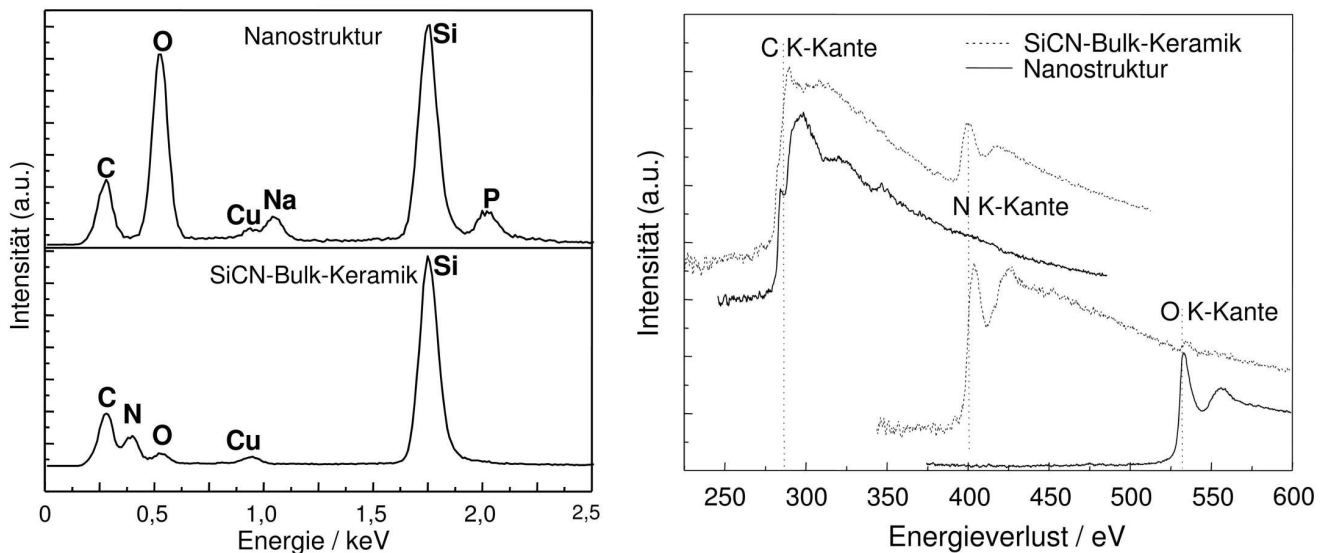


Abbildung 4-49: Gegenüberstellung der EDS-Spektren (links) und der EELS-Spektren (rechts) der freigelegten Nanostruktur und der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramik.

Analog zu den EDS-Untersuchungen wurden EELS-Spektren der freigesetzten Nanostrukturen (Abbildung 4-48) und der SiCN-Bulk-Keramik aufgenommen und für die quantitative Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in der Nanostruktur miteinander verglichen. Für die Auswertung wurden dabei die Absorptionskanten der jeweiligen Elemente herangezogen (Abbildung 4-49, rechts). Die Signalintensitäten der Absorptionskanten im EELS-Spektrum der SiCN-Bulk-Keramik wurden dem bekannten Gehalt der jeweiligen Elemente in der SiCN-Bulk-Keramik gleichgesetzt. Das Intensitätsverhältnis der Signale der beiden EELS-Spektren spiegelt das Mengenverhältnis der Elemente in den untersuchten Proben wieder. Die exakte chemische Zusammensetzung der SiCN-Bulk-Keramik ($\text{Si}_{0,82}\text{N}_{0,77}\text{O}_{0,08}$) wurde mit Hilfe der Heißgasextraktion sowie der Verbrennungsanalyse ermittelt (Tabelle 4-6).

In den EELS-Spektren der freigesetzten Nanostrukturen liegt die N K-Kante in Übereinstimmung zu den EDS-Spektren unterhalb der Nachweisgrenze des EELS-Systems, während die O K-Kante eine hohe Intensität zeigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den synthetisierten Nanostrukturen um sauerstoffreiche Siliciumkeramiken mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Si}_{0,31}\text{O}_{1,36}$ handelt. Gleichwohl kann ein geringer Stickstoffgehalt unterhalb der Nachweisgrenze der eingesetzten Analysemethoden nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die SIMS-Untersuchung wurde an einer infiltrierten und anschließend bei 1100 °C keramisierten Aluminiumoxid-Membran durchgeführt. Das Konzentrationsprofil der relevanten Elemente dieser Probe ist im zeitaufgelösten Massenspektrum in Abbildung 4-50 graphisch aufgetragen. Bei dieser Untersuchung

stellt die chemische Zusammensetzung des keramischen SiCN-Deckfilms auf der Oberfläche der Aluminiumoxid-Membran das Referenzsystem dar.

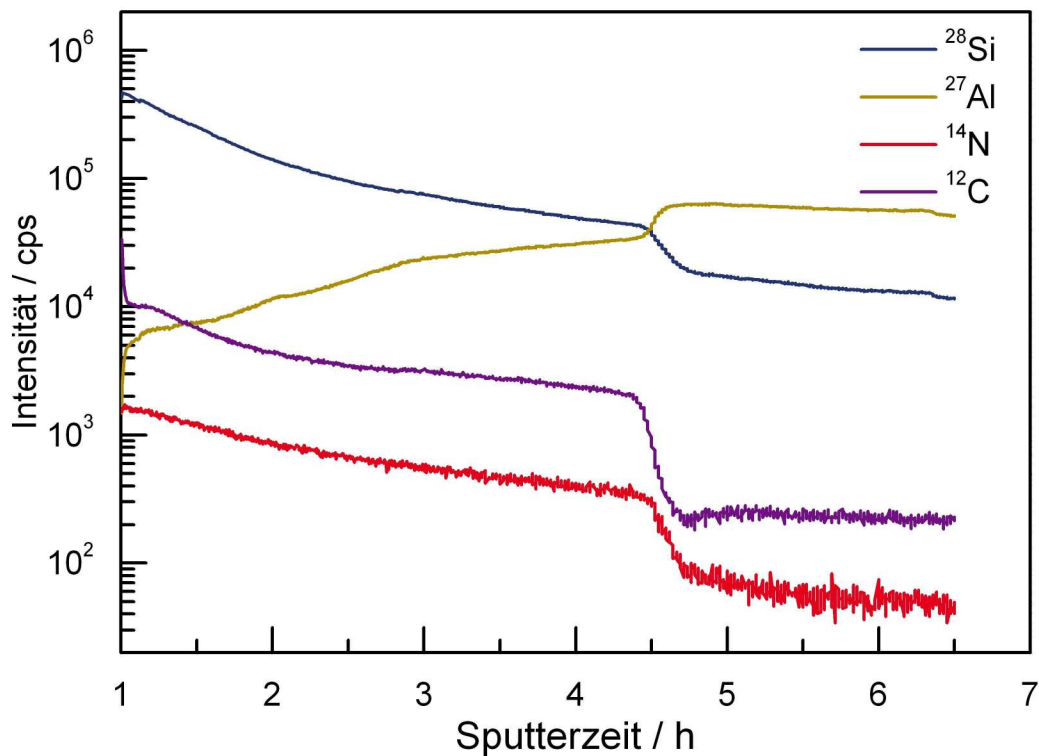


Abbildung 4-50: SIMS-Tiefenprofil-Spektrum der in Aluminiumoxid-Membran eingebetteten Nanostrukturen.

Nach einer Sputterzeit von vier Stunden ist eine Stufe in den Signalintensitäten zu erkennen, die den Übergang von der keramischen Schicht zur infiltrierten Aluminiumoxid-Membran anzeigt. Sowohl in der keramischen Deckschicht als auch in der infiltrierten Membran verlaufen die Signalintensitäten der Ionen $m/z = 12, 14$ und 28 parallel zueinander und es gibt keine Hinweise auf einen möglichen Konzentrationsgradienten der Elemente in Abhängigkeit von der Eindringtiefe. Die Abnahme der ²⁸Si-Intensität am Übergang von der keramischen Deckschicht zur infiltrierten Membran ist deutlich geringer als die Abnahme der ¹²C- bzw. ¹⁴N-Intensität. Hieraus lässt sich folgern, dass die ¹²C/²⁸Si- und ¹⁴N/²⁸Si-Intensitätsverhältnisse in den eingebetteten SiCN-Nanostrukturen geringer sind als in der SiCN-Deckschicht und somit ein niedrigerer Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt in den Nanostrukturen vorliegt. Durch die Ergebnisse der Sekundärionen-Massenspektrometrie wird deutlich, dass der keramische Vorläufer während des Keramisierungsprozesses durch sauerstoffhaltige Zersetzungsprodukte der Aluminiumoxid-Membranen hydrolysiert und oxidiert wird. Aus der quantitativen Auswertung des Massenspektrums wird für die eingebetteten Nanostrukturen die chemische Zusammensetzung von $\text{SiC}_{0,30}\text{N}_{0,40}\text{O}_{0,80}$ ermittelt. Die Berechnung des Sauerstoffgehalts basiert hier auf der vollständigen Sättigung des Siliciums mit den Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu SiC , Si_3N_4 und SiO_2 .^[159, 187, 188]

Die Ergebnisse der analytischen Transmissionselektronenmikroskopie sowie der Sekundärionen-Massenspektrometrie zeigen deutlich, dass der infiltrierte präkeramische Vorläufer bei der Keramisierung durch Abbauprodukte der Aluminiumoxid-Membranen oxidiert wird und die keramischen Nanostrukturen bei der Freilegung durch den Ätzprozess zusätzlich beschädigt werden. Beide Analysemethoden liefern für die Nanostrukturen gleiche Kohlenstoffgehalte und belegen somit, dass der Abbau des Kohlenstoffs in der Keramik während der Keramisierung stattfindet. Der gravierende Stickstoffverlust in den SiCNO-Nanostrukturen nach dem Auflösen der Aluminiumoxid-Membranen wird durch die Hydrolyse des Si_3N_4 -Anteils verursacht. Die verhältnismäßig hohe Hydrolyseaffinität des Siliciumnitrids wurde bereits im 19. Jahrhundert für die technische Ammoniak-Herstellung genutzt. Im Fall der hier betrachteten SiCNO-Nanostrukturen liegen aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts gemischte ($\text{SiN}_{4-x}\text{O}_x$, $x = 1 - 3$)-Koordinationen vor, die unter den Ätzbedingungen bevorzugt hydrolysiert werden.

4.2.6 Zusammenfassung - Diskussion

Die templat-gestützte Synthese erweist sich für die Nanostrukturierung präkeramischer Siliciumpolymere als eine leistungsstarke Methode. Die Stärke dieser Methode liegt in der Kombination der infiltrationsfähigen Siliciumpolymere mit der Temperaturbeständigkeit der Aluminiumoxid-Membranen. Der Einsatz geeigneter Siliciumpolymere bietet die Möglichkeit zur Synthese von Nanostrukturen mit maßgeschneiderter chemischer Zusammensetzung.^[174] Darüber hinaus sind, durch die Wahl der polymeren Vorläufer sowie geeigneter Bedingungen bei der thermisch induzierten Vernetzung, hohle Nanoröhren oder massive Nanostäbe herstellbar, wie die vorliegende Arbeit zeigt. Die Aluminiumoxid-Membranen sind mit einer großen Bandbreite bezüglich ihres Porendurchmessers sowie ihrer Porenlänge als Template verfügbar^[277] und erlauben so die Herstellung von Nanostrukturen mit maßgeschneiderten geometrischen Aspektverhältnissen.

Sauerstofffreie nanostrukturierte Siliciumkeramiken sind mit aluminiumoxid-basierten Templaten aufgrund der unerwünschten chemischen Wechselwirkung des Aluminiumoxids mit den präkeramischen Siliciumpolymeren bzw. den polymerabgeleiteten Siliciumkeramiken während des Keramisierungsprozesses nicht herstellbar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte mit Hilfe spektroskopischer Analysemethoden eine deutliche Erhöhung des Sauerstoffgehalts in den SiCN-Nanostrukturen festgestellt werden. Basierend auf der detaillierten Charakterisierung des präkeramischen Vorläufers (Abschnitt 4.1.3.2) und der eingesetzten Aluminiumoxid-Membranen (Abschnitt 4.1.4.2) sind die Faktoren identifiziert worden, die zur Sauerstoffverunreinigung der keramischen Nanostrukturen führen.

Einen entscheidenden Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der späteren Nanostrukturen üben die temperaturabhängigen Umwandlungen des Aluminiumoxids im betrachteten Temperaturbereich bis

1100 °C aus. Die Porenwände der Aluminiumoxid-Membranen bestehen aus Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydroxid (AlO(OH)) sowie weiteren Aluminiumsalzen der Elektrolyt-Anionen aus dem Herstellungsprozess der Membranen und enthalten beträchtliche Mengen an Wasser.^[340, 341] Während der thermischen Behandlung neigen die Aluminiumoxid-Membranen zur Freisetzung des Wassers. Aufgrund der kinetisch gehemmten Phasenumwandlungen des Aluminiumoxids erstreckt sich die Wasserabspaltung über den gesamten Temperaturbereich (Abbildung 4–38). Folglich sind die infiltrierten Siliciumpolymere kontinuierlich dem freigesetzten Wasser ausgesetzt und werden in Abhängigkeit von der Hydrolyseaffinität ihrer funktionellen Gruppen bereits bei niedrigen Temperaturen mit chemisch gebundenem Sauerstoff verunreinigt. Im mittleren Temperaturbereich trägt das freigesetzte Wasser zur Oxidation des keramisierten Vorläufers bei.

Gegen Ende des Keramisierungsprozesses, im Temperaturbereich oberhalb von 900 °C, findet die Abspaltung des Kohlendioxids und Schwefeldioxids statt. Bei der Entstehung des α -Al₂O₃ wird eine hohe Sauerstoffdiffusion verzeichnet und aus dem Ellingham-Diagramm für Aluminiumoxid wird deutlich, dass mit steigender Temperatur ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck vorliegt.^[347] Diese Vorgänge führen zur Anreicherung des Sauerstoffs in den Nanostrukturen. Offensichtlich wird durch partielle Hydrolyse des Infiltrats die Bildung einer effektiven Passivierungsschicht^[196] an der Oberfläche der Nanostrukturen verhindert, wodurch Sauerstoff tief in die Nanostrukturen eindiffundieren kann.

Die Freilegung der keramischen Nanostrukturen aus der Aluminiumoxid-Membran durch Ätzen führt zur weiteren Beschädigung der SiCNO-Nanostrukturen. Unter den gegebenen Bedingungen des Ätzprozesses wird die Morphologie der Nanostrukturen beeinflusst und ihre chemische Zusammensetzung verändert. Durch die Wahl der Ätzbedingungen können isolierte Nanostrukturen oder Bündel aggregierter Nanostrukturen präpariert werden. Aufgrund des Aufquellens der Korngrenzen^[402] der Aluminiumoxid-Membranen im alkalischen Medium werden die Nanostrukturen enormen mechanischen Spannungen ausgesetzt, wodurch sie fragmentiert werden und nur einen Bruchteil der Porenlänge des Templates aufweisen. Sie liegen zum größten Teil als einzelne Nanostrukturen vor. Wesentlich gravierender sind die Folgen des Ätzprozesses auf die chemische Zusammensetzung. Aufgrund der partiellen Hydrolyse des Polyvinylsilazans VL20 zu Beginn der thermischen Behandlung verlieren die keramischen SiCNO-Nanostrukturen ihre Oxidationsbeständigkeit gegenüber den eingesetzten Ätzmedien. Dadurch hydrolysiert der Si₃N₄-Anteil in den Nanostrukturen vollständig und wandelt sich schließlich zu Siliciumdioxid um. Nach dem Abschluss des Ätzprozesses liegen SiOC-Nanostrukturen vor. Dagegen weist die polyvinylsilazan-abgeleitete SiCN-Bulk-Keramik keine Oxidation unter den gleichen Ätzbedingungen auf, wie mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) festgestellt wurde.

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurde ein einzigartiges Keramisierungsverhalten der polymerabgeleiteten Keramiken festgestellt. Im Gegensatz zum Schrumpfungsverhalten der polymerabgeleiteten SiCN-Bulk-Keramiken^[175, 188] unterliegt Polyvinylsilazan VL20 in den Poren der Aluminiumoxid-Membran keiner Schrumpfung. Die hergestellten Nanostrukturen weisen nach ihrer Freisetzung die Aspektverhältnisse der Porenkanäle des Templates auf. Die Dichte bzw. die Porosität der Nanostrukturen konnten nicht bestimmt werden. Aus diesem Grund sind keine Aussagen über den Keramisierungsmechanismus der Siliciumpolymere in der Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen möglich.

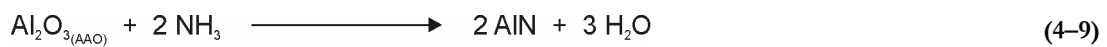
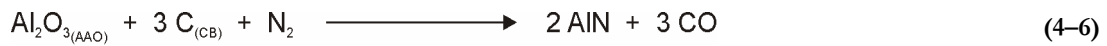
4.3 Aluminiumnitrid-Template / Membranen

4.3.1 Untersuchtes System

Die Voruntersuchungen belegen eine erhöhte Reaktivität der Aluminiumoxid-Membranen gegenüber den polymerabgeleiteten SiCN-Nanostrukturen. Daher werden in der vorliegenden Arbeit Untersuchungen zur Entwicklung nichtoxidischer Template angestellt, die eine thermische Formbeständigkeit und ein chemisch inertes Verhalten gegenüber den SiCN-Keramiken aufweisen. Aluminiumnitrid stellt für die Herstellung sauerstofffreier SiCN-Nanostrukturen ein geeignetes Templat-Material dar und bietet eine Reihe von Vorteilen, wie im Abschnitt 2.4.4 bereits beschrieben. Zu den wichtigen Voraussetzungen gehören der direkte Einsatz des Aluminiumoxids als Ausgangsmaterial^[357, 362, 366] und die Möglichkeit der Übertragung der Morphologie des Aluminiumoxids auf das Aluminiumnitrid durch die *shape memory synthesis*.^[356, 406] Beide Eigenschaften nominieren die Aluminiumoxid-Membranen (AnodiscTM membrane filters, Whatman[®] Inc., Anodisc13 / 0,20 μm) für ihre Umwandlung zu Aluminiumnitrid-Membranen.

Die durchgeführten Untersuchungen legen die Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen bei hoher Temperatur zu Grunde, wobei das Hauptaugenmerk auf die Erhaltung der Porenstruktur nach der chemischen Umwandlung gerichtet ist. Für das Gelingen der Herstellung der Aluminiumnitrid-Membranen mit der gewünschten Porenstruktur stellt eine möglichst niedrige Umwandlungstemperatur den entscheidenden Parameter dar, bei der noch keine Verformung der Membranenstruktur auftritt und die Umwandlung auf einer diffusionskontrollierten Festkörperreaktion beruht.^[356, 366, 406] Dagegen basiert die klassische Nitridierung des Aluminiumoxids auf der Gasphasenreaktion des $\text{Al}_2\text{O}_{(g)}$ mit der reduzierenden Reaktionskomponente und führt erst ab 1500 °C zum quantitativen Umsatz.^[407, 408, 409] In der vorliegenden Arbeit sind die Nitridierungsuntersuchungen bei 1200 °C durchgeführt. Bei dieser Temperatur weisen die Aluminiumoxid-Membranen eine exzellente Morphologiestabilität (Abbildung 4–41) bis zur vollständigen Umwandlung in die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Modifikation (Abbildung 4–40) auf.

Für die Ermittlung der geeigneten Reaktionsbedingungen wurden sowohl die reduzierende Komponente als auch die Atmosphäre variiert. Als reduzierende Komponente wurde graphitischer Kohlenstoff (Fluka Graphit $S_{\text{BET}} = 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) bzw. Industrieruß (BLACK PEARLS[®] 2000, $S_{\text{BET}} = 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $V_p = 330 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) eingesetzt, der den Sauerstoff des Aluminiumoxids chemisch bindet und als Kohlenmonoxid aus dem System entfernt.^[359] Die Nitridierung erfolgte in Stickstoff^[359] sowie in Ammoniak-Atmosphäre.^[364] Des Weiteren wurden Versuche zur Gas-Reduktion/Nitridierung^[356] mit einem Ammoniak/Isobutan-Gemisch und die Direktnitridierung^[338] mit Ammoniak durchgeführt. Die untersuchten Reaktionen inklusive der zu erwartenden Reaktionsprodukte sind in folgenden Reaktionsgleichungen zusammengefasst.



Die carbothermische Reaktion und die Direktnitridierung der Aluminiumoxid- zu Aluminiumnitrid-Membranen stellen stark endotherme Gesamtprozesse dar. Die Standardreaktionsenthalpie ($\Delta H_{25^\circ\text{C}}^0$) der Aluminiumnitrid-Herstellung liegt im Bereich zwischen 708 und 932 kJ mol⁻¹ und wird von der eingesetzten reduzierenden Komponente festgelegt.^[368] Unter den betrachteten Reaktionsbedingungen ist jedoch die Freie Enthalpie ΔG der Systeme negativ (exergonische Reaktionen) und somit der Reaktionsablauf freiwillig.^[365] Allerdings liefern beide Nitridierungsreaktionen, trotz ihrer günstigen Thermodynamik erst oberhalb von 1500 °C phasenreines Aluminiumnitrid.^[359, 365] Im Gegensatz zu literaturbekannten Untersuchungen auf diesem Gebiet bieten die Aluminiumoxid-Membranen eine Reihe von Vorteilen, die eine Reaktionsdurchführung bei 1200 °C befürworten. Dazu gehören der röntgenamorphe Zustand, die große Oberfläche sowie ihre niedrige Dichte in Kombination mit den dünnen Porenwänden (ca. 70 nm), die eine schnelle Diffusion des Stickstoffs in den Festkörper ermöglichen.^[407] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der Nitridierungsgrad der Aluminiumoxid-Membranen in Abhängigkeit von der Reaktivität und dem Reduktionspotenzial der reduzierenden Komponenten untersucht.

4.3.2 Nitridierungsexperimente

Die carbothermische Reaktion und Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen wurde bei allen oben beschriebenen Reaktionen (4-6) - (4-9) unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Aluminiumoxid-Membranen bzw. die im Kohlenstoff eingebetteten Aluminiumoxid-Membranen wurden unter einem Argonstrom von 70 SCCM auf 700 °C erhitzt und für eine Stunde isotherm ausgelagert. Unter den gewählten Auslagerungsbedingungen bleibt der röntgenamorphe Zustand des Aluminiumoxids in den Membranen erhalten. Anschließend wurde der Argonstrom durch den jeweiligen Reaktivgas-Strom ersetzt und die Aluminiumoxid-Membranen mit 2 K min⁻¹ auf 1200 °C erhitzt. Analog zur klassischen Nitridierung des Aluminiumoxids ist die Auslagerungsdauer auf maximal fünf Stunden begrenzt.^[409]

Die Phasenreinheit des Produkts der verschiedenen Nitridierungsreaktionen des Aluminiumoxids in polykristallines Aluminiumnitrid^[366] wird in der Literatur ausschließlich mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht.^[356] Die Untersuchung der behandelten Membranen erlaubt die Klassifizierung der Nitridierungsreaktionen in drei Kategorien, da eine deutliche Abhängigkeit zwischen der

Reaktionstemperatur und der Reaktivität des jeweils eingesetzten Reaktivgases gegenüber dem Aluminiumoxid zu erkennen ist. Die durchgeführten Nitridierungsreaktionen liefern Membranen, die als röntgenamorphes Aluminiumoxid oder polykristallines Aluminiumoxid-Phasengemisch sowie als polykristalline Aluminiumnitrid-Membranen vorliegen. Im Gegensatz dazu wandeln sich die Aluminiumoxid-Membranen bei den selben Auslagerungsbedingungen (1200 °C, 5 h) unter Argonatmosphäre in α -Al₂O₃ (Korund) (Abbildung 4–40) um.

Die Entstehung polykristalliner Aluminiumoxid-Membranen wird bei zwei Reaktionen festgestellt. Es handelt sich um die carbothermische Reaktion mit Industrieruß unter Stickstoffstrom (4–6) sowie der Gas-Reduktion/Nitridierung mit einem Ammoniak/Isobutan-Gemisch (4–8) in einem Volumenverhältnis von 90 : 10. In beiden Fällen bestehen die Membranen aus einem θ / α -Al₂O₃-Phasengemisch. Aus dem Vergleich der relativen Intensitäten der Reflexe beider Phasen (Abbildung 4–52) wird deutlich, dass die θ -Al₂O₃-Modifikation die Hauptphase des Aluminiumoxids darstellt. Bei der Gas-Reduktion/Nitridierung kommt die α -Al₂O₃-Modifikation in geringer Konzentration in Form von Nanokristalliten vor, wie die breiten Reflexe bei $2\theta = 15,9^\circ$ bzw. $19,6^\circ$ belegen.

Die Bildung des θ / α -Al₂O₃-Phasengemisches statt der gewünschten AlN-Phase bei der carbothermischen Reaktion und Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen unter Stickstoffatmosphäre hat offensichtlich zwei Ursachen. Zum einen reicht die thermische Energie bei 1200 °C nicht aus, um die Stickstoffmoleküle für den Einbau in das Aluminiumoxid-Gitter zu dissoziieren ($\Delta_{\text{Diss}}H^0_{\text{N}_2} = 941 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[368] und zum anderen ist die Sauerstoffdiffusion im Aluminiumoxid unter diesen Bedingungen gering, sodass die Nitridierung des Aluminiumoxids bestenfalls an der Membranoberfläche stattfindet.

Bei der Gas-Reduktion/Nitridierung wird die Oberfläche der Aluminiumoxid-Membranen von einer vollständig geschlossenen Kohlenstoffschicht bedeckt, die durch die thermische Zersetzung des Isobutans abgeschieden wird. Die Kohlenstoff-Beschichtung weist einen metallischen Glanz auf, der auf einen graphitartigen Aufbau hindeutet. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen eine intakte und glatte Oberfläche dieser Schicht, die eine hohe Beständigkeit gegenüber Ammoniak aufweist. Nach Entfernung der Kohlenstoff-Schicht von der Membran wird die Entstehung von Kohlenstoff-Nanoröhren in den Poren festgestellt (Abbildung 4–51). Die Untersuchung der Kristallinität der behandelten Aluminiumoxid-Membranen zeigt die Entstehung eines θ / α -Al₂O₃-Phasengemisches (Abbildung 4–52) und bestätigt die schwache Wechselwirkung des Ammoniaks mit der Oberfläche der Aluminiumoxid-Membranen, die ausschließlich durch die geschlossene Kohlenstoff-Schicht unterbunden wird.

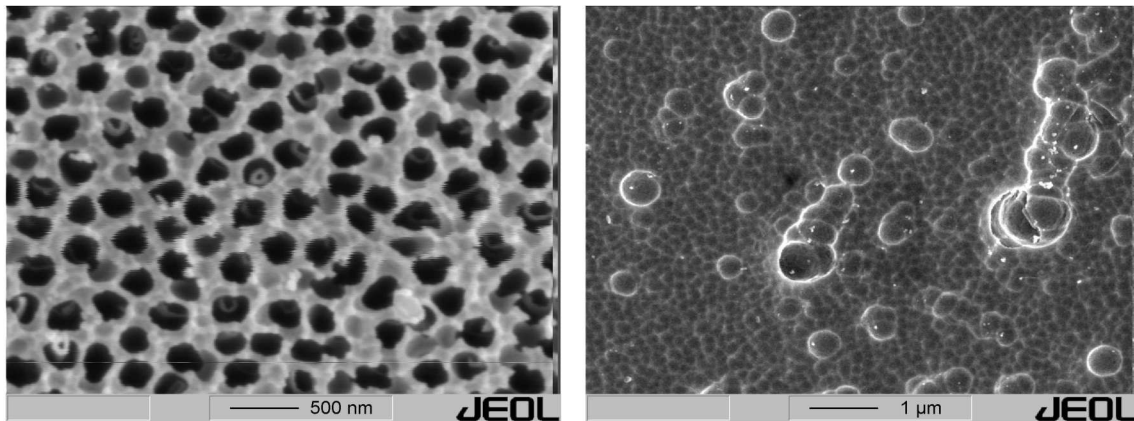


Abbildung 4–51: REM-Aufnahme der Aluminiumoxid-Membran nach dem Nitridierungsversuch mit Ammoniak/Isobutan-Atmosphäre (links) und der dabei entstehenden Kohlenstoff-Schicht (rechts.)

Die Reaktion zwischen Ammoniak und Aluminiumoxid-Membran ist unter den gewählten Nitridierungsbedingungen kinetisch gehemmt. Die Aluminiumoxid-Membranen weisen nach fünfstündiger Auslagerung bei 1200 °C unter Ammoniak-Atmosphäre einen röntgenamorphen Zustand auf, der selbst bei einer verdoppelten Auslagerungszeit unter den gleichen Bedingungen erhalten bleibt (Abbildung 4–52). Der Nitridierungsgrad der Aluminiumoxid-Membranen wurde nicht explizit untersucht und die Ergebnisse der Röntgenbeugung geben keine eindeutigen Hinweise auf die Entstehung intermediärer Aluminiumoxytnitrid-Phasen.^[410] Dennoch wird für die Stabilisierung des röntgenamorphen Zustands der Aluminiumoxid-Membranen der Einbau von Stickstoff in das Aluminiumoxid-Gitter angenommen. Die Kristallisation des Aluminiumoxids wird schließlich durch die Stickstoff-Besetzung der Gitterplätze gehindert und die niedrige Reaktivität des Ammoniaks gegenüber dem Aluminiumoxid bei 1200 °C reicht für die quantitative Umwandlung in Aluminiumnitrid nicht aus.^[364]

Die Umwandlung der Aluminiumoxid- in Aluminiumnitrid-Membranen mit Ammoniak als Reaktivgas gelingt nur in Gegenwart von Kohlenstoff in der Reaktionszone. Das entsprechende Röntgendiffraktogramm weist ausschließlich Reflexe des polykristallinen Aluminiumnitrids auf (Abbildung 4–52). Die Reflexe besitzen hohe Intensitäten mit einer schmalen Halbwertsbreite. Aus den Kenngrößen der Reflexe lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 4-4) eine Kristallitgröße von 115 Å ermitteln. Die hohe Kristallinität der Aluminiumnitrid-Membranen deutet auf die quantitative Nitridierung des Aluminiumoxids hin und wird bereits nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden erreicht.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_{hkl}} \quad \text{Gl. 4-4}$$

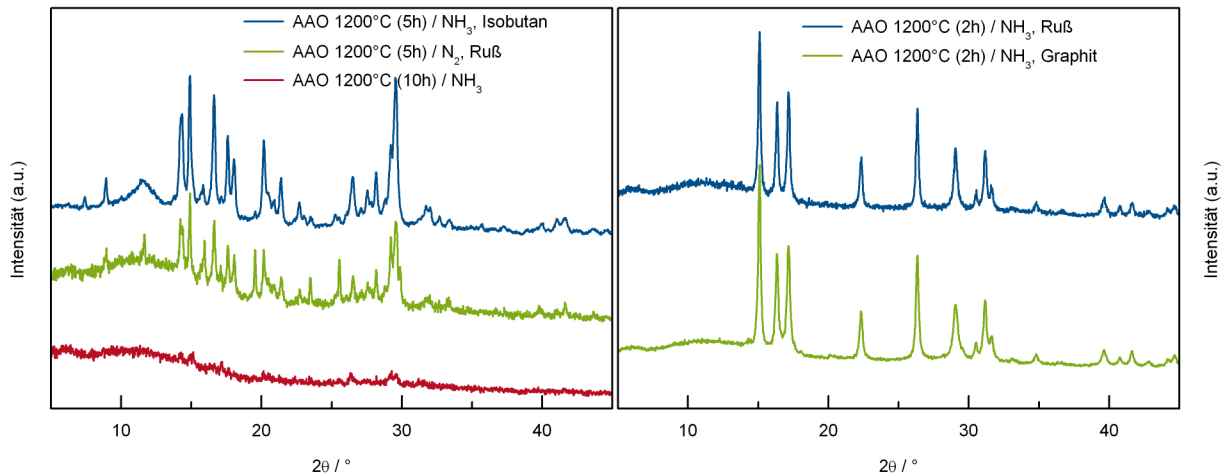


Abbildung 4–52: Röntgendiffraktogramme der Membranen nach Nitridierungsversuchen unter verschiedenen Bedingungen bei 1200 °C.

Bei den Nitridierungsuntersuchungen in Gegenwart von Kohlenstoff zeigt Ammoniak bereits bei niedrigen Temperaturen eine erhöhte Reaktivität gegenüber den Aluminiumoxid-Membranen. Offensichtlich ermöglichen die dünnen Porenwände in Kombination mit den darin enthaltenen Elektrolyt-Verunreinigungen und dem röntgenamorphen Zustand der Membranen selber den Einbau und die Diffusion des Stickstoffs über die Korngrenzen des Aluminiumoxids. Die Besetzung der Gitterplätze mit Stickstoff stabilisiert unter den entsprechenden Nitridierungsbedingungen die Modifikationen der Übergangsaluminiumoxide (δ , θ -Al₂O₃) und hemmt ihre Umwandlung zu α -Al₂O₃.

Mechanistisch betrachtet beruht die hohe Reaktivität des Ammoniaks gegenüber den Aluminiumoxid-Membranen auf dem Austausch von Hydroxy- gegen Amid-Ionen (NH₂) während der thermischen Auslagerung der Aluminiumoxid-Membranen unter Ammoniak, wodurch der röntgenamorphe Zustand erhalten bleibt. Die Entstehung des Aluminiumnitrids in Gegenwart von Kohlenstoff wird auf die Reaktion des Ammoniaks mit dem Kohlenstoff zu Cyanwasserstoff zurückgeführt. Die Reaktion des Cyanwasserstoffs mit den Aluminiumoxid-Membranen basiert auf der lokalen Entfernung des Sauerstoffs und dem parallel verlaufenden Einbau des Stickstoffs in das Aluminiumoxid-Gitter über die Gasphase.^[159, 209]

4.3.3 Charakterisierung der Aluminiumnitrid-Membranen

4.3.3.1 Morphologie

Die Charakterisierung der Aluminiumnitrid-Membranen erfolgte an Proben, die durch Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen unter Ammoniak-Atmosphäre in Gegenwart von Industrieruß (4–7) bei 1200 °C für zwei Stunden hergestellt wurden. Der Einfluss der Nitridierung auf die Oberflächenbeschaffenheit sowie die Porenstruktur der Membranen wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Quecksilberporosimetrie untersucht. Die ermittelten Befunde werden mit den entsprechenden Ergebnissen der Untersuchungen an Aluminiumoxid-Membranen verglichen.

Die hergestellten Aluminiumnitrid-Membranen zeigen vergleichbare Strukturmerkmale wie die Aluminiumoxid-Membranen. Die Seitenansicht der Aluminiumnitrid-Membranen weist die charakteristische Porenanordnung auf, die für unbehandelte (Abschnitt 4.1.4.1) bzw. für thermisch behandelte Aluminiumoxid-Membranen (Abschnitt 4.1.4.3) beschrieben wurde. Lediglich der Porendurchmesser verkleinert sich aufgrund der Zunahme der Porenwandstärke, was auf den Kornwachstum während der Festkörperreaktion schließen lässt. Die Bruchflächen der Aluminiumnitrid-Membranen weisen eine vergleichsweise höhere Oberflächenrauigkeit auf. Die Anordnung der eindimensionalen Porenkanäle bleibt erhalten. Die Aluminiumnitrid-Membranen weisen in ihrer gesamten Dimension keinerlei Beschädigungen oder Verformungen auf, die auf die Nitridierungsreaktion zurückzuführen sind. Die große strukturelle Ähnlichkeit der Aluminiumnitrid- zu den Aluminiumoxid-Membranen sind in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4–53 deutlich zu erkennen.

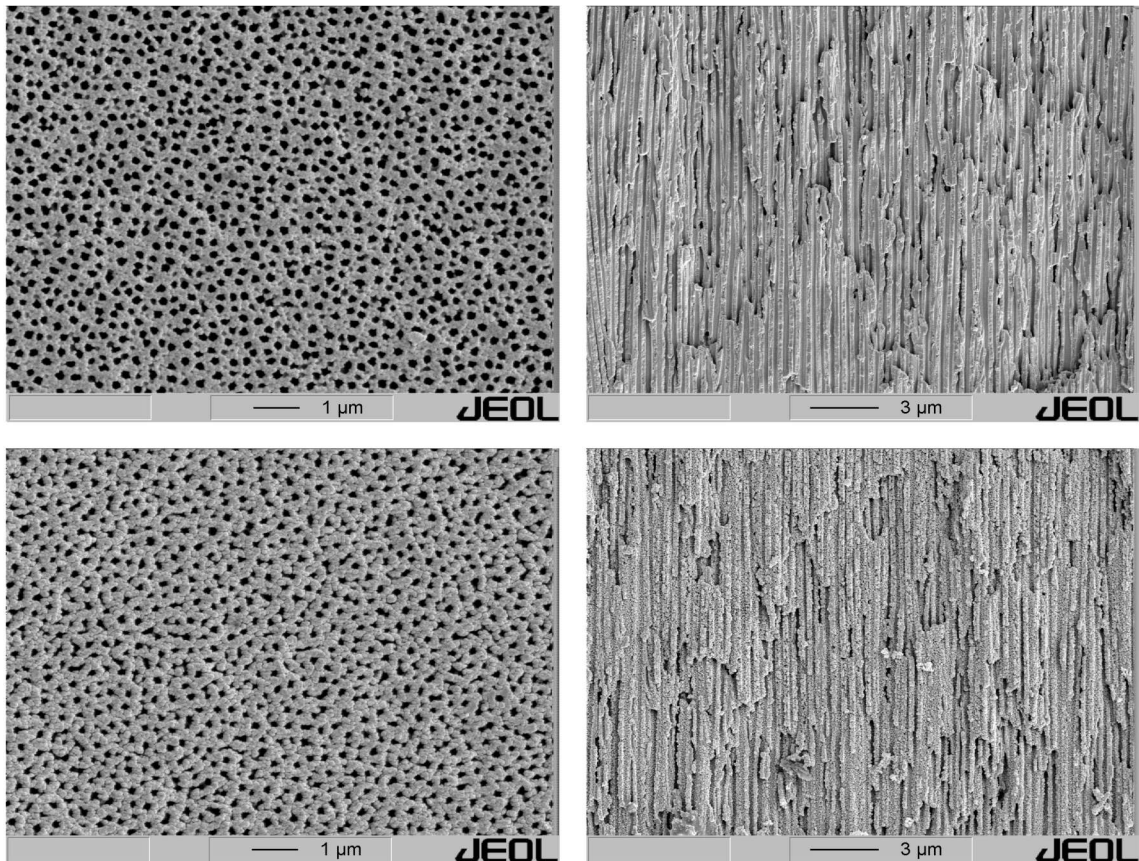


Abbildung 4–53: REM-Aufnahmen der Porenanordnung und der Bruchfläche der Aluminiumoxid-Membranen nach der Umwandlung in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (oben) und nach ihrer Nitridierung (unten).

Bei hoher Vergrößerung lässt sich die Topographie der Porenwände der Aluminiumnitrid-Membranen genauer erkennen (Abbildung 4–54). Die erhöhte Oberflächenrauigkeit und die Zunahme der Wandstärke werden durch das Wachstum einzelner Aluminiumnitrid-Kristallite hervorgerufen. Die Nitridierungsreaktion hat die Umwandlung der kubischen Struktur des Aluminiumoxids in die hexagonale Wurtzit-Struktur des Aluminiumnitrids zur Folge und ist mit einer Umordnung der Aluminiumatome im Gitter verbunden. Diese Umwandlung setzt an der Oberfläche des Aluminiumoxids ein und führt, mit dem Fortschreiten der Nitridierung, sowohl zum Wachstum der Kristallite im Inneren der Poren, wodurch der Durchmesser der Porenkanäle abnimmt als auch zum Wachstum der Aluminiumnitrid-Kristallite im Inneren der Porenwände, wodurch die Porenwandstärke zunimmt. Die Porenwände der Aluminiumnitrid-Membranen bilden eine dichte Mikrostruktur (Gefüge), welche die Hohlräume der einzelnen Porenkanäle vollständig voneinander trennt.

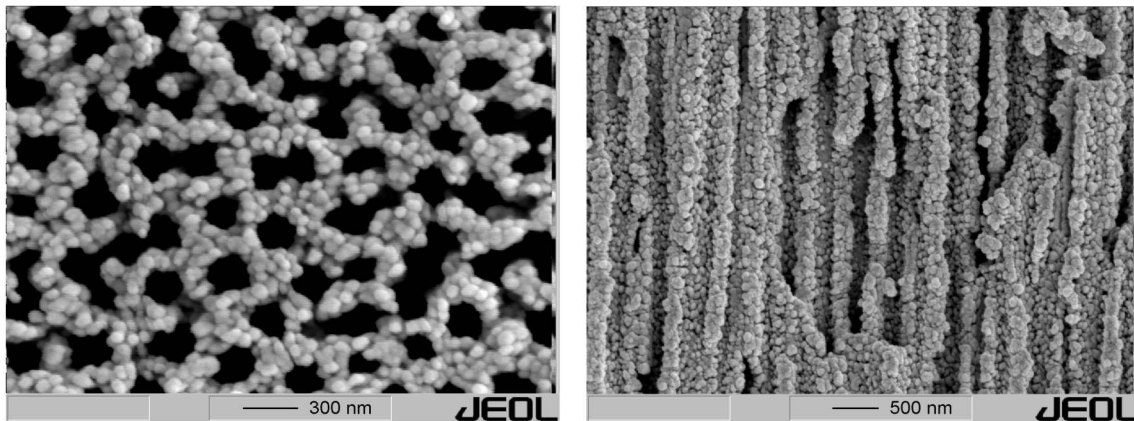


Abbildung 4–54: REM-Aufnahmen der Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiumnitrid-Membranen.

Die Veränderung der Porosität der Membranen durch die Nitridierung kann mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie exakt quantifiziert werden. So lässt sich eine eindeutige Erhöhung der spezifischen Oberfläche von $8,3$ auf $29,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei den Aluminiumnitrid-Membranen feststellen, was mit der Zunahme der Oberflächenrauigkeit übereinstimmt. Die Zunahme des spezifischen Gesamtporenvolumens von $0,40$ auf $0,55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ist auf die Berechnung zurückzuführen, bei der die Dichte des jeweiligen Materials berücksichtigt wird. Die Porosität der Aluminiumnitrid-Membranen bleibt dagegen unverändert und beträgt 73% .

Bei Poren mit einer Durchmesservertelung im Bereich zwischen 100 und 300 nm , die für die Herstellung quasi-eindimensionaler Nanostrukturen besonders geeignet sind, konnten weitere Veränderungen festgestellt werden, die auf die Nitridierungsreaktion zurückzuführen sind. So schrumpft der mittlere Porendurchmesser von 242 auf 173 nm und korreliert mit der Zunahme der Porenwandstärke (Abbildung 4–53). Das spezifische Porenvolumen dieser Poren beträgt $0,31 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die Ergebnisse der quecksilberporosimetrischen Untersuchungen der Aluminiumoxid- sowie der Aluminiumnitrid-Membranen sind in Tabelle 4–9 gegenübergestellt.

Tabelle 4–9: Quecksilberporosimetrisch ermittelte Charakteristika der Porenstruktur der Membranen (Anodisc™ membrane filters, Whatman® Inc.): (Al₂O₃) thermisch unbehandelt, (α -Al₂O₃) 1200 °C 5 h Ar, (AlN) 1200 °C 2 h NH₃/Industrieruß.

Membran	Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	AlN
Gesamtporenvolumen / cm ³ g ⁻¹	0,40	0,43	0,55
Porenvolumen ($D_p = 100 - 300$ nm) / cm ³ g ⁻¹	0,32	0,32	0,31
Spez. Gesamtoberfläche / m ² g ⁻¹	8,30	9,20	29,60
Porosität / %	58	74	73
Mittlerer Porendurchmesser / nm	242	244	173

Die Erhaltung der charakteristischen Porenstruktur der Membranen während der Nitridierungsreaktion gibt weitere Hinweise auf eine diffusionsbasierte Reaktion, bei der der Stickstoff, bei gleichzeitiger Reduktion des Aluminiumoxids, in die feste Phase eingebaut wird und zur Ausscheidung des polykristallinen Aluminiumnitrids führt. Durch das Wachstum der Kristallite nimmt die Oberflächenrauigkeit zu und führt schließlich zur Verdickung der Porenwände und damit zur Verkleinerung des mittleren Porendurchmessers.

4.3.3.2 Chemische Zusammensetzung

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Aluminiumnitrid-Membranen ist notwendig, um den Grad der Nitridierung und so den Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumoxid zu bestimmen, da dessen Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze der Röntgenbeugung liegt (Abbildung 4–52). Zur Bestimmung des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts wurde die Heißgasextraktion als Analysemethode herangezogen. Die Verteilung der Elemente an der Oberfläche der Membranen wurde mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Aus dem ermittelten N/O-Verhältnis wurde die Stöchiometrie des AlN/Al₂O₃-Phasengemisches berechnet.

Aufgrund der hohen Messgenauigkeit der Heißgasextraktion wurde diese Methode zusätzlich zur Ermittlung der optimalen Nitridierungsdauer nach der Reaktion (4–7) genutzt. Die bereits im Abschnitt 4.3.2 beschriebene und durch die Rietveld-Analyse belegte Unabhängigkeit der Kristallinität der Aluminiumnitrid-Membranen (Abschnitt 4.3.3.3) von der Nitridierungsdauer zwischen zwei und fünf Stunden wird durch die Elementaranalyse ebenfalls bestätigt. Sie liefert für beide Proben ein N/O-Gewichtsverhältnis von 5,60 bzw. 5,53. Die ermittelten N/O-Gewichtsverhältnisse liegen innerhalb der Messgeräteabweichung des verwendeten Elementaranalysators^[41] und belegen, dass die Nitridierungsreaktion (4–7) bereits nach einer zweistündigen Reaktionsdauer abgeschlossen ist. Der Stoffmengenanteil

an Aluminiumoxid ($\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) in den Aluminiumnitrid-Membranen beträgt 0,05 und deutet auf die Lage der thermodynamischen AlN/Al₂O₃-Gleichgewichtszusammensetzung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen hin.^[407] Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tabelle 4–10 zusammengestellt.

XPS-Untersuchungen belegen, dass die Oberfläche der Aluminiumnitrid-Membranen einen höheren Sauerstoffgehalt aufweist. Durch die Quantifizierung der XPS-Spektren wird ein N/O-Gewichtsverhältnis von 1,14 sowie ein Stoffmengenanteil an Aluminiumoxid ($\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) von 0,20 berechnet. Obwohl bei den XPS-Untersuchungen auch Aluminiumoxid-Membranen mit unterschiedlichen Modifikationen als Vergleichsproben verwendet wurden, konnte anhand der identischen Bindungsenergien der Elemente Aluminium und Sauerstoff in allen Proben nicht zwischen der stöchiometrischen Al₂O₃- und der AlN-Phase in den Aluminiumnitrid-Membranen unterschieden werden. Der erhöhte Sauerstoffgehalt deutet vielmehr auf eine Hydrolyse der Aluminiumnitrid-Oberfläche hin, die auf die Exposition der Membranen an Luft während der Probenpräparation zurückzuführen ist. Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der Aluminiumnitrid-Membranen ist in Tabelle 4–10 den Befunden der Elementaranalyse gegenübergestellt.

Tabelle 4–10: Chemische Zusammensetzung der Aluminiumnitrid-Membranen in Abhängigkeit von der Nitridierungsdauer und chemische Zusammensetzung der Aluminiumnitrid-Oberfläche nach Luftexposition.

Analyse	Nitridierung h	Zusammensetzung / Gew.-%			$\chi_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
		Al	N	O	
Heißgasextraktion	2	64,34	30,26	5,40	0,05
Heißgasextraktion	5	64,32	30,21	5,47	0,05
XPS	5	58,60	22,00	19,40	0,20

Die Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen verläuft unter den gewählten Reaktionsbedingungen quantitativ. Der niedrige Sauerstoffgehalt im Aluminiumnitrid deutet auf eine feine, defektartige Verteilung der Sauerstoffatome im Aluminiumnitrid-Gitter hin. Somit kann eine Sauerstoffverunreinigung der keramischen Nanostrukturen bei den bevorstehenden Infiltrationsversuchen weitgehend ausgeschlossen werden. Dennoch zeigen XPS-Untersuchungen eine hohe Hydrolyseaffinität der Aluminiumnitrid-Oberfläche, die eine sorgfältige Lagerung und Handhabung solcher Aluminiumnitrid-Membranen unter Luftausschluss erfordert.

4.3.3.3 Strukturaufklärung – Kristallinität

Die Umwandlung der Aluminiumoxid- in Aluminiumnitrid-Membranen unter Beibehaltung der Porenstruktur deutet auf eine diffusionsbasierte Festkörperreaktion hin, die an den Korngrenzen verläuft und durch die sukzessive Nitridierung des Aluminiumoxids fortschreitet. Zur Lokalisierung des Restsauerstoffs in den Aluminiumnitrid-Membranen wurde die Kristallinität des polykristallinen Aluminiumnitrids eingehend mit Hilfe der Röntgenbeugung und der Schwingungsspektroskopie untersucht.

Die wichtigsten Informationen über die Realstruktur der vorliegenden Aluminiumnitrid-Kristallite liefert die Rietveld-Analyse der Röntgendiffraktogramme. Die Rietveld-Analyse ist eine Methode zur Simulation von gemessenen Diffraktogrammen auf Basis der Kristall- und Mikrostruktur. Der Simulation werden die Strukturdaten (Raumgruppe, Atompositionen, Besetzungszahlen und Gitterparameter) des Aluminiumnitrids als Modell zu Grunde gelegt. Anschließend wird durch die Anpassung der Nullpunktverschiebung (*zero*), der Wellenlänge (*lambda*), der Skalierung (*scale*), der Kristallgrößenparameter (*Y*) sowie der Gitterparameter (*a*, *b=a*, *c*) eine optimale Übereinstimmung des simulierten mit dem aufgezeichneten Diffraktogramm angestrebt. Der Untergrund der Diffraktogramme wird dabei durch die Auswahl und Verfeinerung von zehn fixen Stützpunkten angepasst.^[412]

Für die Rietveld-Analyse wurden die Diffraktogramme der Aluminiumnitrid-Membranen herangezogen, deren chemische Zusammensetzung durch die Elementaranalyse bestimmt wurde (Tabelle 4–10). Die untersuchten Proben wurden mit unterschiedlichen Nitridierungsdauern (zwei und fünf Stunden) hergestellt. Die gemessenen Reflexe lassen sich allein mit Hilfe der Aluminiumnitrid-Phase erklären. Beide Proben enthalten keine röntgenographisch nachweisbaren Oxidphasen. Lediglich in den relativen Intensitäten der Reflexe unterscheiden sich die experimentell ermittelten von den simulierten Daten. Dies wird verstärkt bei niedrigem Winkelbereich festgestellt und deutet auf Punktdefekte hin, die durch eine Nichtstöchiometrie im Aluminiumnitrid-Gitter verursacht werden. Als Defekte können Aluminium-Leerstellen und Sauerstoffatome auf Stickstoffplätze in Betracht kommen, die besonders bei den niedrigtemperatur Synthesen entstehen.^[413] Der Einbau von Sauerstoff in das Aluminiumnitrid-Gitter wird besonders durch den relativ hohen sowie den von der Nitridierungsdauer unabhängigen konstanten Sauerstoffgehalt der Aluminiumnitrid-Membranen gestützt. Durch die Analyse der Diffraktogramme konnte das Vorliegen von kristallinen Aluminiumoxid-Phasen ausgeschlossen werden. Die Anpassung der Diffraktogramme der untersuchten Aluminiumnitrid-Membranen ist in Abbildung 4–55 gegenübergestellt.

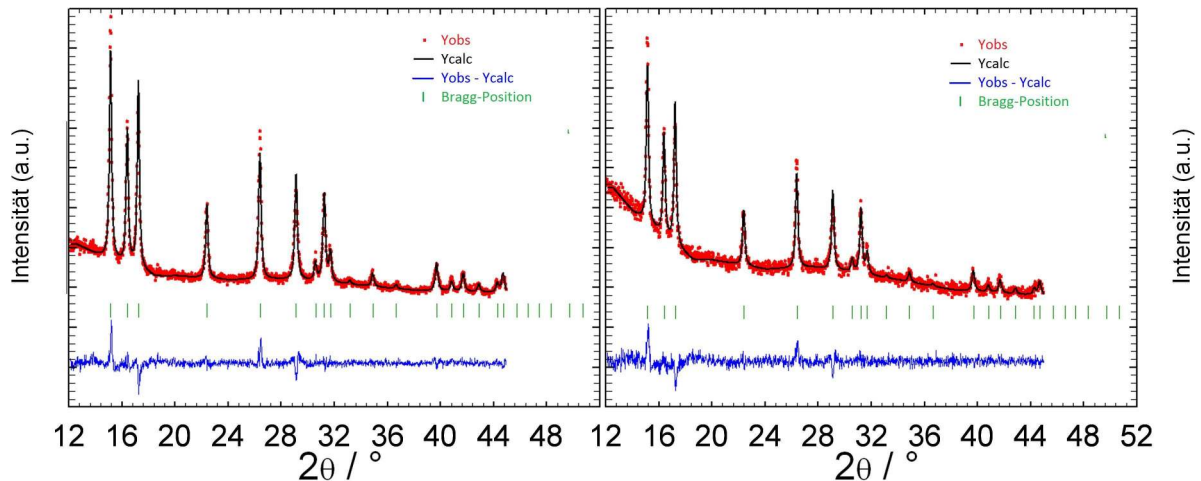


Abbildung 4–55: Rietveld-Analyse der Röntgendiffraktogramme von Aluminiumnitrid-Membranen nach einer Nitridierungsdauer von zwei Stunden (links) und fünf Stunden (rechts).

Durch Rietveld-Analyse konnte schließlich eindeutig bewiesen werden, dass die Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden abgeschlossen ist. Durch die Anpassung der Diffraktogramme konnte für beide Proben die gleiche Kristallitgröße von ca. 160 Å ermittelt werden, die offensichtlich unabhängig von der Nitridierungsdauer ist. Die verfeinerten Gitterparameter des Aluminiumnitrids in den Membranen sind in Tabelle 4–11 zusammengestellt und sind um 0,003 Å größer im Vergleich zu den bekannten Literaturwerten.^[414]

Tabelle 4–11: Kristallitgröße und Gitterparameter des Aluminiumnitrids in den Membranen ermittelt durch Rietveld-Analyse in Abhängigkeit von der Nitridierungsdauer.

AlN	Nitridierung	Kristallitgröße / Å	a / Å	c / Å
Membran	1200 °C 2h	160,27	3,112(4)	4,980(1)
Membran	1200 °C 5h	162,17	3,112(3)	4,982(8)
Pulver [Ref. 414]		400 nm	3,1093	4,9790

Die Raman-Spektroskopie ergänzt die Befunde der Rietveld-Analyse. Ein typisches Raman-Spektrum der Aluminiumnitrid-Membranen nach einer Nitridierungsdauer von zwei Stunden ist in Abbildung 4–56 dargestellt. Der Untergrund des Spektrums weist eine hohe Intensität auf, die auf die Fluoreszenz des Aluminiumnitrids zurückzuführen ist. Die Fluoreszenz wird durch Anregung der Elektronen-Löcher im Valenzband der Elektronenstruktur durch Absorption des Laserstrahls verursacht, die rasch zum Grundzustand zurückkehren und ihre Energie als Licht derselben Energie emittieren.

den Membranen selbst bei hoher Temperatur unter Reaktivgas. Dieses Temperaturverhalten erlaubt den Einsatz solcher Membranen als nichtoxidisches Templat für Hochtemperaturanwendungen. Der Restsauerstoff ist den Raman-Untersuchungen zur Folge im AlN-Gitter in Form von Punktdefekten eingebaut und stellt daher keine mögliche Quelle für eine Sauerstoffverunreinigung der Infiltrate dar.

4.3.4 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Porenstruktur der Aluminiumnitrid-Membranen wurde ebenfalls untersucht. Hierzu wurden die Membranen nach der Nitridierung erneut unter Argonatmosphäre auf 1400 °C erhitzt und unter diesen Bedingungen für zwei Stunden ausgelagert. Anschließend wurde die Porenstruktur der ausgelagerten Aluminiumnitrid-Membranen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 4-57).

Der Vergleich der Porenstruktur der Membranen vor und nach der thermischen Auslagerung zeigt keine Veränderung. Obwohl die Aluminiumnitrid-Membranen aus Nanokristalliten bestehen, ist kein sichtbares Kristallwachstum oder ein Versintern der Kristallite zu erkennen. Dadurch bleiben sowohl die Morphologie der eindimensionalen Poren als auch die Oberflächenrauigkeit erhalten. Die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung wurden nach der thermischen Auslagerung der Membranen nicht untersucht.

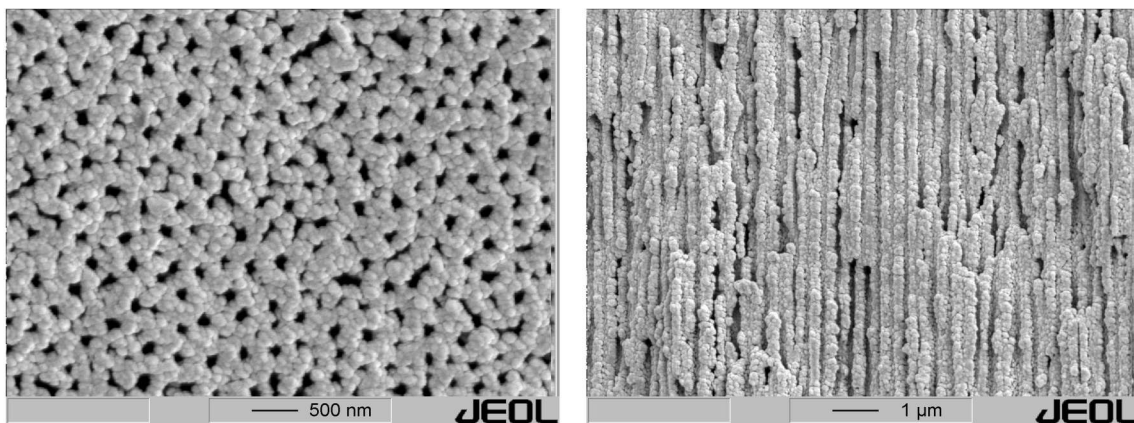


Abbildung 4-57: REM-Aufnahmen der Aluminiumnitrid-Membran nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Durch die hohe thermische Stabilität der Porenstruktur stellen die Aluminiumnitrid-Membranen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, ein neuartiges nichtoxidisches Templat-Material für Hochtemperaturanwendungen dar. Ihre thermische Stabilität übertrifft beim Weiten die thermische Stabilität der Aluminiumoxid-Membranen, die neben den zahlreichen Phasenumwandlungen zusätzliche Deformationen (Abbildung 4-41) während der Auslagerung bei 1400 °C zeigen.

4.3.5 Ätzverhalten

Die Hydrolyse der Aluminiumnitrid-Membranen wurde bereits durch XPS-Untersuchungen nachgewiesen. Dabei entsteht unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit eine dünne Passivierungsschicht aus Aluminiumhydroxid (Al(OH)₃) an der Oberfläche.^[367] Das Ätzverhalten der Aluminiumnitrid-Membranen wurde ausschließlich mit Säuren untersucht. Trotz der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Aluminiumnitrids weisen die Aluminiumnitrid-Membranen gegenüber den Säuren bei Raumtemperatur eine außerordentliche Beständigkeit auf. Erst durch Behandlung mit 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung bei 110 °C erfolgt ihre vollständige Auflösung.



Die Beständigkeit des Aluminiumnitrids gegenüber der Phosphorsäure bei Raumtemperatur wird auf die Entstehung des schwerlöslichen Aluminiumphosphats zurückgeführt.^[369] Dessen Löslichkeit erhöht sich bei 110 °C und führt schließlich zur Auflösung der Membranen.

4.3.6 Nitridierungsmechanismus

Die carbothermische Reaktion und Nitridierung des Aluminiumoxids stellt die wichtigste großtechnische Synthese für hochwertiges Aluminiumnitrid-Pulver dar. Der Reaktionsverlauf wurde in den letzten Jahren systematisch untersucht und je nach Ausgangsmaterialien, insbesondere der reduzierenden Komponenten, konnten zahlreiche komplexe Mechanismen vorgeschlagen werden. Alle gemeinsam sind für eine quantitative Umsetzung bei Temperaturen oberhalb 1500 °C und längeren Auslagerungszeiten verantwortlich.^[359, 419, 420] Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte hingegen eine vollständige Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen bereits bei 1200 °C erfolgreich durchgeführt werden. Der Verlauf der Nitridierungsreaktion wurde mit zwei Versuchsreihen eingehender untersucht.

In der ersten Versuchsreihe wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen der Einfluss der Temperatur auf den Nitridierungsgrad der Aluminiumoxid-Membranen untersucht. Dabei wurden die in Industrieruß eingebetteten Aluminiumoxid-Membranen ab 700 °C unter einem Ammoniak-Strom von 80 SCCM erhitzt und für zwei Stunden bei 1000 und 1100 °C isotherm ausgelagert. Anschließend wurde die Kristallinität der erhaltenen Proben röntgenographisch untersucht. Der Nitridierungsversuch bei 1000 °C führt zur Umwandlung der Aluminiumoxid-Membranen in die θ -Al₂O₃-Modifikation. Erst ab 1100 °C setzt die Nitridierung ein und polykristallines Aluminiumnitrid wird im Röntgendiffraktogramm eindeutig nachgewiesen. Die so erhaltenen Membranen bestehen aus einem AlN/ θ -Al₂O₃-Phasengemisch. In

Abbildung 4–58 sind die Röntgendiffraktogramme der Membranen nach den Nitridierungsversuchen bei niedriger Temperatur dem des Aluminiumnitrids gegenübergestellt.

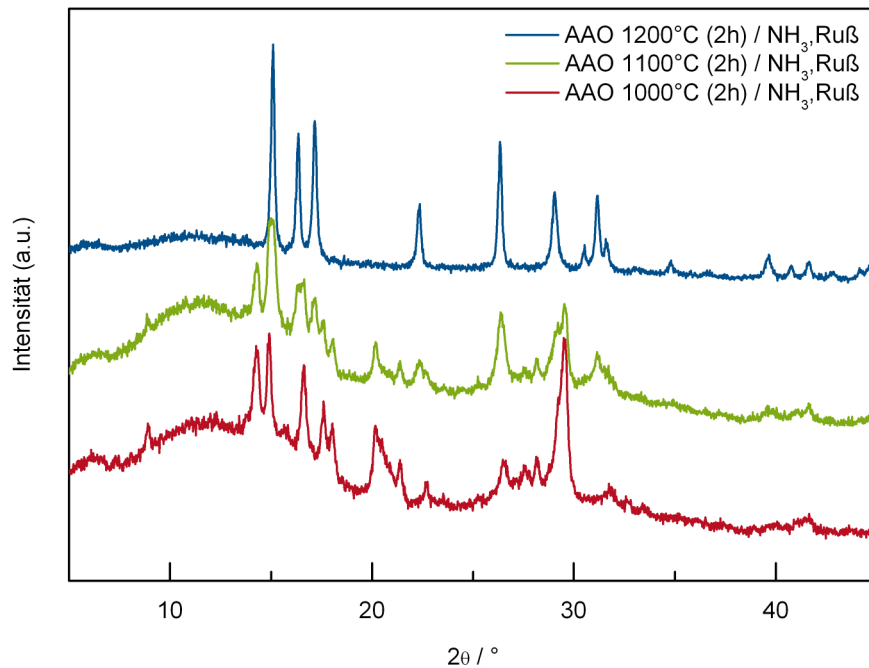


Abbildung 4–58: Röntgenbeugungsuntersuchungen an Aluminiumoxid-Membranen nach thermischer Behandlung mit Ammoniak in Gegenwart von Industrieruß bei verschiedenen Temperaturen.

Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss des kristallinen Ausgangszustands der Aluminiumoxid-Membranen auf ihre Nitridierung untersucht. Hierzu wurden die Aluminiumoxid-Membranen thermisch unter Argonatmosphäre in die θ -Al₂O₃- bzw. in die α -Al₂O₃-Modifikation umgewandelt und anschließend in Gegenwart von Industrieruß unter Ammoniak-Atmosphäre bei 1200 °C für zwei Stunden nitridiert. Beide Modifikationen des Aluminiumoxids konnten unter den gegebenen Bedingungen vollständig nitridiert werden. Dies deutet darauf hin, dass der Nitridierungsmechanismus von der Ausgangsmodifikation des Aluminiumoxids unabhängig ist. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme der Membranen vor und nach der Nitridierung sind in Abbildung 4–59 gegenübergestellt.

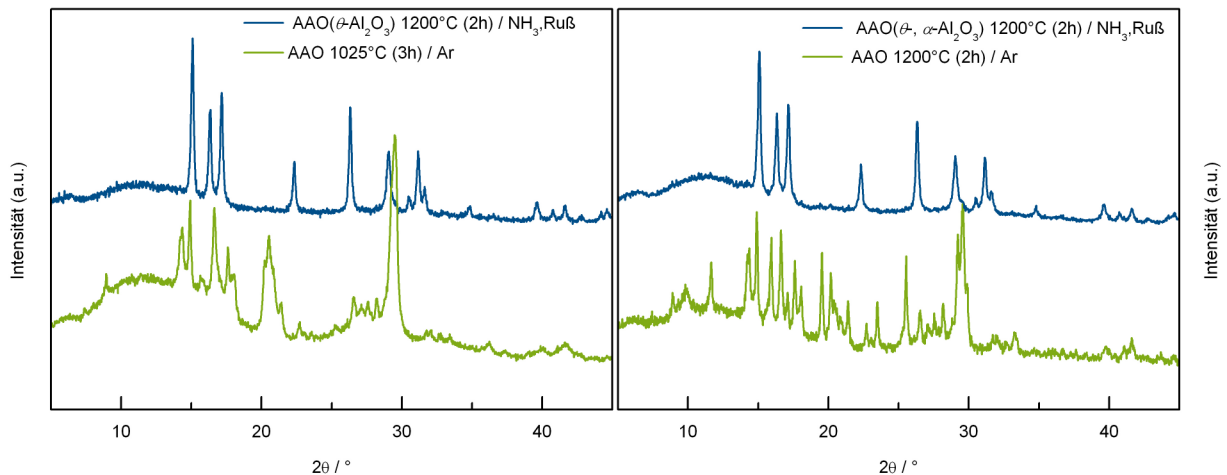


Abbildung 4–59: Röntgenbeugungsuntersuchungen an polykristallinen Aluminiumoxid-Membranen vor und nach ihrer Umwandlung in Aluminiumnitrid-Membranen durch thermische Behandlung mit Ammoniak in Gegenwart von Industrieruß bei 1200 °C für 2h.

Offensichtlich ist die Reaktivität der Gasphase die treibende Kraft der Nitridierungsreaktion. Die thermische Behandlung des Kohlenstoffs unter Ammoniak-Atmosphäre führt ab 750 °C zur Entwicklung von Cyanwasserstoff,^[421] dessen Bildung durch Aluminiumoxid katalysiert wird.^[422] Der *in situ* Übergang des Kohlenstoffs in die Gasphase als Cyanwasserstoff begünstigt sowohl die Entfernung und chemische Bindung des Sauerstoffs als auch den Einbau des Stickstoffs in das Aluminiumoxid-Gitter nach dem VS-Mechanismus (*vapor-solid*) und erklärt somit auch die Erhaltung der Porenstruktur der Membranen.

Bei der klassischen Nitridierung des Aluminiumoxids mit Kohlenstoff unter Stickstoffatmosphäre, in einer kinetisch gehemmten carbothermischen Reaktion,^[359, 419, 420] muss das Aluminiumoxid in Form von Al_2O_3 in die Gasphase überführt bzw. der Stickstoff thermisch aktiviert werden. Beides ist mit ausgesprochen hohen Temperaturen verbunden. Bei der Nitridierung mit Cyanwasserstoff in Verbindung mit der großen Oberfläche der Aluminiumoxid-Membranen gelingt die Aluminiumnitrid-Synthese schon bei deutlich niedrigerer Temperatur und kürzerer Reaktionsdauer.

4.4 Templat-gestützte Herstellung polymerabgeleiteter keramischer Nanostrukturen

4.4.1 Poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleitete keramische Nanostrukturen

4.4.1.1 Infiltrationsbedingungen – Keramisierung

Die templat-gestützte Nanostrukturierung der drei behandelten Poly(diorganosilylcarbodiimide), Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid), Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) und Poly(diphenylsilylcarbodiimid), (Abbildung 4–1) erfolgte mit frisch hergestellten Polymeren. Sowohl die physikalischen Eigenschaften als auch das einzigartige Vernetzungs- und Keramisierungsverhalten der Poly(diorganosilylcarbodiimide), die bei der Charakterisierung der SiCN-Bulk-Keramiken (Abschnitt 4.1.1.4) festgestellt wurden, sind bei der Entwicklung und Optimierung des Infiltrationsprozesses berücksichtigt worden. Die Nanostrukturierung der präkeramischen Vorläufer erfolgte ausschließlich durch Infiltration in Aluminiumnitrid-Membranen.

Die Aluminiumnitrid-Membranen wurden durch Eintauchen in die reinen Poly(diorganosilylcarbodiimide) infiltriert. Aufgrund des niedrigen Polymerisationsgrades neigen Poly(diorganosilylcarbodiimide) dazu, eine große Menge an N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid während ihrer thermischen Behandlung im niedrigen Temperaturbereich (Abschnitt 4.1.1.4) freizusetzen. Trotz des auftretenden Kettenwachstums bewahren die Poly(diorganosilylcarbodiimide), mit Ausnahme des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids), ihren flüssigen Aggregatzustand. Dieses Verhalten der Poly(diorganosilylcarbodiimide) wurde im Rahmen der Infiltrationsversuche gezielt genutzt, um den Füllgrad der Porenstruktur zu erhöhen. Aus diesem Grund wurden die infiltrierten Aluminiumnitrid-Membranen, während sie sich noch im Polymer-Film befanden, mit 2 °C min^{-1} auf 160 °C für 10 h erhitzt und anschließend keramisiert. Unter diesen Infiltrationsbedingungen konnte das aus den Poren freigesetzte N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid durch die Kapillarwirkung kontinuierlich durch weiteres Polymer ersetzt werden, wodurch der Füllgrad der Poren bis zur Verfestigung der Polymere erhöht wurde.

Die Keramisierung der infiltrierten präkeramischen Vorläufer erfolgte für jedes Poly(diorganosilylcarbodiimid) mit einem individuellen Temperaturprogramm, welches aus den thermogravimetrischen Untersuchungen des Zersetzungsverhaltens (Abschnitt 4.1.1.4) ermittelt wurde. Bei der Erstellung dieser Temperaturprogramme wurde der Temperaturbereich der Zersetzungsstufen stark berücksichtigt. Bei der Temperatur der Hauptkeramisierung wurden die Proben für zwei Stunden isotherm ausgelagert. Besonders wichtig war es, die Entstehung von Rissen und Poren in den Nanostrukturen zu vermeiden. Hierzu muss die Freisetzung der Oligomere sowie die Zersetzung der präkeramischen Vorläufer kontrolliert erfolgen, was durch niedrige Aufheizgeschwindigkeit in den kritischen Temperaturbereichen erreicht wird. Aus diesem Grund wurden die letzten 30 °C bis zur jeweiligen Zersetzungstemperatur mit

einer Aufheizgeschwindigkeit von $0,5\text{ °C min}^{-1}$ erreicht. Im Temperaturbereich zwischen der Vernetzung und der Hauptkeramisierung wurden die infiltrierten Membranen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1 °C min^{-1} erhitzt. Nach der Hauptkeramisierung wurde die Temperatur bis zur Endtemperatur mit 2 °C min^{-1} erhöht und dort wurden die Proben für zwei Stunden isotherm ausgelagert.

Die Keramisierung der infiltrierten Poly(diorganosilylcarbodiimide) erfolgte unter Argon- sowie unter Stickstoffatmosphäre mit einem Volumenstrom von 70 SCCM. Die Auslagerungstemperatur wurde im Rahmen der Versuchsreihen in 200 °C -Schritte variiert. Ebenso wurden zur Vermeidung von Beschädigungen der Nanostrukturen, aufgrund der sogenannten Thermoschocks, die keramisierten infiltrierten Aluminiumnitrid-Membranen mit 5 °C min^{-1} abgekühlt.

Die Variation der Keramisierungsbedingungen erlaubt es, den Einfluss der Auslagerungstemperatur auf die chemische Zusammensetzung und speziell den Einfluss der Atmosphäre auf den Stickstoffgehalt (Abschnitt 4.1.1.5) der Nanostrukturen zu untersuchen. Zur Freisetzung der Nanostrukturen wurden die Aluminiumnitrid-Membranen mit 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung bei 110 °C innerhalb von einer Stunde aufgelöst und die Morphologie, die Kristallinität und die chemische Zusammensetzung der isolierten Nanostrukturen bestimmt.

4.4.1.2 Morphologie der keramischen Nanostrukturen

Die Morphologie der freistehenden Nanostrukturen wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Sowohl die Oberflächenbeschaffenheit als auch der Durchmesser der Nanostrukturen liefern wichtige Erkenntnisse über das Verhalten der Poly(diorganosilylcarbodiimide) in der Porenstruktur der Aluminiumnitrid-Membranen während der Keramisierung. Analog zu den Voruntersuchungen wurde das gesamte Erscheinungsbild der Anordnung der Nanostrukturen untersucht und mit dem der aus Aluminiumoxid-Membranen hergestellten Nanostrukturen (Abschnitt 4.2.3) verglichen. Aus dem Vergleich können Rückschlüsse auf mögliche Unterschiede zwischen den beiden Templat-Typen gezogen werden.

Die ersten Unterschiede zwischen der Aluminiumoxid- und der Aluminiumnitrid-Membran gestützten Nanostrukturierung zeigen sich in der Anordnung der Nanostrukturen zueinander. Während die keramischen Nanostrukturen nach der Entfernung der Aluminiumoxid-Membranen, in Abhängigkeit vom angewandten Ätzprozess, zum Teil vereinzelt vorliegen und unterschiedliche Längen (Abbildung 4–45) aufweisen, behalten die Nanostrukturen, die nach dem nasschemischen Auflösen der Aluminiumnitrid-Membranen freigelegt werden, die durch das Templat aufgeprägte parallele Anordnung zueinander bei. Sie bilden sogenannte 2D-angeordnete Nanodraht-Ensembles. Die Fläche der freigelegten Nanodraht-

Ensembles entspricht der Anfangsfläche der Nanostrukturen in den Aluminiumnitrid-Membranen und sie besitzen eine hohe mechanische Stabilität. Die Länge der Nanostrukturen beträgt ca. 60 μm , was der Dicke der Aluminiumnitrid-Membranen entspricht. Die hohe Flächendichte der Nanostrukturen in den erhaltenen Nanodraht-Ensembles (Abbildung 4–60) belegt eine vollständige Infiltration der Aluminiumnitrid-Membranen. Einzelne Nanostrukturen weisen entlang ihrer Längsachse keine Risse oder andere Beschädigungen auf. Daraus ist zu entnehmen, dass die Nanostrukturen zu keinem Zeitpunkt innerhalb des Herstellungsprozesses mechanischen Spannungen ausgesetzt werden, die von unterschiedlicher thermischer Ausdehnung zwischen der Aluminiumnitrid-Membran und der keramischen Füllung herrühren.

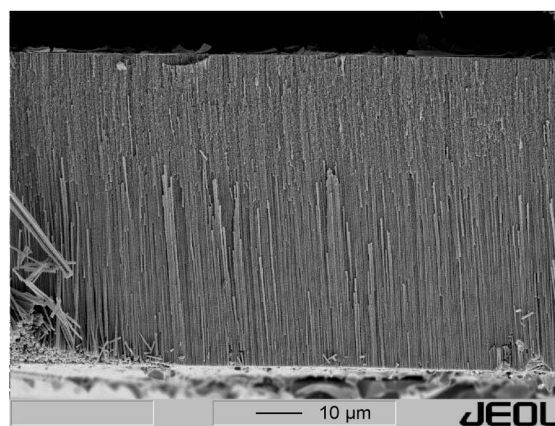


Abbildung 4–60: REM-Aufnahme zur Verdeutlichung der Anordnung keramischer poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteter Nanostrukturen in freigelegten Nanodraht-Ensembles.

Die Oberflächenbeschaffenheit der keramischen Nanostrukturen wurde mit hochauflösenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht. Die keramischen Nanostrukturen, mit Ausnahme der poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen, weisen an ihrer Oberfläche die gleiche charakteristische Rauigkeit auf, die auch bei den Aluminiumnitrid-Membranen (Abbildung 4–54) vorkommt. Der Durchmesser der Nanostrukturen beträgt zwischen 250 und 300 nm und liegt in der Größenordnung des Porendurchmessers der Aluminiumnitrid-Membranen (Tabelle 4–9). Die morphologischen Merkmale der keramischen Nanostrukturen erhärten die Schlussfolgerungen, die bei den Voruntersuchungen mit Polyvinylsilazan VL20 in Aluminiumoxid-Membranen (Abschnitt 4.2.4) festgestellt wurden. Die infiltrierten Poly(diorganosilylcarbodiimide) erfahren während der Keramisierung in der Porenstruktur der Template keine Schrumpfung. Die Übertragung der Oberflächencharakteristika der Aluminiumnitrid-Membranen auf die Nanostrukturen deutet auf den ständigen Kontakt der präkeramischen Vorläufer mit den Porenwänden der Membranen während des gesamten Keramisierungsprozesses hin. Die Oberflächenbeschaffenheit der keramischen Nanostrukturen und der Aluminiumnitrid-Membranen ist in Abbildung 4–61 gegenübergestellt.

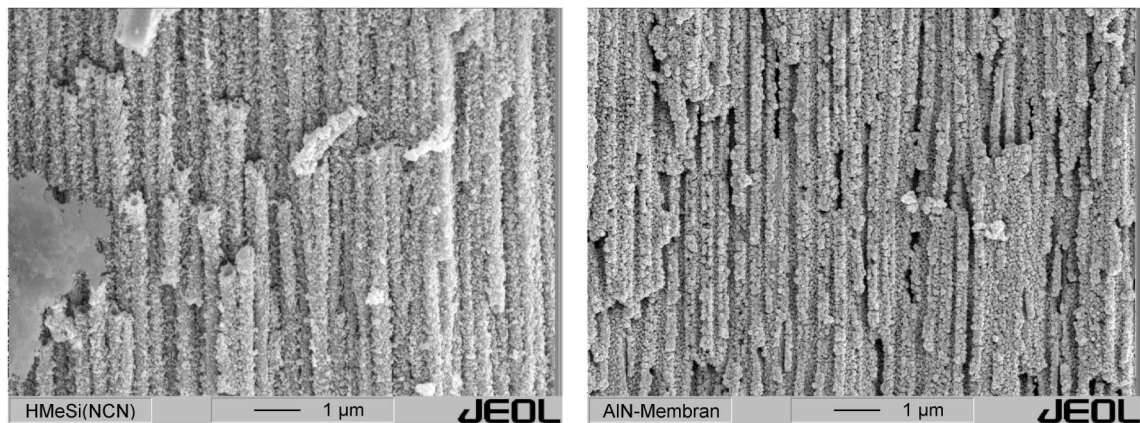


Abbildung 4–61: REM-Aufnahmen zur Gegenüberstellung der Oberflächenbeschaffenheit der freigelegten keramischen poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen (links) und der eingesetzten Aluminiumnitrid-Membran (rechts).

Nach dem Auflösen der Aluminiumnitrid-Membranen bleiben großflächige Nanodraht-Ensembles aus poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanostrukturen erhalten. Die Nanostrukturen weisen im Inneren einen hohlen Kern auf und liegen in den Nanodraht-Ensembles als einzelne Nanoröhren vor. Die Enden der Nanoröhren werden durch eine dünne keramische Schicht zusammengehalten, die durch Beschichtung der Membranflächen mit präkeramischen Vorläufern entsteht. Die keramische Schicht besitzt eine offene Porosität, deren Porendichte die Anordnung und Anzahl der Nanoröhren in den Ensembles widerspiegelt. Der Aufbau der freigelegten Nanodraht-Ensembles zeigt, dass durch ein optimiertes Templat-Verfahren die Herstellung neuartiger keramischer Membranen möglich ist. Die nach Entfernung der Membran entstehenden Nanostrukturen ähneln in ihrem Aufbau nanodimensionierten Wärmetauschern oder Rohrreaktoren. Die Struktur der freigelegten Ensembles ist in Abbildung 4–62 gezeigt.

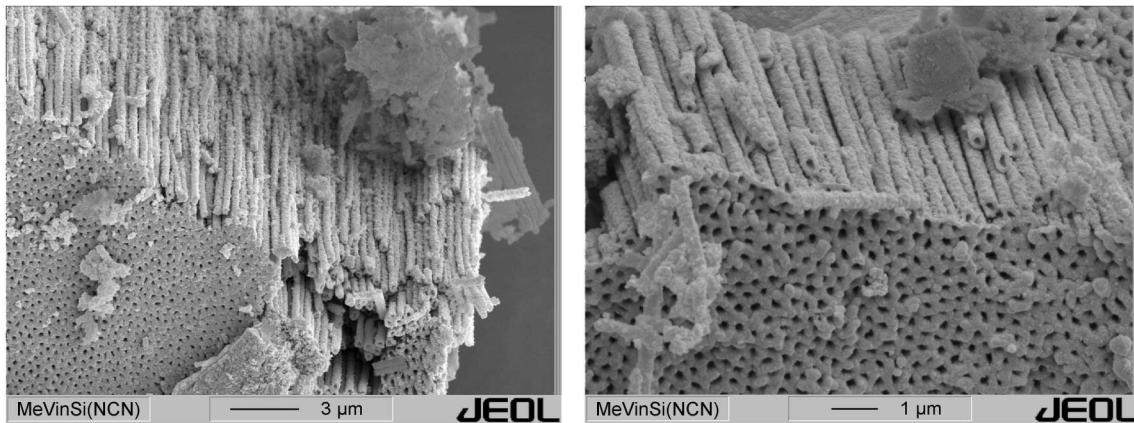


Abbildung 4–62: REM-Aufnahmen nanoporöser keramischer Membranen, hergestellt durch Oberflächenbeschichtung der Aluminiumnitrid-Membran und ihre anschließende Auflösung.

Weitere Erkenntnisse über den Aufbau und die Morphologie der Nanodraht-Ensembles sowie der Nanoröhren selber, wurden durch Untersuchungen an zerkleinerten Nanodraht-Ensembles gewonnen. Durch das Bruchverhalten wurden schließlich eindeutige Unterschiede zwischen den poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren und den Nanoröhren aus den anderen beiden eingesetzten Poly(diorganosilylcarbodiimiden) festgestellt, die auf das unterschiedliche Vernetzungsverhalten der jeweiligen Polymere zurückzuführen sind.

Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)-abgeleitete Nanostrukturen

Durch die Infiltration der Aluminiumnitrid-Membranen mit Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) sind hohle Nanoröhren herstellbar. Der mittlere Durchmesser der Nanoröhren beträgt ca. 220 nm und entspricht damit dem mittleren Porendurchmesser der Aluminiumnitrid-Membranen (Tabelle 4–9). Die poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren weisen eine gleichmäßige Wandstärke von ca. 60 nm auf und belegen so eine gleichmäßige und flächendeckende Infiltration der Aluminiumnitrid-Membranen. Die charakteristischen Merkmale der hergestellten Nanoröhren sind in Abbildung 4–63 gezeigt. Aus der genauen Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird deutlich, dass die Nanoröhren einen bambusartigen Aufbau aufweisen.^[271, 423] Die Kanäle werden in regelmäßigen Abständen (ca. 1 μm) von keramischen Trennwänden unterbrochen.

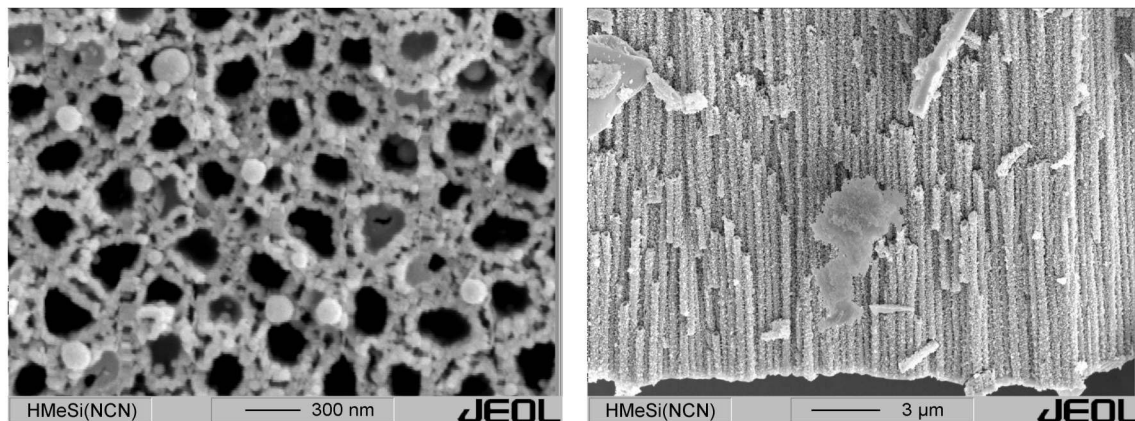


Abbildung 4–63: REM-Aufnahmen des Querschnitts und der Anordnung der poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach der Keramisierung und Auflösung der Aluminiumnitrid-Membran.

Poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleitete Nanostrukturen

Poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleitete Nanostrukturen besitzen ebenfalls einen hohlen Kern. Im Gegensatz zu den poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren weisen die in Abbildung 4–64 gezeigten Nanoröhren eine größere Wanddicke von ca. 100 nm auf. Weitere Unterschiede werden in der Seitenansicht (Abbildung 4–64, rechts) deutlich, hier liegen sie eindeutig als einzelne Nanoröhren vor, deren parallele Anordnung nach der Entfernung der Aluminiumnitrid-Membranen nicht beeinträchtigt wird. Die Oberflächenrauigkeit der Nanoröhren ist im Vergleich zur Oberflächenrauigkeit der Aluminiumnitrid-Membranen geringer. Die Oberflächenbeschaffenheit der poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren weist auf die Erweichung des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) während der Keramisierung hin. Durch die Oberflächenspannung nimmt die Oberflächenrauigkeit ab. Dies ist offensichtlich die Ursache, die zu einer gleichmäßigen Wanddicke (Abbildung 4–64) führt.

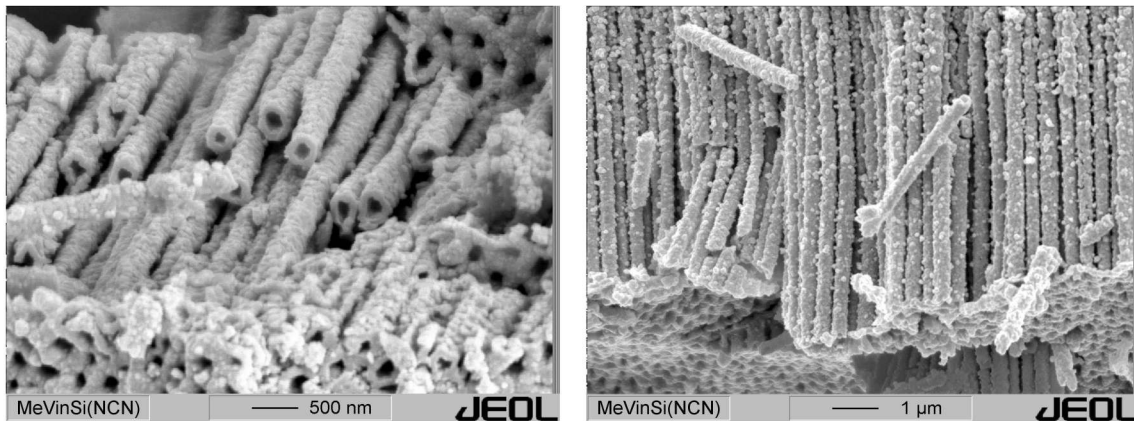


Abbildung 4–64: REM-Aufnahmen des Querschnitts und der Anordnung der poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach der Keramisierung und Auflösung der Aluminiumnitrid-Membran.

Poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleitete Nanostrukturen

Die Morphologie der poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen ähnelt stark der oben beschriebenen Morphologie der poly(methylvinylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren. Sie liegen als einzelne dickwandige Nanoröhren vor. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Nanoröhren entstehen bei der Zerkleinerung der poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanodraht-Ensembles großflächige Bündel aus Nanoröhren mit zufälliger Orientierung. Dieses Bruchverhalten der Nanodraht-Ensembles deutet auf eine hohe Elastizität der poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren hin. Ihre Oberflächenbeschaffenheit weist die charakteristische Rauigkeit der Aluminiumnitrid-Membranen auf und belegt so den ständigen Kontakt zwischen dem Poly(diphenylsilylcarbodiimid) und der Aluminiumnitrid-Membran über den gesamten Keramierungsprozess. Die Morphologie der Nanostrukturen ist in Abbildung 4–65 dargestellt.

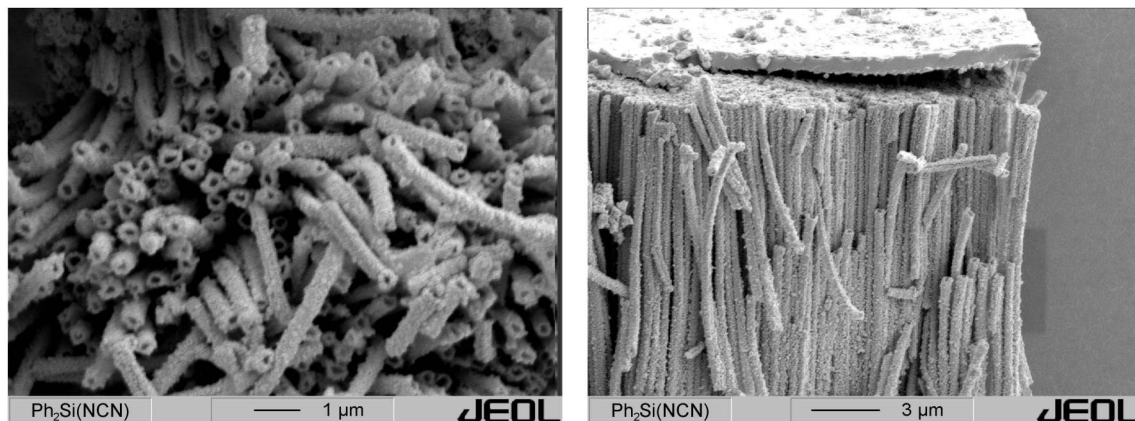


Abbildung 4–65: REM-Aufnahmen des Querschnitts und der Anordnung der poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach der Keramisierung und Auflösung der Aluminiumnitrid-Membran.

Die Keramisierung der Nanostrukturen wurde nach zweistündiger isothermer Auslagerung bei 1000 bzw. 1200°C und sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoffatmosphäre abgeschlossen. Die Variation der Auslagerungsbedingungen hat keinen Einfluss auf die Morphologie und die Oberflächenbeschaffenheit der Nanostrukturen, wie die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4–66 belegen. Offensichtlich ist der Keramisierungsprozess bereits ab 1000 °C soweit abgeschlossen, sodass eine längere Auslagerung der Nanostrukturen auch bei höheren Temperaturen zu keiner gravierenden Veränderung im Material führt, die eine Verformung der Geometrie zur Folge hätte.

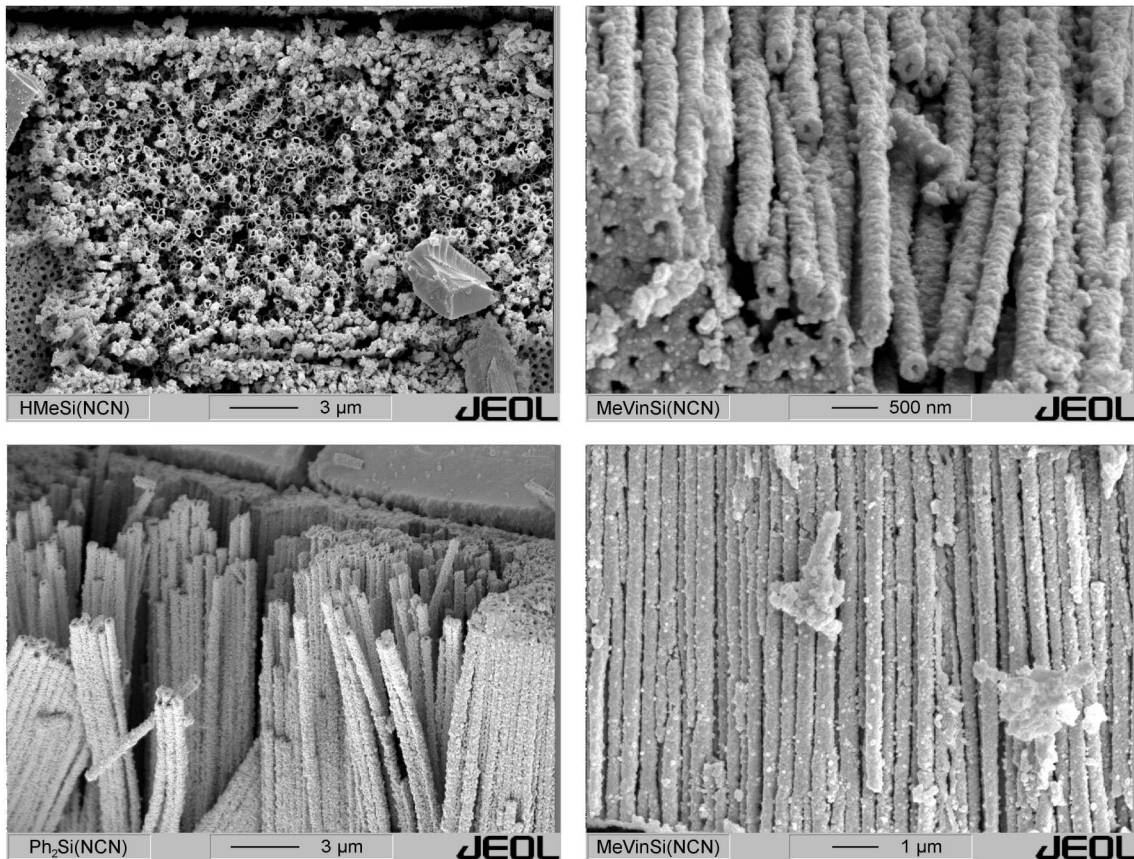


Abbildung 4–66: REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Morphologiestabilität der poly-(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanostrukturen nach isothermer Auslagerung bei 1200 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre.

Die geometrischen Aspekte der Nanostrukturen nach Entfernung der Aluminiumnitrid-Membranen ergeben wichtige Anhaltspunkte zum Verhalten der Poly(diorganosilylcarbodiimide) in der Porenstruktur und zu ihrer Wechselwirkung mit dem Aluminiumnitrid der Membranen. Die charakteristische Morphologie und die hohe Flächendichte der Nanostrukturen deuten auf eine gute Benetzbarkeit des Aluminiumnitrids mit den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) hin, was zur vollständigen Infiltration führt. Weiterhin zeigen die vernetzten Poly(diorganosilylcarbodiimide) eine hohe Haftung auf dem Aluminiumnitrid während des gesamten Keramisierungsprozesses und führen somit zur Übertragung eines negativen Abdrucks des Templates auf die keramischen Nanostrukturen.

Die Entstehung keramischer Nanoröhren mit gleichmäßiger Wandstärke (vgl. Abbildung 4–64), gibt wichtige Hinweise auf das Schrumpfungsverhalten der Poly(diorganosilylcarbodiimide) in der Porenstruktur. Die gute Haftung der Porenfüllung an der Aluminiumnitrid-Oberfläche führt durch die vernetzungsbedingte Verdichtung kurz vor der Keramisierung zur Entstehung einer feinen Porosität im Inneren der Nanostrukturen. Diese Porosität trägt bei einer kontrollierten Keramisierung mit langsamer

Aufheizgeschwindigkeit zur kontinuierlichen Freisetzung der Zersetzungsprodukte durch das Innere des keramischen Materials bei, wodurch die Nanostrukturen schließlich eine eindimensionale Schrumpfung in radialer Richtung erfahren. Dieses Verhalten erklärt auch die Länge der Nanostrukturen und wurde bereits bei dünnen polymerabgeleiteten Beschichtungen von Oberflächen festgestellt.^[272] Besonders durch die niedrige keramische Ausbeute der Poly(diorganosilylcarbodiimide) wird die Entstehung von hohlen Nanoröhren mit einem großen inneren Durchmesser begünstigt.

Der Vergleich der Morphologie und besonders der Wandstärke der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren zeigt den Einfluss des Vernetzungsverhaltens auf den Verlauf des Keramisierungsprozesses. In Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette sowie ihrer thermisch induzierten Reaktivität tritt die Verfestigung der einzelnen Polymere bei unterschiedlichen Temperaturen ein. Das Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) vernetzt sich aufgrund der hohen Reaktivität der Silan-Gruppen bereits nach einer kurzzeitigen Behandlung bei 110 °C. Dadurch wird eine definierte Polymermenge infiltriert, welche dem Porenvolumen der Aluminiumnitrid-Membranen entspricht. Schließlich entstehen durch die Keramisierung dünnwandige Nanoröhren mit einer bambusartigen Innenstruktur (Abbildung 4–63). Das Poly(methylvinylsilylcarbodiimid) und das Poly(diphenylsilylcarbodiimid) bleiben im niedrigen Temperaturbereich bis 160 °C unvernetzt und gehen Polykondensationsreaktionen ein, wodurch der Polymerisationsgrad erhöht und der größte Anteil an N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid freigesetzt wird. Die Kapillarwirkung trägt zur Kompensation des Massenverlustes an N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid durch weiteres Polymer bei und erhöht somit den Füllgrad der Porenstruktur kontinuierlich. Die kontrollierte thermisch induzierte Zersetzung führt zur Entstehung keramischer Nanoröhren mit einer größeren Wandstärke (Abbildung 4–64).

Durch Infiltration der Poly(diorganosilylcarbodiimide) in Aluminiumnitrid-Membranen können großflächige Nanodraht-Ensembles hergestellt werden, die aus einzelnen Nanoröhren aufgebaut sind. Aus dem Vergleich der Wandstärke der Nanostrukturen wird deutlich, dass die niedrige keramische Ausbeute der Poly(diorganosilylcarbodiimide) über die Morphologie der Nanostrukturen entscheidet. Die Entstehung der Nanoröhren wird einerseits durch die gute Haftung des keramischen Materials auf dem Aluminiumnitrid und andererseits durch die einzigartige radiale Schrumpfung entlang der Porenwände begünstigt. Die große Ähnlichkeit in der Oberflächenrauigkeit sowohl des Templates als auch der Nanostrukturen belegt das oben beschriebene Verhalten der Poly(diorganosilylcarbodiimide) im Strukturierungsprozess.

4.4.1.3 Auslagerungsuntersuchungen

Die thermische Beständigkeit der Morphologie der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren wurde nach einer zweistündigen isothermen Auslagerung bei 1400 °C untersucht. Unter diesen Bedingungen bleibt die Porenstruktur der Aluminiumnitrid-Membranen (Abschnitt 4.3.4) wie auch der röntgenamorphe Zustand der Poly(diorganosilylcarbodiimide) (Abschnitt 4.1.1.6) erhalten. Die Auslagerungsuntersuchungen wurden an Nanostrukturen durchgeführt, die zuvor bis 1000 °C keramisiert wurden und noch in Aluminiumnitrid-Membranen eingebetteten waren. Derartige Experimente bieten die Möglichkeit, die Einsatzfähigkeit der Aluminiumnitrid-Membranen als Templat für Hochtemperaturanwendungen zu überprüfen und die Wechselwirkung bzw. die Reaktivität des Aluminiumnitrids mit den röntgenamorphen Siliciumkeramiken zu untersuchen. Nach der Entfernung der Aluminiumnitrid-Membranen mit 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung bei 110 °C wurde die Morphologie der freigelegten Nanostrukturen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie hinsichtlich des Einflusses der thermischen Auslagerung untersucht. Im Fall der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren standen nach der Entfernung des Templates die Erhaltung des Röhrencharakters sowie die parallele Anordnung der Nanoröhren zueinander im Vordergrund. Daher wurden die Nanostrukturen sowohl als Nanodraht-Ensembles als auch nach ihrer Zerkleinerung, ähnlich wie im Abschnitt 4.4.1.2, untersucht.

Nach der thermischen Auslagerung der eingebetteten keramischen Nanostrukturen weisen diese die charakteristischen Merkmale der Nanostrukturen auf, die bei 1000 °C (Abschnitt 4.4.1.2) keramisiert wurden. Die ausgelagerten Nanostrukturen besitzen einen hohlen Kern und liegen parallel zueinander angeordnet vor. Die Oberflächenrauigkeit entspricht dem Erscheinungsbild der Aluminiumnitrid-Membranen (Abbildung 4–54) bzw. der Nanostrukturen nach der Keramisierung bei 1000 °C (Abbildung 4–65) und belegt, dass das keramische Material auch in Form von Nanostrukturen keine Verformung durch Erweichung oder Kristallisation erleidet. Die Morphologie der bei 1400 °C ausgelagerten Nanoröhren ist in Abbildung 4–67 dargestellt. Dabei handelt es sich um exemplarisch ausgewählte Aufnahmen poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)- bzw. poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteter Nanoröhren. Die große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Nanoröhren nach der Keramisierung bei 1000 °C ist in Abbildung 4–63 (links) bzw. Abbildung 4–65 (rechts) eindeutig zu erkennen.

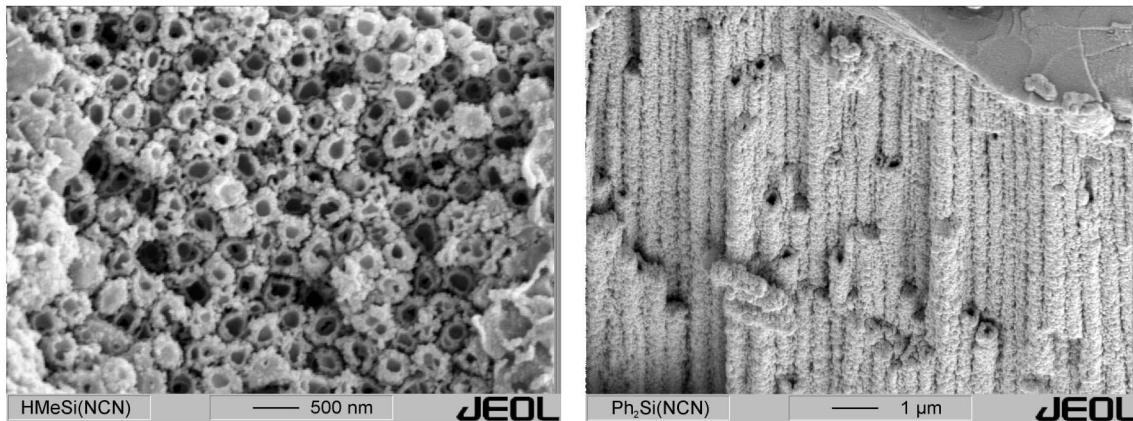


Abbildung 4–67: Repräsentative REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Morphologiestabilität der poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)- bzw. poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre.

Obwohl die Auslagerungsuntersuchungen sowohl unter Stickstoff- als auch unter Argonatmosphäre durchgeführt wurden, konnte mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie keine Veränderung in der Morphologie der Nanostrukturen festgestellt werden. Die keramischen Nanostrukturen weisen eine hohe thermische Stabilität auf, wie sie bereits bei den entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken beschrieben wurde. Die mechanische Stabilität der Nanostrukturen entlang ihrer Achse deutet auf einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten des Aluminiumnitrids und der keramischen Materialien bis 1400 °C hin und belegt erneut die Eignung der Aluminiumnitrid-Membranen als Templat für die Nanostrukturierung der Siliciumkeramiken.

4.4.1.4 Kristallisationsverhalten der keramischen Nanostrukturen

Das Eigenschaftsprofil und damit das Anwendungspotenzial der keramischen Materialien wird in großem Maße durch die Kristallinität und die Mikrostruktur (Gefüge) festgelegt. In dieser Hinsicht stellt der röntgenamorphe Zustand der polymerabgeleiteten Keramiken einen wichtigen Aspekt dar, denn dieser weist isotrope Eigenschaften und einen hohen Kriechwiderstand bei hohen Temperaturen auf.^[192]

Die Nanostrukturierung der polymerabgeleiteten Keramiken, die im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wird, bietet erstmalig die Möglichkeit, die thermische Stabilität des röntgenamorphen Zustands der SiCN-Keramiken in Abhängigkeit von der Geometrie zu untersuchen. Für die Röntgenbeugungsexperimente wurden freigelegte poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleitete Nanostrukturen nach einer zweistündigen isothermen Auslagerung bei 1000 und 1200 °C unter Stickstoffatmosphäre verwendet. Ein möglicher Einfluss der Auslagerungsatmosphäre auf die Kristallinität der Nanostrukturen wurde an Proben

untersucht, die für zwei Stunden bei 1400 °C unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre ausgelagert wurden. Die Auslagerungsexperimente wurden an eingebetteten Nanostrukturen durchgeführt.

Die Röntgendiffraktogramme der bei 1000 und 1200 °C keramisierten poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren sind in Abbildung 4–68 dargestellt. Trotz der quantitativen Infiltration und vollständigen Beschichtung der Aluminiumnitrid-Membranen mit den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abbildung 4–62) werden in den Röntgendiffraktogrammen keine Reflexe des Aluminiumnitrids nachgewiesen. Dies wird auf eine offene Porosität und Risse in den Nanodraht-Ensembles zurückgeführt, die das Eindringen der H_3PO_4 -Lösung ermöglichen und zur vollständigen Auflösung des Aluminiumnitrids führen. Die poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren sind nach der Keramisierung unter Stickstoffatmosphäre röntgenamorph und ihre Röntgendiffraktogramme zeigen große Ähnlichkeit zu den der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken (Abbildung 4–11).

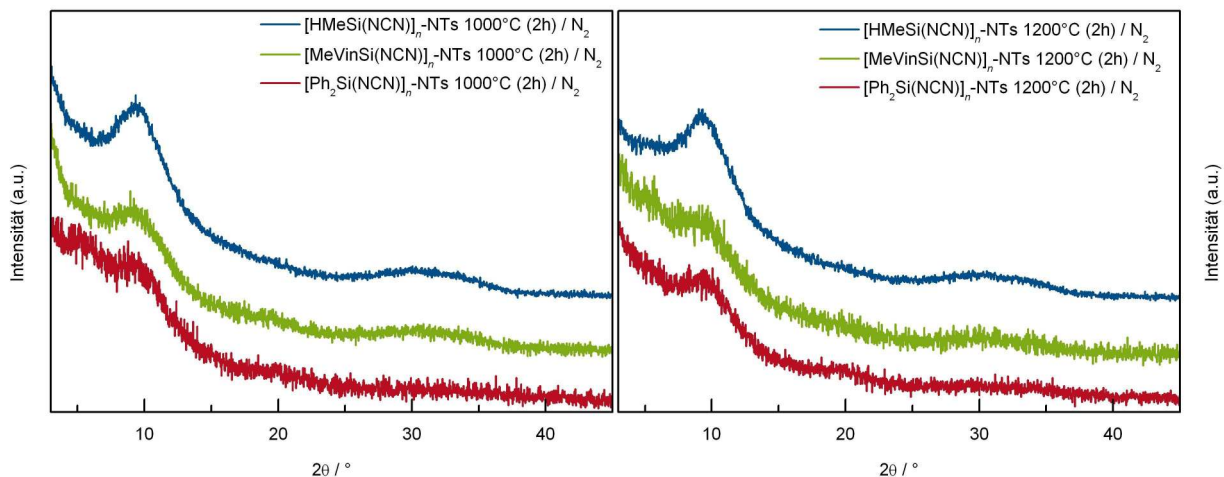


Abbildung 4–68: Röntgendiffraktogramme der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach isothermer Auslagerung bei 1000 °C (links) bzw. 1200 °C (rechts) für 2 h unter Stickstoffatmosphäre.

Nach der zweistündigen isothermen Auslagerung bei 1400 °C zeigen die Diffraktogramme der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren erste Zeichen von Kristallisation, was sie von den entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken (Abbildung 4–12) unterscheidet. Obwohl die SiCN-Bulk-Keramiken dieser Polymere vergleichbare N/Si-Verhältnisse (Tabelle 4–3) aufweisen, die dem N/Si-Verhältnis des Siliciumnitrids entsprechen, scheidet sich die β - Si_3N_4 -Modifikation in den Nanostrukturen nur unter Stickstoffatmosphäre aus. Aus der Gegenüberstellung der einzelnen Röntgendiffraktogramme (Abbildung 4–69) wird deutlich, dass der Aufbau der keramischen Matrix und der Gehalt an freiem Kohlenstoff das Kristallisationsverhalten stark beeinflussen.

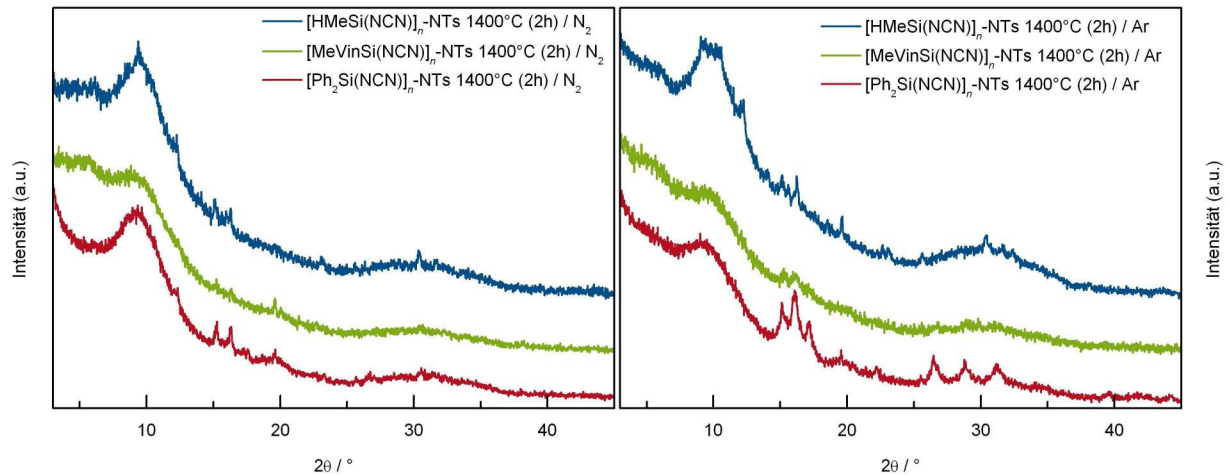


Abbildung 4–69: Röntgendiffraktogramme der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre (links) bzw. Argonatmosphäre (rechts).

Unter Stickstoffatmosphäre scheidet sich ausschließlich die β - Si_3N_4 -Modifikation aus. Die poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren weisen intensivere Reflexe als die Nanoröhren der anderen beiden untersuchten Polymere auf und deuten auf einen höheren kristallinen Anteil hin. Während der isothermen Auslagerung unter Argonatmosphäre überwiegt die Kristallisation des Siliciumcarbids. Die poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren weisen ebenfalls den höchsten kristallinen Anteil auf. Die Reflexe zeigen große Halbwertsbreiten. Das Siliciumcarbid liegt als ein α -SiC/ β -SiC-Phasengemisch vor.

Die Auslagerungsuntersuchungen zeigen, dass das Kristallisationsverhalten der polymerabgeleiteten Keramiken von den geometrischen Aspekten und der Auslagerungsatmosphäre abhängt. Die Ausscheidung des kristallinen Siliciumnitrids wurde bisher bei der SiCN-Bulk-Keramik des Siliciumdicarbodiimids nach der Auslagerung bei 1500 °C beschrieben.^[101, 153] Bei den nanostrukturierten SiCN-Keramiken setzt die Kristallisation zum Siliciumnitrid unter Stickstoffatmosphäre bereits ab 1400 °C ein. Besonders interessant ist die hohe Kristallisationsaffinität der poly(diphenylsilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren. Durch geschickte Wahl der Auslagerungsatmosphäre sind sowohl Siliciumnitrid- als auch Siliciumcarbid-Nanostrukturen zugänglich. Die entsprechende SiCN-Bulk-Keramik kristallisiert erst ab 1700 °C zum Siliciumcarbid.^[110, 119]

4.4.2 Siliciumcarbodiimid-gel-abgeleitete keramische Nanostrukturen

4.4.2.1 Infiltrationsbedingungen – Keramisierung

Die Nanostrukturierung der Siliciumcarbodiimid-Gele, Poly(methylsilsesquicarbodiimid) sowie Siliciumdicarbodiimid, erfolgte durch direkte *in situ* Sol-Gel-Infiltration in die Porenstruktur der Aluminiumnitrid-Membranen. In Anlehnung an die sol-gel-basierte Herstellung der Siliciumdioxid-Nanostrukturen^[305, 306] wurden die Aluminiumnitrid-Membranen in ein Reaktionsgemisch eingetaucht, welches aus den Edukten N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, dem entsprechenden Chlorsilan und einer katalytischen Menge an Pyridin bestand. Das Gleichgewicht der Sol-Gel-Synthese wurde durch kontinuierliche destillative Entfernung des Nebenprodukts, Chlortrimethylsilan, zu Gunsten der gewünschten Produkte (Abschnitt 4.1.2.1) verschoben. Nach der Gelierung des Reaktionsgemisches wurde das erhaltene Gel bei 45 °C für 20 Tage gealtert und anschließend unter Vakuum getrocknet. Um den Füllgrad der Poren zu erhöhen, wurde die *in situ* Sol-Gel-Infiltration ein weiteres Mal durchgeführt. Die *in situ* Sol-Gel-Infiltrationen sind im Abschnitt 7.6 detailliert beschrieben.

Die thermisch induzierte Keramisierung der infiltrierten Siliciumcarbodiimid-Gele erfolgte durch individuelle Temperaturprogramme, die an das Zersetzungsverhalten der jeweiligen Siliciumcarbodiimid-Gele angepasst wurden. Die infiltrierten Aluminiumnitrid-Membranen wurden zur Entfernung des verbliebenen Chlortrimethylsilans bei 60 °C für zwei Stunden ausgelagert. Anschließend folgte eine isotherme Behandlung der Proben bei 200 °C für zwei Stunden, wodurch die Polykondensation der Trimethylsilyl-Endgruppen abgeschlossen wurde. Durch diese Vorbehandlung konnte eine mechanische Belastung der Nanostrukturen durch eine plötzliche Verdampfung der vorhandenen Leichtsieder vermieden werden.

Die chemische Zusammensetzung der keramischen Nanostrukturen wurde in Abhängigkeit von der gewählten Atmosphäre und der Temperatur untersucht. Hierzu wurde die Keramisierung der nanostrukturierten Siliciumcarbodiimid-Gele sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoffatmosphäre bis 1000 bzw. 1200 °C durchgeführt. Anschließend wurden die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanostrukturen durch einstündige Behandlung mit 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung bei 110 °C (Abschnitt 4.4.1.1) freigelegt und hinsichtlich ihrer Morphologie und Kristallinität untersucht.

4.4.2.2 Morphologie der keramischen Nanostrukturen

Nach dem nasschemischen Auflösen der Aluminiumnitrid-Membranen weisen die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanostrukturen die gleichen charakteristischen Merkmale auf, die bereits an den poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen (Abschnitt 4.4.1.2) beschrieben und diskutiert

wurden. Die freigelegten Nanostrukturen sind parallel zueinander angeordnet und liegen als Nanodraht-Ensembles vor, welche die Dicke der Aluminiumnitrid-Membranen (ca. 60 μm) und die Fläche der infiltrierten Ausgangsproben (Abbildung 4–70) widerspiegeln. Im Gegensatz zu der oft beschriebenen Schrumpfung und Synärese der klassisch hergestellten Gele^[98, 120] belegt die hier festgestellte Morphologie keine Schrumpfung der infiltrierten Gele während der Alterung und der Keramisierung. Ein analoges Verhalten zeigten bereits die Siliciumcarbodiimid-Gele, als bei deren Synthese das leichtsiedende Kondensationsprodukt kontinuierlich abgeführt wurde (Abschnitt 4.1.2.1). Die infiltrierten Aluminiumnitrid-Membranen weisen an den Seiten nach der Keramisierung eine flächendeckende offene Porosität auf, die auf die Entstehung von hohlen Nanoröhren hindeutet.

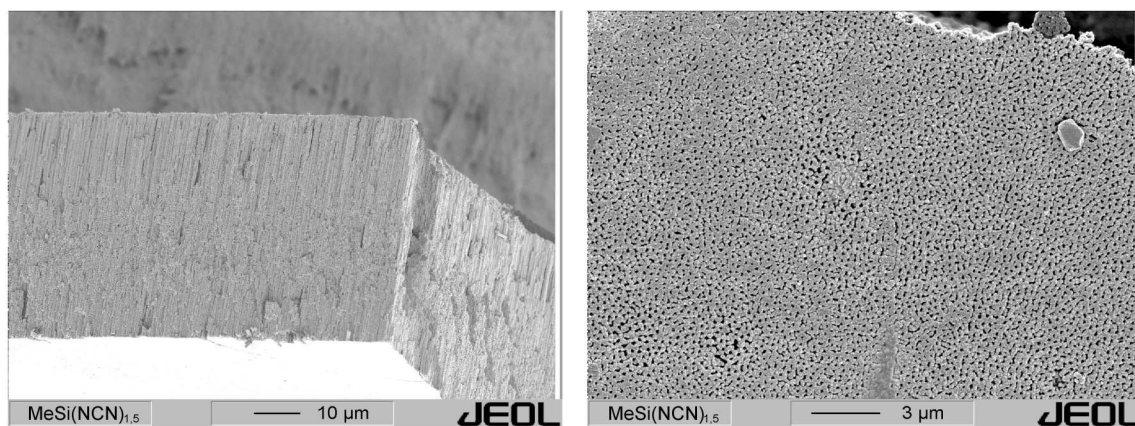


Abbildung 4–70: REM-Aufnahmen der makroskopischen Morphologie der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanodraht-Ensembles nach Auflösung der Aluminiumnitrid-Membran.

Die genaue Morphologie der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten keramischen Nanostrukturen konnte mit Hilfe hochauflösender rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen nach der mechanischen Zerkleinerung der Nanodraht-Ensembles untersucht werden. Die Nanostrukturen weisen im Inneren der Aluminiumnitrid-Membranen ebenfalls einen durchgehenden hohlen Kern und eine gleichmäßige Wandstärke auf. Sie liegen als einzelne Nanoröhren vor, die aufgrund ihrer hohen Oberflächenrauigkeit eng aneinander liegend angeordnet sind. Das Bruchverhalten der Nanodraht-Ensembles deutet auf eine geringe Elastizität der keramischen Nanoröhren hin. Aus diesem Grund bleiben die Nanostrukturen nach der Zerkleinerung in Form von Bündeln erhalten und bilden starre Nanodraht-Ensembles. Die einzelnen Nanoröhren weisen eine Länge von wenigen Mikrometern auf. Die charakteristischen Merkmale der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanostrukturen sind der Abbildung 4–71 zu entnehmen.

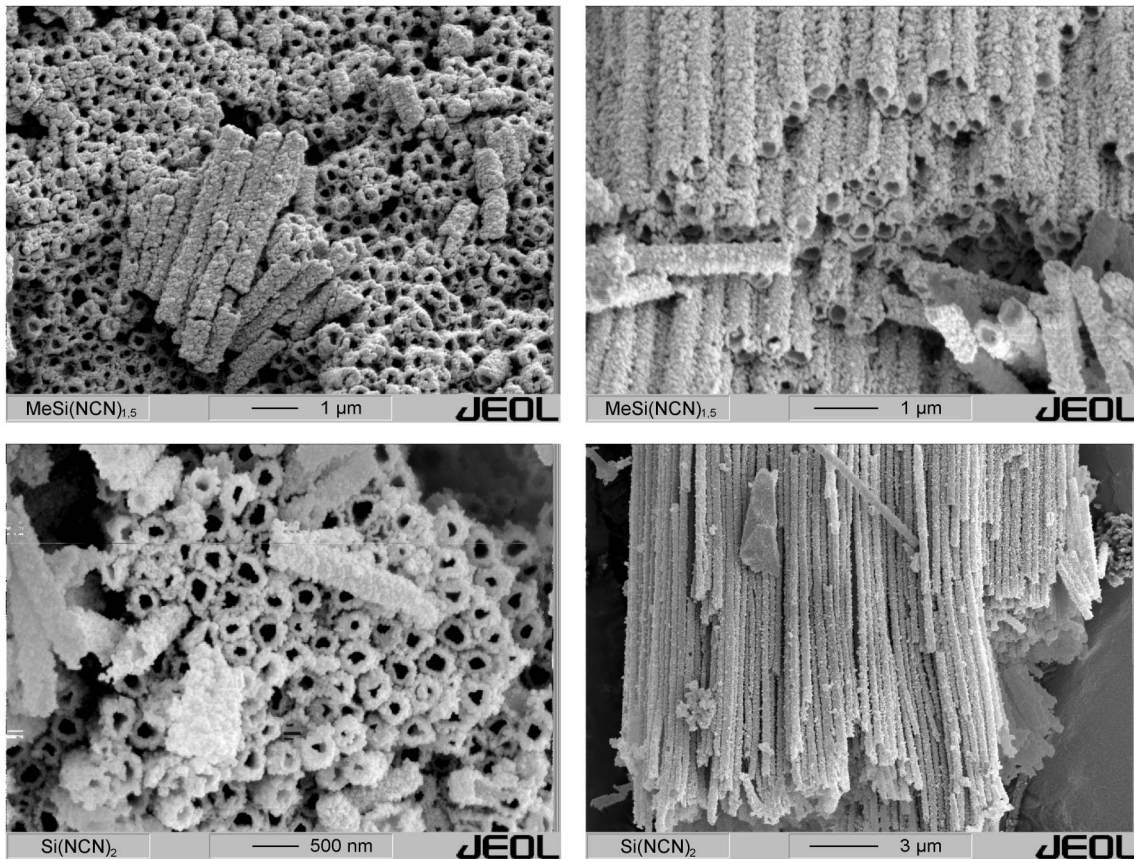


Abbildung 4–71: REM-Aufnahmen des Querschnitts und der Anordnung der keramischen poly(methylsilsesquicarbodiimid)-gel- (links) bzw. der siliciumdicarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren (rechts) nach isothermer Auslagerung bei 1200 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre.

Die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanostrukturen ähneln in ihrer Morphologie den Nanostrukturen des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids). Diese Ähnlichkeit wird durch die geringe Menge an keramisierungsfähigem Material in der Porenstruktur der Template hervorgerufen. Nach dem Sol-Gel-Übergang setzt sich der Poreninhalt aus dem Gel und dem darin enthaltenen Kondensationsprodukt (Chlortrimethylsilan) zusammen. Das Gel haftet dabei offensichtlich stark auf der Aluminiumnitrid-Oberfläche. Diese Haftung führt bei der Alterung und der anschließenden Keramisierung zu dünnwandigen Nanoröhren, die in ihrer gesamten Erscheinung ein Abbild der Aluminiumnitrid-Membranen darstellen.

Aus dem direkten Vergleich der oxidischen (Abbildung 2–24) und nichtoxidischen *in situ* Sol-Gel-Infiltrationen werden die Unterschiede in der Nanostrukturierung der beiden Systeme deutlich. In Abhängigkeit von der Nachbehandlung des infiltrierten Siliciumdioxid-Gels sind sowohl hohle Nanoröhren als auch massive Nanostäbe zugänglich.^[308] Dagegen liegen die siliciumcarbodiimid-gel-

abgeleiteten Nanostrukturen als hohle Nanoröhren vor. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Morphologie der Nanostrukturen von der Wechselwirkung und der Haftung des Gels an der Templat-Oberfläche abhängt und so gezielt gesteuert werden kann.

4.4.2.3 Auslagerungsuntersuchungen

Die Auswirkung der thermischen Auslagerung auf die Morphologie der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Hierfür wurden die in den Aluminiumnitrid-Membranen eingebetteten Nanostrukturen bei 1400 °C für zwei Stunden unter Inertgasatmosphäre isotherm ausgelagert. Die Probenpräparation für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgte auf die gleiche Weise wie für die poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren (Abschnitt 4.4.1.3) bereits beschrieben.

Nach der thermischen Auslagerung und Entfernung der Aluminiumnitrid-Membranen bleibt die makroskopische zweidimensionale Anordnung der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren erhalten, wie in Abbildung 4–72 eindeutig zu erkennen ist. Dennoch unterscheiden sich die ausgelagerten Nanodraht-Ensembles in ihrem Bruchverhalten erheblich von dem der bei 1000 °C keramisierten Nanoröhren. Während die bei 1000 °C keramisierten Nanostrukturen nach ihrer Zerkleinerung auch als einzelne Nanoröhren (Abbildung 4–71) vorliegen, bleiben die ausgelagerten Nanoröhren in den Nanodraht-Ensembles eng beieinander, wobei ihre Bruchfläche eine ebene Fläche darstellt. Dieses Verhalten deutet auf Veränderungen des keramischen Materials, zum Beispiel Kristallisation, hin, wodurch die Flexibilität der Nanoröhren offensichtlich abnimmt.

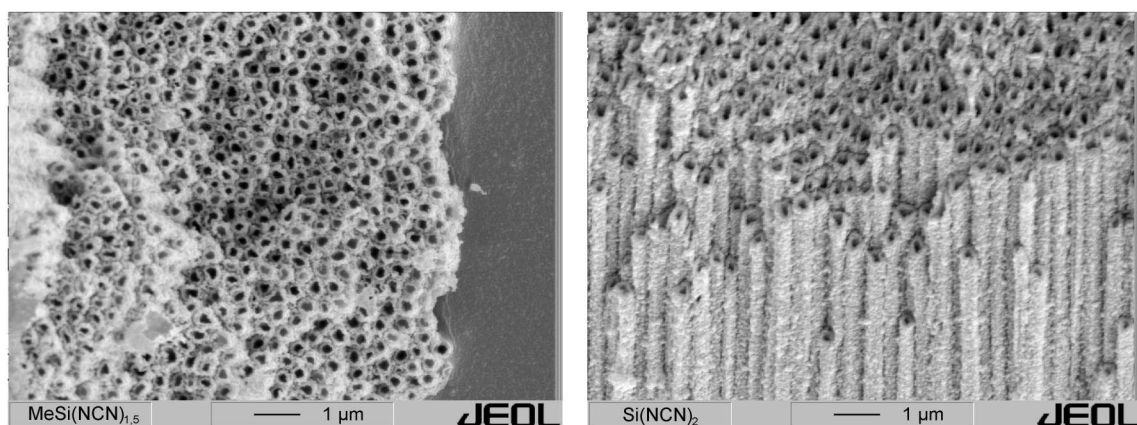


Abbildung 4–72: Repräsentative REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Morphologiestabilität der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre.

Die Auslagerungsuntersuchungen wurden sowohl unter Argon- als auch unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen konnte keine Veränderung der Morphologie der Nanostrukturen festgestellt werden, die auf den Einfluss der Atmosphäre auf ein mögliches Kristallitenwachstum zurückzuführen ist. Selbst die Oberflächenrauigkeit der Nanostrukturen bleibt während ihrer thermischen Auslagerung erhalten. Wie im Fall der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren zeigen die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren keine Beschädigungen und belegen somit eine ähnliche thermische Ausdehnung wie die Aluminiumnitrid-Membranen.

4.4.2.4 Kristallisationsverhalten der keramischen Nanostrukturen

Die Herstellung polykristalliner SiCN-Nanostrukturen sollte durch *in situ* Sol-Gel-Infiltration des Siliciumdicarbodiimid-Gels realisiert werden. Obwohl die Infiltrationsversuche erfolgreich verlaufen sind (Abbildung 4–71), konnte die Kristallinität dieser Nanostrukturen nicht eindeutig nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Hydrolyseempfindlichkeit des Siliciumdicarbodiimids wurde die Kristallinität ausschließlich an eingebetteten Nanostrukturen untersucht. Bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden die intensitätsschwachen Reflexe der kristallinen α -SiC₂N₄- und Si₂CN₄-Modifikationen nicht detektiert. Zusätzlich sind die Reflexe der SiCN-Modifikationen von den intensiven (100)-, (002)- und (101)-Reflexen der Aluminiumnitrid-Membran im 2θ -Bereich von 10° bis 17° (Abbildung 4–52) überlagert, wodurch ihre Identifizierung in den Röntgendiffraktogrammen nicht möglich ist.

Eine andere Möglichkeit zum experimentellen Nachweis der kristallinen Modifikationen der siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten Nanostrukturen bietet die Untersuchung des reversiblen α -/ β -SiC₂N₄-Phasenübergangs. Mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie wurden die eingebetteten Nanostrukturen unter denselben Bedingungen, wie im Abschnitt 4.1.2.6 beschrieben, untersucht. Aufgrund des niedrigen Massenanteils des α -SiC₂N₄ in der Membran und seines schwachen Wärmesignals ließ sich der Phasenübergang kalorimetrisch jedoch nicht erfassen.

In Anlehnung an die bereits im Abschnitt 4.4.1.4 beschriebenen Röntgenbeugungsuntersuchungen an poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanoröhren wurden auch die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten keramischen Nanoröhren bezüglich ihrer Kristallinität untersucht. Aufgrund des hohen Anteils an hydrolyseempfindlichen Carbodiimid-Gruppen in den kristallinen Modifikationen des Siliciumdicarbodiimids bis ca. 1150 °C konnten diese Nanoröhren erst nach Keramisierung bei 1200 °C mit 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung freigelegt werden. Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in

Abbildung 4–73 gegenübergestellt. Die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren sind nach der Keramisierung bis 1200 °C unter Stickstoffatmosphäre röntgenamorph.

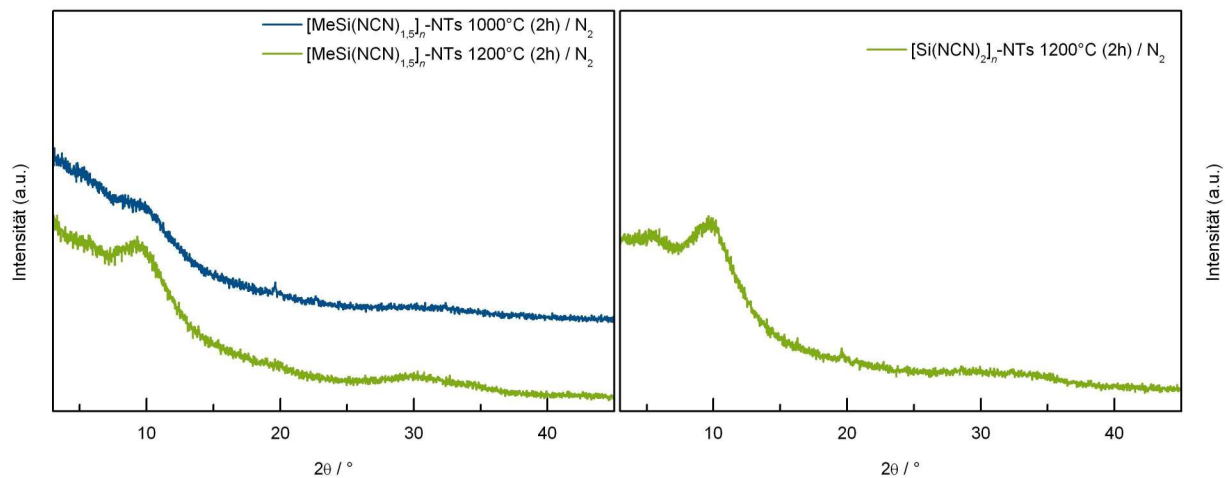


Abbildung 4–73: Röntgendiffraktogramme der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten keramischen Nanoröhren nach isothermer Auslagerung bei 1000 °C bzw. 1200 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre.

In Abbildung 4–74 sind die Röntgendiffraktogramme der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren nach der zweistündigen isothermen Auslagerung bei 1400 °C gegenübergestellt. Die intensiven Reflexe mit einer geringen Halbwertsbreite weisen auf die Ausscheidung von großen Kristalliten hin. Die kristallinen Phasen der α - Si_3N_4 - und β - Si_3N_4 -Modifikation können anhand der 2θ -Werte der Reflexe eindeutig identifiziert werden. Aufgrund der Morphologieerhaltung der Nanoröhren wird offensichtlich, dass die Kristallisation nicht durch das Wachstum der Kristallite sondern durch die thermodynamische Stabilisierung des keramischen Materials initiiert wird.

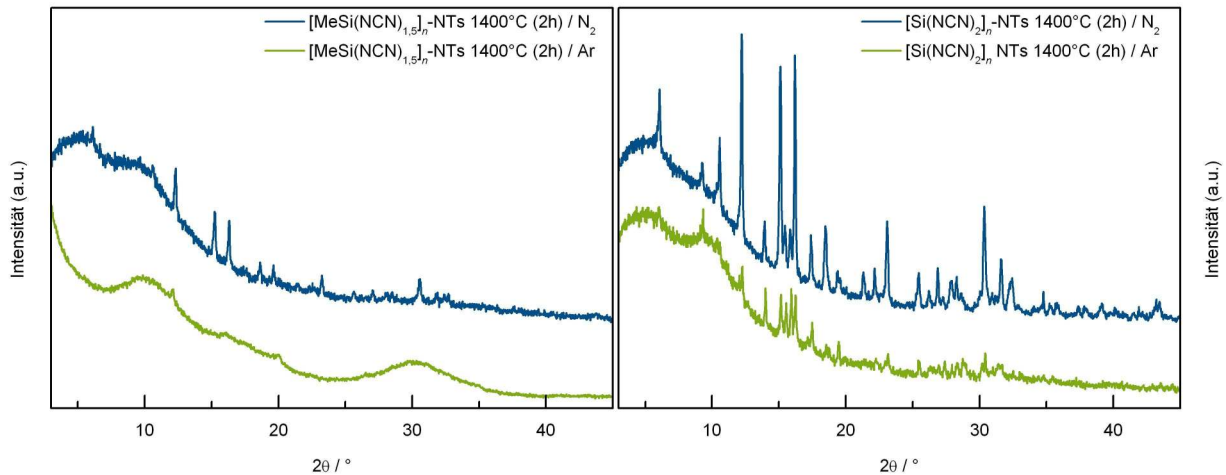


Abbildung 4–74: Röntgendiffraktogramme der poly(methylsilsesquicarbodiimid)-gel- (links) bzw. siliciumdicarbodiimid-gel-abgeleiteten keramischen Nanoröhren (rechts) nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Stickstoff- und Argonatmosphäre.

Das Kristallisationsverhalten der siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten keramischen Nanostrukturen hängt stark von ihrer chemischen Zusammensetzung und der Auslagerungsatmosphäre ab. Die siliciumdicarbodiimid-abgeleitete SiCN-Bulk-Keramik weist im röntgenamorphen Zustand ein N/Si-Verhältnis von 1,3 auf und entspricht somit dem N/Si-Verhältnis des kristallinen Siliciumnitrids.²⁹Si-MAS-NMR-Untersuchungen belegen, dass Silicium ausschließlich mit Stickstoff koordiniert ist.^[96, 101, 127] Während der zweistündigen Auslagerung der Nanoröhren bei 1400 °C findet ein Kornwachstum statt, das zur Ausscheidung des polykristallinen Siliciumnitrids führt. Unter Stickstoffatmosphäre entsteht zum größten Teil die β -Si₃N₄-Modifikation, geringe Anteile der α -Si₃N₄-Modifikation sind anhand ihrer Reflexe ebenfalls nachgewiesen. Unter Argonatmosphäre wandeln sich die siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten Nanoröhren zu einem α -/ β -Si₃N₄-Phasengemisch um. Im Gegensatz zum siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten Nanoröhren setzt die Kristallisation in der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramik erst ab 1550 °C ein und wird durch die Reaktion des freien Kohlenstoffs mit dem röntgenamorphen Siliciumnitrid zusätzlich initiiert. Dabei entsteht eine SiC/Si₃N₄-Kompositkeramik.^[101, 153]

Das Kristallisationsverhalten der poly(methylsilsesquicarbodiimid)-gel-abgeleiteten Nanoröhren bei 1400 °C unterscheidet sich signifikant von dem der siliciumdicarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren. Unter Argonatmosphäre bleiben die Nanostrukturen röntgenamorph, wobei der breite Reflex bei ca. $2\theta = 30^\circ$ auf die Entstehung der SiC-Nanokristallite hindeutet. Die Auslagerung unter Stickstoffatmosphäre führt jedoch zur Ausscheidung der β -Si₃N₄-Modifikation. Ähnlich wie bei der siliciumdicarbodiimid-abgeleiteten Keramik ist das Silicium in der röntgenamorphen SiCN-Bulk-Keramik des Poly(methylsilsesquicarbodiimids) ausschließlich mit Stickstoff koordiniert.^[120, 127] Offensichtlich

werden die Si_3N_4 -Nanokristallite durch den Stickstoffpartialdruck stabilisiert und wachsen schließlich zum polykristallinen β - Si_3N_4 . Die Ausscheidung des polykristallinen Si_3N_4 in der poly(methylsilsesquicarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Keramik wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal nachgewiesen. In der SiCN-Bulk-Keramik setzt die Kristallisation ab 1500 °C ein und wandelt sich bei 1600 °C vollständig in ein polykristallines α -/ β -SiC-Phasengemisch um.^[120, 125]

4.4.3 Polysilazan-/polycarbosilan-abgeleitete keramische Nanostrukturen

4.4.3.1 Infiltrationsbedingungen – Keramisierung

Im Gegensatz zu den bereits diskutierten Siliciumcarbodiimid-Verbindungen besitzen die eingesetzten kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere, Polysilazan HTT 1800 (Abbildung 4–26) und Polycarbosilane SP-MatrixTM Polymer und SMP-75 (Abbildung 4–28), einen höheren Polymerisationsgrad und einen geringeren Anteil an leichtflüchtigen Oligomeren. Dies hat eine höhere Viskosität der Siliciumpolymere zur Folge. Unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften wurden die Aluminiumnitrid-Membranen einer Vakuuminfiltration unterzogen. Anders als bei den Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abschnitt 4.4.1.1) bzw. den Siliciumcarbodiimid-Gelen (Abschnitt 4.4.2.1) wurden die Aluminiumnitrid-Membranen in die jeweiligen Polymere eingetaucht und mit Hilfe eines Schlenkkolbens für eine Stunde evakuiert. Anschließend wurde der Schlenkkolben über Nacht unter Argonatmosphäre gelagert. Nach Entfernung des überflüssigen Polymers von der Oberfläche der Aluminiumnitrid-Membranen wurden diese in einem Siliciumcarbid-Schiffchen überführt und umgehend keramisiert.

Für die thermisch induzierte Keramisierung der infiltrierten Siliciumpolymere wurden unterschiedliche Temperaturprogramme verwendet. Das Polysilazan HTT 1800 wurde einem Temperaturprogramm unterworfen, welches im Rahmen der Voruntersuchungen mit dem Polyvinylsilazan VL20 zu massiven keramischen Nanostäben führte. Charakteristisches Merkmal dieses Temperaturprogramms ist die stufenweise Vernetzung des Polysilazans HTT 1800 mit den isothermen Haltezeiten bei 150, 200 und 260 °C (Abschnitt 4.2.2).

Das Polycarbosilan SP-MatrixTM Polymer wurde nach der Infiltration bis zur Vernetzung bei 220 °C (Abbildung 4–31) mit $0,5 \text{ °C min}^{-1}$ erhitzt und dort für eine Stunde isotherm ausgelagert. Anschließend wurden die Proben mit 1 °C min^{-1} auf die Temperatur der Hauptkeramisierung von 460 °C erhitzt und für zwei Stunden isotherm ausgelagert.

Das Polycarbosilan SMP-75 wurde dagegen mit einem vom Hersteller empfohlenen Temperaturprogramm keramisiert, welches auf die Erhöhung der keramischen Ausbeute optimiert ist.^[391] Dieses Temperaturprogramm schreibt im Temperaturbereich zwischen 250 und 650 °C eine Aufheiz-

geschwindigkeit von 1 °C min^{-1} vor. Anschließend wird die Temperatur mit 3 °C min^{-1} bis auf 850 °C erhöht und für eine Stunde isotherm gehalten.

Es wurde eine Reihe von polysilazan-abgeleiteten SiCN-Nanostrukturen hergestellt, die anschließend hinsichtlich ihrer Morphologie, Kristallinität und chemischer Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Keramisierungstemperatur und der Atmosphäre untersucht wurden. Im Fall der kommerziell erhältlichen Polycarbosilane erfolgte die Keramisierung ausschließlich unter Argonatmosphäre und wurde bei 1100 °C abgeschlossen. Weitere Untersuchungen an den SiC-Nanostrukturen konzentrieren sich auf die Morphologie sowie auf das Kristallisationsverhalten des keramischen Materials in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis.

4.4.3.2 Morphologie der keramischen Nanostrukturen

Die keramischen Nanostrukturen, die aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren hergestellt wurden, ähneln in ihrer Morphologie den Nanostrukturen, die aus Poly(diorganosilylcarbodiimiden) (Abbildung 4–60) oder aus Siliciumcarbodiimid-Gelen (Abbildung 4–70) hergestellt wurden. Nach Entfernung der Aluminiumnitrid-Membranen bilden sich großflächige Nanodraht-Ensembles, in denen die Nanostrukturen parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 4–75). Die Fläche des Nanodraht-Ensemble entspricht der Fläche der infiltrierten Aluminiumnitrid-Membran, solange diese keiner äußeren mechanischen Belastung ausgesetzt wird. Die Dicke des Nanodraht-Ensemble beträgt $60\text{ }\mu\text{m}$ und entspricht der Dicke der Aluminiumnitrid-Membran.

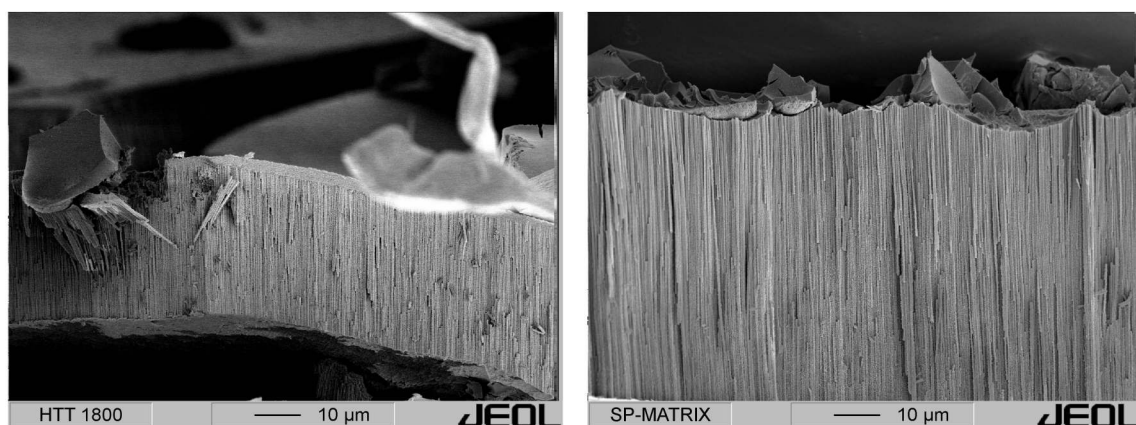


Abbildung 4–75: Repräsentative REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der makroskopischen Morphologie der Nanodraht-Ensembles, hergestellt durch Infiltration und Keramisierung kommerziell erhältlicher Siliciumpolymere.

Durch den Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie wurde die Morphologie der polymerabgeleiteten Nanostrukturen genauer untersucht. Die Nanostrukturen besitzen eine hohe Oberflächenrauigkeit, die

eine große Ähnlichkeit zu den charakteristischen Merkmalen der Oberfläche der Aluminiumnitrid-Membranen aufweist. Die Übertragung der Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiumnitrid-Membranen auf die Nanostrukturen deutet auf einen ständigen Kontakt der präkeramischen Siliciumpolymere mit der Templat-Oberfläche während des gesamten Keramisierungsprozesses hin.

Nach der Zerkleinerung der Nanodraht-Ensembles liegen einzelne Nanostrukturen vor. Die meisten dieser Nanostrukturen bilden trotz der mechanischen Beanspruchung Bündel aus parallel zueinander angeordneten Elementen mit einer Fläche von einigen Quadratmikrometern. Innerhalb solcher Bündel weisen die keramischen Nanostrukturen die gleiche Länge auf.

Im Gegensatz zu den siliciumcarbodiimid-abgeleiteten Nanostrukturen entstehen bei den Infiltrationsversuchen unter Verwendung von kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren ausschließlich massive Nanostäbe. Dieses Verhalten wird auf die höhere keramische Ausbeute der eingesetzten Siliciumpolymere zurückgeführt, die bei ca. 70% (Abschnitt 4.1.3.3) liegt. Sowohl der Durchmesser von ca. 300 nm als auch die Länge der Nanostäbe von 60 μm belegen, dass Siliciumpolymere während der Keramisierung in der Porenstruktur der Aluminiumnitrid-Membranen keiner Schrumpfung unterliegen. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits bei den Voruntersuchungen zu dieser Arbeit (Abschnitt 4.2.4) festgestellt.^[270] Die Morphologie der polymerabgeleiteten Nanostäbe nach der Keramisierung bei 1100 °C ist in Abbildung 4–76 gezeigt.

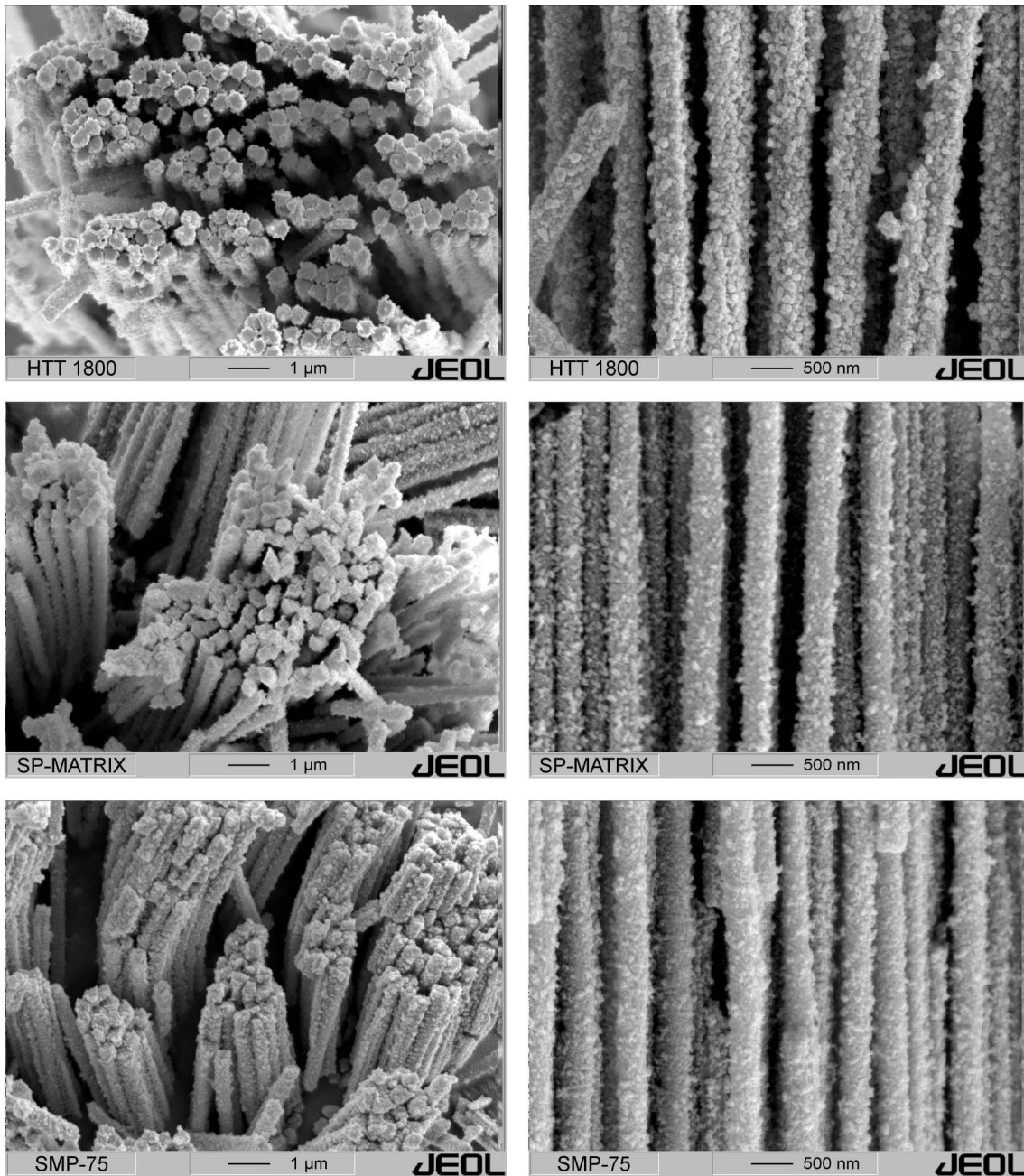


Abbildung 4–76: REM-Aufnahmen des Querschnitts und der Anordnung der polymerabgeleiteten keramischen Nanostäbe nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Die hohe Flächendichte der keramischen Nanostäbe in den Nanodraht-Ensembles deutet auf eine hervorragende Benetzung der Templat-Oberfläche und eine vollständige Infiltration mit den kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren hin. Die unterschiedliche keramische Ausbeute zwischen den siliciumcarbodiimid-basierten und den kommerziell erhältlichen Vorläufern stellt offensichtlich ein entscheidendes Kriterium für die gezielte und maßgeschneiderte Herstellung von Nanoröhren bzw.

Nanostäben dar. Das übliche Schrumpfungsverhalten^[175] der polymerabgeleiteten Keramiken wird bei der templat-gestützten Nanostrukturierung nicht festgestellt.

4.4.3.3 Auslagerungsuntersuchungen

Die Auswirkung der thermischen Auslagerung auf die Morphologie der polymerabgeleiteten Nanostäbe wurde mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollte der Einfluss der Kristallisation auf die Morphologie und Stabilität der Nanostrukturen ermittelt werden. Besonders die polycarbosilan-abgeleiteten SiC-Keramiken zeigen bei 1400 °C eine ausgeprägte Kristallisation (Abbildung 4–34). Die Probenpräparation für die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanoröhren (Abschnitt 4.4.1.3).

Die polymerabgeleiteten Nanostäbe liegen nach der Auslagerung und Entfernung der Aluminiumnitrid-Membran als Nanodraht-Ensembles von 2D-angeordneten Nanostäben vor. Trotz der eintretenden Kristallisation (Abschnitt 4.4.3.4) weisen die einzelnen Nanostäbe keine Bruchstellen auf, die auf eine unterschiedlich starke Ausdehnung zwischen der Aluminiumnitrid-Membranen und dem keramischen Material hindeuten würden. Die Oberflächenrauigkeit und der Durchmesser der Nanostäbe verändern sich während der Auslagerung nicht und belegen so, dass die Kristallisation nicht mit einer Verformung oder sinterbedingter Schrumpfung verbunden ist. Im Gegensatz zu den ausgelagerten siliciumcarbodiimid-abgeleiteten Nanoröhren (Abbildung 4–67 und 4–72) liegen die ausgelagerten polymerabgeleiteten Nanostrukturen nach der Zerkleinerung als vereinzelt Elemente vor, die, wie im Fall des Polycarbosilans SP-MatrixTM Polymer, eine erhöhte Flexibilität besitzen. In Abbildung 4–77 ist die Morphologie der polymerabgeleiteten Nanostäbe nach der Auslagerung bei 1400 °C und ihrer Freilegung aus dem Templat gezeigt.

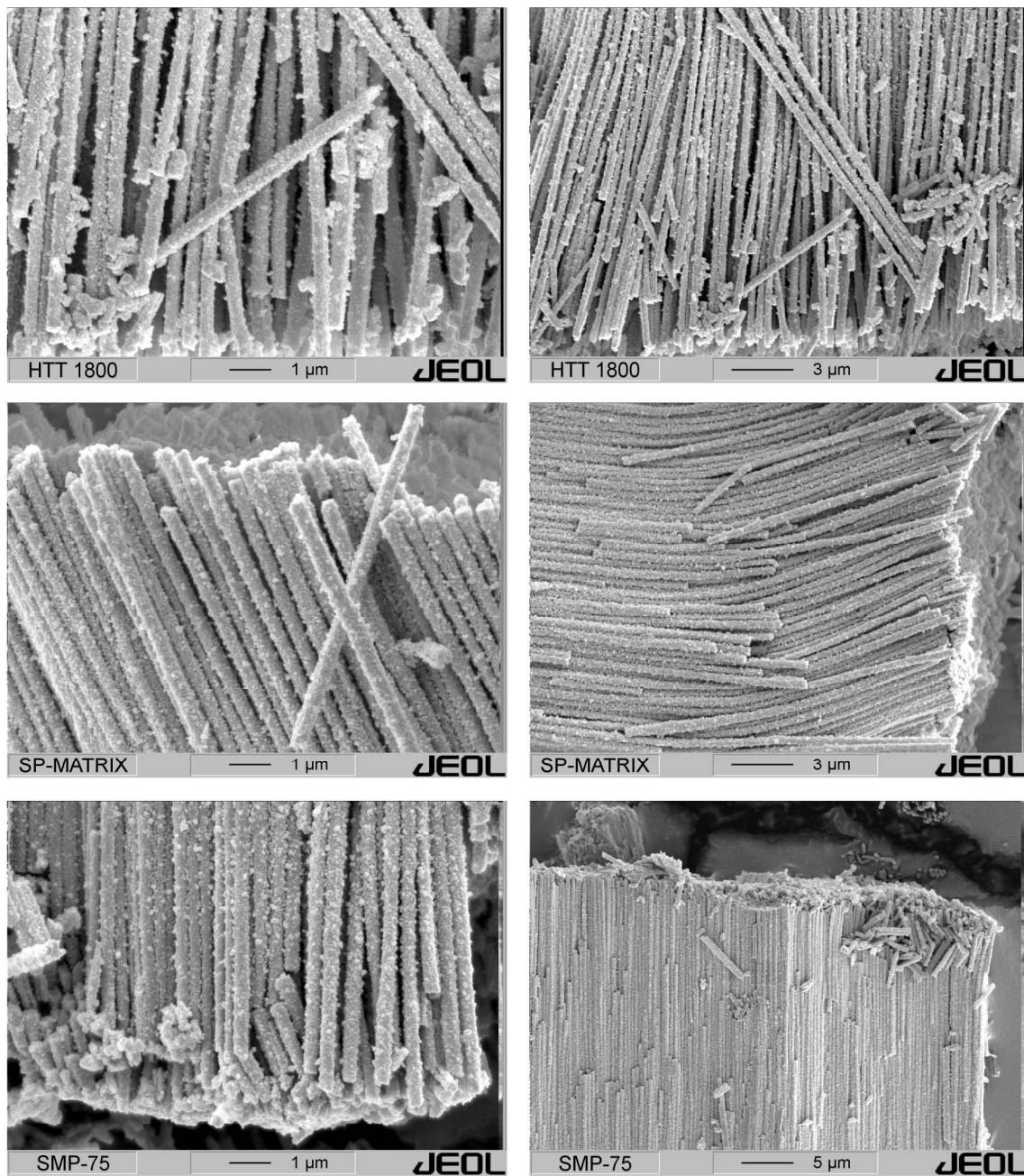


Abbildung 4-77: REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Morphologiestabilität der polymerabgeleiteten keramischen Nanostäbe nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Die ausgelagerten polymerabgeleiteten Nanostrukturen zeigen trotz der eintretenden Kristallisation bei 1400 °C keine morphologischen Veränderungen. Dies ist ein wichtiger Beleg für ihre höhere thermische Stabilität im Vergleich zu den SiC(N)-Bulk-Keramiken, die bei der Kristallisation eine weitere Verdichtung des Probenkörpers aufweisen.^[175] In der hohen Temperaturstabilität liegt das Potenzial für die Hochtemperaturanwendungen der polymerabgeleiteten Nanostrukturen.

4.4.3.4 Kristallisationsverhalten der keramischen Nanostrukturen

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, dass die polysilazan-abgeleiteten Nanostäbe nach der Keramisierung bei 1200 °C und anschließender Entfernung der Aluminiumnitrid-Membran im röntgenamorphen Zustand vorliegen. Unter den ausgewählten Keramierungsbedingungen übt eine stickstoffhaltige Atmosphäre keinen Einfluss auf das Wachstum der Si₃N₄-Kristallite aus. Im Gegensatz dazu zeigen die aus kommerziell erhältlichen Polycarbosilanen (SP-MatrixTM Polymer und SMP-75) hergestellten SiC-Nanostäbe bereits nach zweistündiger Auslagerung bei 1100 °C die ersten Zeichen einer Kristallisation. Das Fortschreiten des Kornwachstums hängt vom C/Si-Verhältnis ab und ist bei den stöchiometrischen SP-MatrixTM-Polymer-abgeleiteten Nanostrukturen stärker ausgeprägt. Die Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten Nanostäbe nach der Keramisierung bei 1100 bzw. 1200 °C sind in Abbildung 4–78 gegenübergestellt.

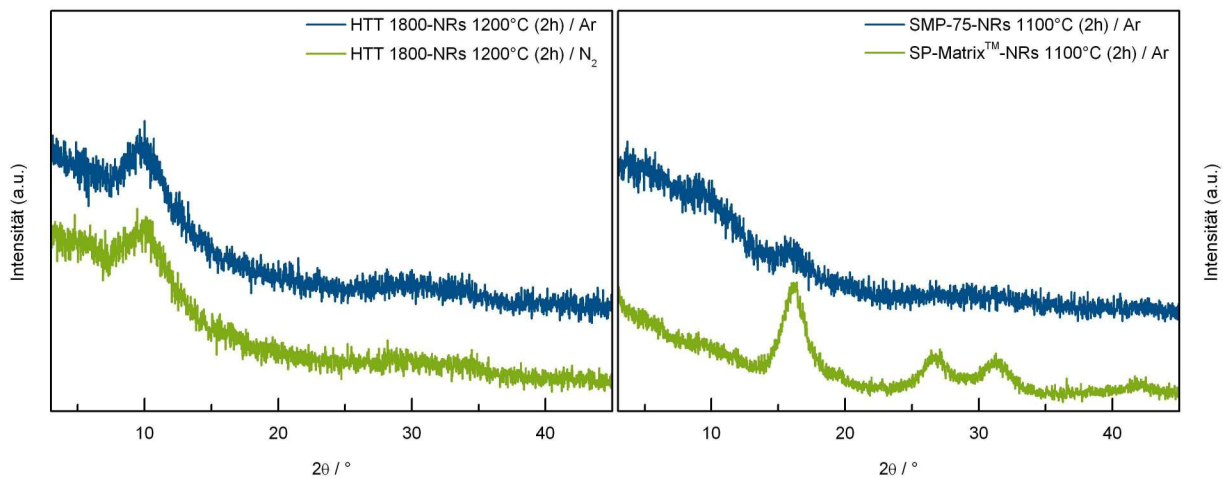


Abbildung 4–78: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten keramischen Nanostäbe nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C bzw. 1200 °C für 2 h unter Inertgasatmosphäre.

Die Nanostrukturen aus den kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren weisen nach zweistündiger isothermer Auslagerung bei 1400 °C eine hohe Kristallinität und damit Ähnlichkeit mit den siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren (Abbildung 4–74) auf. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte eine starke Abhängigkeit des Kristallisationsverhaltens der Nanostäbe von ihrer chemischen Zusammensetzung und der gewählten Auslagerungsatmosphäre festgestellt werden. Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4–79 zeigen die entstandenen kristallinen Phasen.

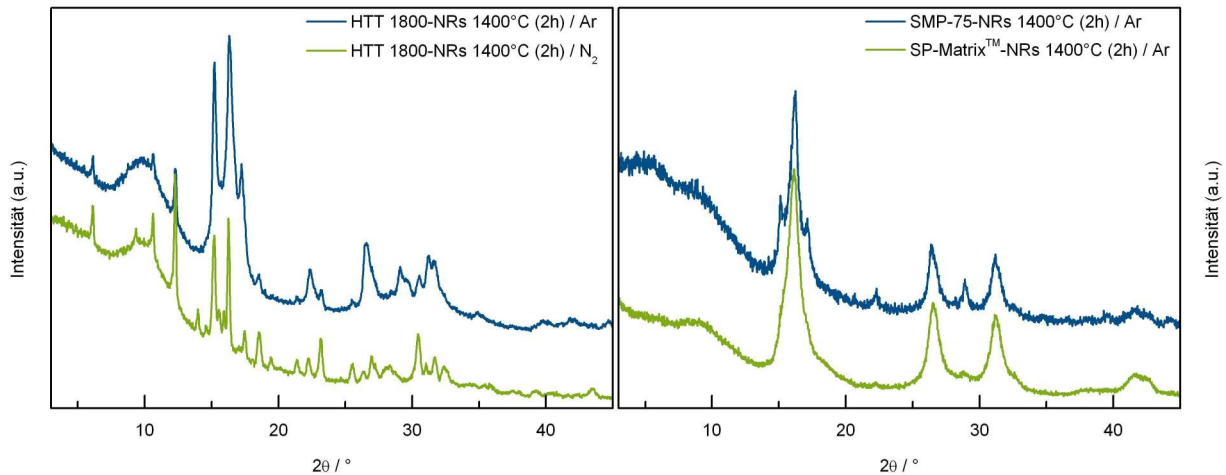


Abbildung 4–79: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten keramischen Nanostäbe nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Inertgasatmosphäre.

Die polysilazan-abgeleiteten Nanostrukturen wandeln sich bei isothermer Auslagerung unter Argonatmosphäre in ein α -SiC/ β -SiC/ β -Si₃N₄-Phasengemisch um. Aufgrund ihrer intensitätsschwachen Reflexe liegt die β -Si₃N₄-Modifikation in geringer Konzentration vor. Unter Stickstoffatmosphäre findet die Ausscheidung der α -Si₃N₄- und β -Si₃N₄-Modifikation statt. Eine Ähnlichkeit mit den siliciumdicarbodiimid-gel-abgeleiteten Nanoröhren (Abbildung 4–74) ist hier gegeben. Die β -Si₃N₄-Modifikation macht den Hauptanteil der kristallinen Phase aus. Offensichtlich findet bei der nanostrukturierten SiCN-Keramik eine Änderung der Koordinationssphäre des Siliciums bereits ab 1400 °C statt, wodurch die Ausscheidung der binären Phasen ermöglicht wird. Im Gegensatz zu der nanostrukturierten SiCN-Keramik weist die polysilazan-abgeleitete SiCN-Bulk-Keramik nach Behandlung unter gleichen Bedingungen sehr breite Reflexe (Abbildung 4–35) auf.

Nach ihrer Auslagerung setzen sich die polycarbosilan-abgeleiteten Nanostrukturen aus α -SiC und β -SiC zusammen. Den Hauptphasenanteil macht bei beiden Polycarbosilanen die β -SiC-Modifikation aus. Die α -SiC-Modifikation entsteht für gewöhnlich auch bei niedriger Temperatur und wächst sowohl an Stapelfehlern als auch an Zwillingsdefekten.^[234] Bei den kohlenstoffreichen SiC-Nanostäben des Polycarbosilans SMP-75 ist der Anteil der α -SiC-Modifikation höher. Alle aufgezeichneten Reflexe sind breit und deuten auf kleine Kristallite hin.

4.4.4 Chemische Zusammensetzung

Die erhöhte Kristallisationsaffinität der keramischen Nanostrukturen im Vergleich zu den entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken und besonders die Abhängigkeit der ausgeschiedenen kristallinen Phasen von der Auslagerungsatmosphäre deuten auf eine mögliche Änderung ihrer chemischen Zusammensetzung während des Keramisierungsprozesses hin. Die chemische Zusammensetzung von ausgewählten keramischen Nanostrukturen wurde mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) untersucht.

Für die SIMS-Untersuchungen wurden Nanodraht-Ensembles bei verschiedenen Temperaturen ausgelagert. Die Untersuchungen erfolgten im Tiefenprofilmodus, wodurch ein Konzentrationsprofil der vorhandenen Elemente in Abhängigkeit von der Abtragtiefe zusätzlich aufgezeichnet wird. Die Messdauer von drei Stunden führte zu einer Abtragtiefe von ca. 12 μm mit gleichmäßigem Materialabtrag, der für eine hohe Ionen-Intensität und somit für eine gute Qualität der Messsignale entscheidend ist. Abbildung 4–80 zeigt die charakteristischen Merkmale der Probenoberfläche nach der SIMS-Untersuchung.

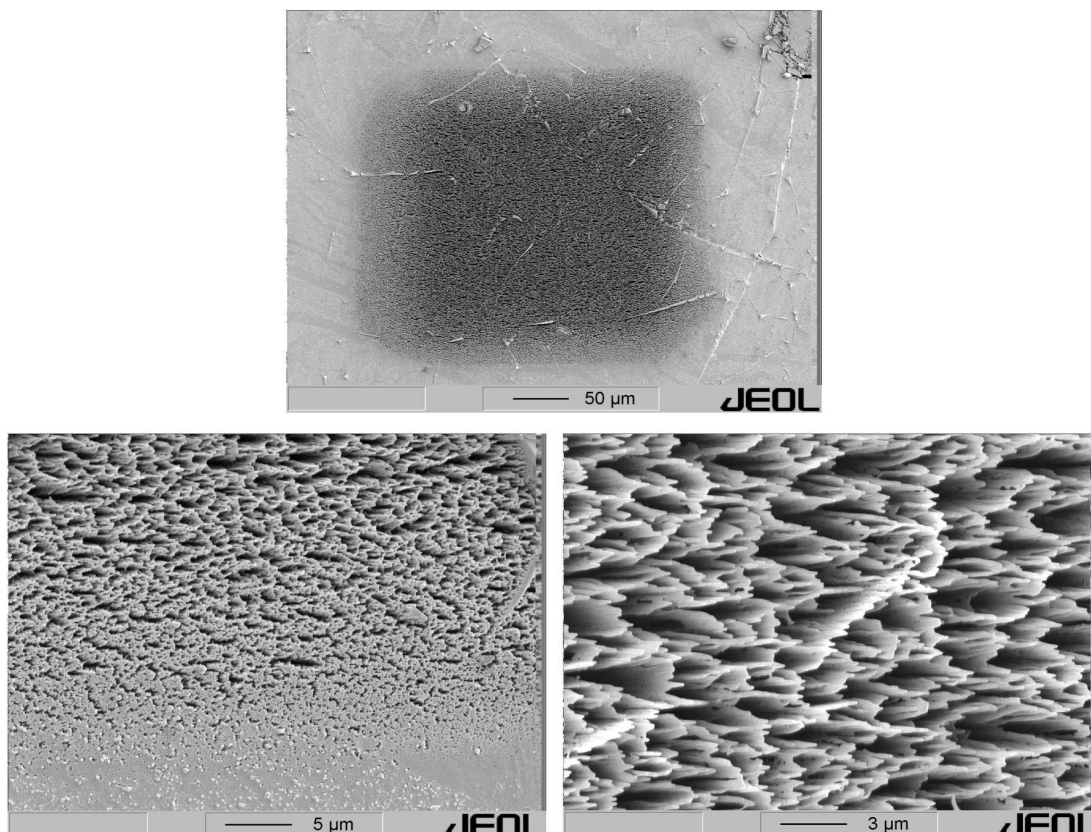


Abbildung 4–80: Typische Oberflächenbeschaffenheit der SiC(N)-Nanodraht-Ensembles nach Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS).

Die zeitaufgelösten Massenspektren zeigen über die gesamte Messdauer konstante Intensitätsverhältnisse für die untersuchten Ionen-Massen. Daraus ist zu schließen, dass die keramischen Nanostrukturen keine Konzentrationsgradienten der Elemente entlang der Abtragungsrichtung aufweisen. Im Gegensatz zum aluminiumoxid-basierten Templat-Verfahren (Abschnitt 4.2.5) besitzen die keramischen Nanostrukturen, aus den Aluminiumnitrid-Membranen höhere Gehalte an Kohlenstoff und Stickstoff, die in der Größenordnung der SiCN-Bulk-Keramiken liegen.

Die poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen weisen im Gegensatz zu den entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken eine geringere thermische Stabilität auf. Sie setzen während der thermischen Auslagerung bei höherer Temperatur Stickstoff frei. Dies ist offensichtlich auch die Ursache dafür, dass nach der Auslagerung solcher keramischen Nanostrukturen bei 1400 °C selbst unter Stickstoffatmosphäre nur eine schwache Ausscheidung des kristallinen Siliciumnitrids (Abbildung 4–69) stattfindet. Die chemische Zusammensetzung der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten keramischen Nanostrukturen, die mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie ermittelt wurde, ist in Tabelle 4–12 zusammengetragen.

Tabelle 4–12: Chemische Zusammensetzung der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten SiCN-Nanostrukturen nach isothermer Auslagerung bei 1000 bzw. 1200 °C für 2 h unter Stickstoffatmosphäre.

Polymer	Temperatur °C	Atmosphäre	Empirische Formel
[HMeSi(NCN)] _n	1000	N ₂	SiC _{1,08} N _{1,39}
	1200	N ₂	SiC _{1,33} N _{0,78}
[MeVinSi(NCN)] _n	1000	N ₂	SiC _{2,14} N _{1,40}
	1200	N ₂	SiC _{2,47} N _{1,15}
[Ph ₂ Si(NCN)] _n	1000	N ₂	SiC _{4,87} N _{1,05}
	1200	N ₂	SiC _{4,32} N _{0,10}

Die SIMS-Untersuchungen an den keramischen Nanostrukturen, die aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren hergestellt wurden, deuten auf eine hohe thermische Stabilität der binären Systeme während der Keramisierung ihrer Nanostrukturen hin. Demnach zeigen die SiC-Nanostrukturen die gleiche chemische Zusammensetzung wie die entsprechenden SiC-Bulk-Keramiken, was auf eine Unabhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von der Morphologie und der Dimension der SiC-Keramiken hindeutet.

Ein anderes Verhalten zeigen dagegen stickstoffhaltige Nanostrukturen. Die polysilazan-abgeleiteten SiCN-Nanostrukturen zeigen bis 1200 °C eine vergleichbare chemische Zusammensetzung wie die SiCN-Bulk-Keramik. Bei 1400 °C nimmt der Kohlenstoffgehalt um die Hälfte ab. Dagegen zeigen diese Nanostrukturen einen höheren Stickstoffgehalt, was im Fall der unter Stickstoffatmosphäre ausgelagerten Nanostrukturen auf den Einbau des Stickstoffs in die Keramik hindeutet. Dieses Verhalten wird auf die hohe Oberfläche solcher Nanostrukturen zurückgeführt. Die chemische Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiC(N)-Nanostrukturen, die mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie bestimmt wurde, ist in Tabelle 4–13 zusammengestellt.

Tabelle 4–13: Chemische Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiC(N)-Nanostrukturen aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren nach zweistündiger isothermer Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen und Auslagerungsatmosphäre.

Polymer	Temperatur °C	Atmosphäre	Empirische Formel
HTT 1800	800	Ar	SiC _{0,69} N _{0,47}
	1000	Ar	SiC _{0,77} N _{0,80}
	1200	Ar	SiC _{0,79} N _{1,08}
	1400	Ar	SiC _{0,59} N _{1,80}
HTT 1800	800	N ₂	SiC _{0,94} N _{1,43}
	1000	N ₂	SiC _{0,77} N _{0,80}
	1200	N ₂	SiC _{0,77} N _{0,58}
	1400	N ₂	SiC _{0,40} N _{1,12}
SP-Matrix TM	1100	Ar	SiC _{1,2}
SMP-75	1100	Ar	SiC _{2,0}

Der Sauerstoffgehalt der keramischen Nanostrukturen, die mit Hilfe der Aluminiumnitrid-Membranen hergestellt wurden, konnte mit der Sekundärionen-Massenspektrometrie nicht bestimmt werden. Dennoch kann ein niedriger Sauerstoffgehalt angenommen werden, der dem natürlichen Sauerstoffgehalt der Polymere entspricht. Die SIMS-Untersuchungen zeigten für alle polymerabgeleiteten SiC(N)-Bulk-Keramiken sowie die daraus hergestellten SiC(N)-Nanostrukturen eine beträchtliche Menge an Wasserstoff. Von Bedeutung ist die erstmalige Herstellung sauerstoffarmer keramischer SiC(N)-Nanostrukturen mit Hilfe des sogenannten Templat-Verfahrens durch Infiltration von Siliciumpolymeren. Zugleich wird auf diese Weise die Herstellung keramischer Nanostrukturen mit einer definierten chemischen Zusammensetzung ermöglicht.

4.4.5 Untersuchungen zum Anwendungspotenzial 2D-angeordneter keramischer Nanostrukturen

Der technische Einsatz mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) unter extremen Umgebungsbedingungen wie hohe Temperatur oder aggressive Medien kann durch Integration von Bauteilen aus nichtoxidischen Siliciumkeramiken realisiert werden. Diese Keramiken besitzen, besonders in Form von Nanostrukturen, neben einzigartigen thermischen und mechanischen Eigenschaften auch elektrische Eigenschaften, die sie zur Nutzung als MEMS befähigen. Durch das im Rahmen dieser Arbeit optimierte Templat-Verfahren konnten zum ersten Mal röntgenamorphe und polykristalline kompositartigen Nanostrukturen im Si/C/(N)-System hergestellt und hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit untersucht werden.

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte an Nanostrukturen, die in Aluminiumnitrid-Membranen eingebettet waren. Zur elektrischen Kontaktierung wurden die AlN/SiC(N)-Kompositoberflächen beidseitig mit einem dünnen Nickel-Film (ca. 50 nm) beschichtet und anschließend bei 500 °C für eine Minute thermisch behandelt. Anschließend wurden flache Bruchstücke mit einer Kantenlänge von ca. 3 mm (Abbildung 4–81, links) entnommen und für die Prozessierung der eigentlichen elektrischen Kontakte verwendet. Durch Kombination photolithographischer Methoden und säure-basierten Ätzprozessen wurden einseitig kreisförmige Nickel-Kontaktflächen mit einem definierten Durchmesser von 30 µm und einem Zwischenabstand von 70 µm (Abbildung 4–81, rechts) prozessiert, welche den eigentlichen elektrischen Kontakt der Bündel aus keramischen Nanostrukturen darstellten. Der freigelegte keramische Film auf der Aluminiumnitrid-Membranseite wurde anschließend mit einem SiF₆/O₂-Plasma geätzt, wodurch die umliegenden Nanostrukturen vom elektrischen Kontakt getrennt wurden. Eine derartige Behandlung hat sich bei der elektrischen Kontaktierung von SiCN-^[424] und SiC-Filmen^[425] besonders bewährt und liefert für nichtoxidische Siliciumkeramiken geeignete ohmsche Kontakte.^[426, 427]

Mit Hilfe eines Mikromanipulators erfolgte die Kontaktierung der keramischen Nanostrukturen, ihre elektrische Leitfähigkeit wurde bei 30 °C untersucht. Der durch Anlegen einer Gleichspannung im Bereich zwischen 0 und 70 V resultierende elektrische Strom wurde aufgezeichnet. Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten sowohl zwischen einzelnen kreisförmigen Ni/SiC(N)-Kontakten und der mit Nickel kontaktierten Rückseite des AlN/SiC(N)-Komposits als auch lateral durch Kontaktierung benachbarter Ni/SiC(N)-Kontakten mit variierbarem Zwischenabstand.

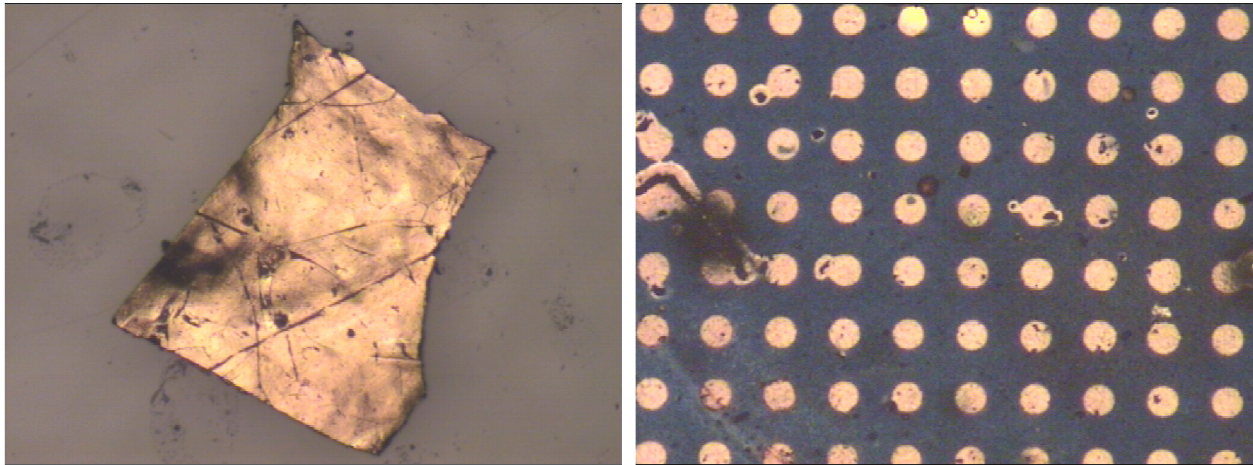


Abbildung 4–81: Lichtmikroskopische Aufnahme repräsentativer nickel-beschichteter AlN/SiC(N)-Kompositkeramik (links) und Anordnung der einseitig prozessierten elektrischen Ni/SiC(N)-Kontakte (rechts).

Die Untersuchungen ergeben ein rein ohmsches Verhalten (lineare *UI*-Funktion) zwischen der angelegten Spannung und dem gemessenen Strom. Repräsentative *UI*-Kurven sind in Abbildung 4–82 graphisch dargestellt. Die elektrische Leitfähigkeit der keramischen Nanostrukturen wird ausschließlich durch die chemische Zusammensetzung und die thermische Behandlung festgelegt, wobei beide Faktoren über die Kristallinität der jeweiligen Nanostrukturen entscheiden.

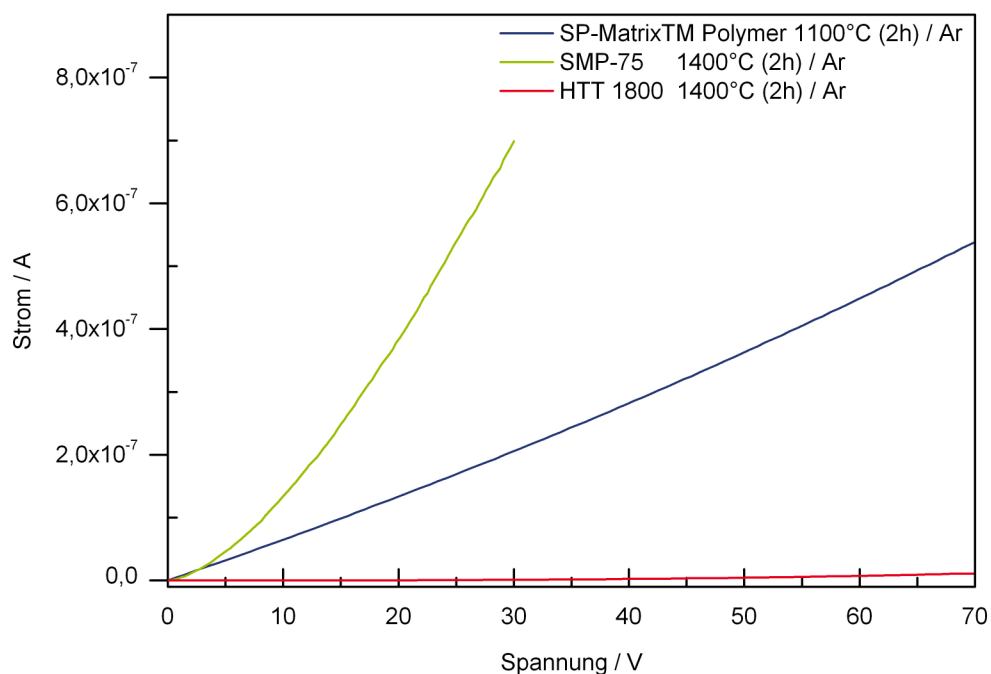


Abbildung 4–82: Gegenüberstellung des *UI*-Verhaltens der keramischen SiC(N)-Nanostrukturen zwischen benachbarten kreisförmigen Ni/SiC(N)-Kontakten.

Die besten Ergebnisse werden mit röntgenamorphen SiC(N)-Nanostrukturen erzielt. SiCN-Nanostrukturen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ($1 > C/Si$ -Verhältnis) verhalten sich unabhängig von der Kristallinität als Isolatoren (Abbildung 4–82). Ihr Widerstand liegt in der Größenordnung des Widerstands der elektrisch unkontaktierten Nanostrukturen.

Die röntgenamorphen SP-MatrixTM Polymer-abgeleiteten SiC-Nanostrukturen verhalten sie wie Halbleiter. Es wurde eine eindeutige Abhängigkeit des gemessenen Stroms vom Zwischenabstand der kreisförmigen Ni/SiC-Kontakte (Abbildung 4–83, links) festgestellt. Durch zunehmenden Zwischenabstand nimmt aufgrund der größeren Länge des Kontakts auch der elektrische Widerstand zu. Wesentlich niedriger scheint die elektrische Leitfähigkeit der Nanostrukturen durch ihre Kontaktierung mit der nickelbeschichteten Rückseite des AlN/SiC-Komposits zu sein (Abbildung 4–83, rechts). Dieses Verhalten wird offensichtlich durch eine schwache und oft nicht gleichmäßige Kontaktierung der Rückseite mit den Mikromanipulator hervorgerufen (Abbildung 4–84, rechts). Im Fall der SP-MatrixTM Polymer-abgeleiteten SiC-Nanostrukturen wird die verhältnismäßig hohe elektrische Leitfähigkeit auf die Isotropie des röntgenamorphen Zustands, die Leitfähigkeit des freien Kohlenstoffs und den halbleitenden Charakter des Siliciumcarbids zurückgeführt.

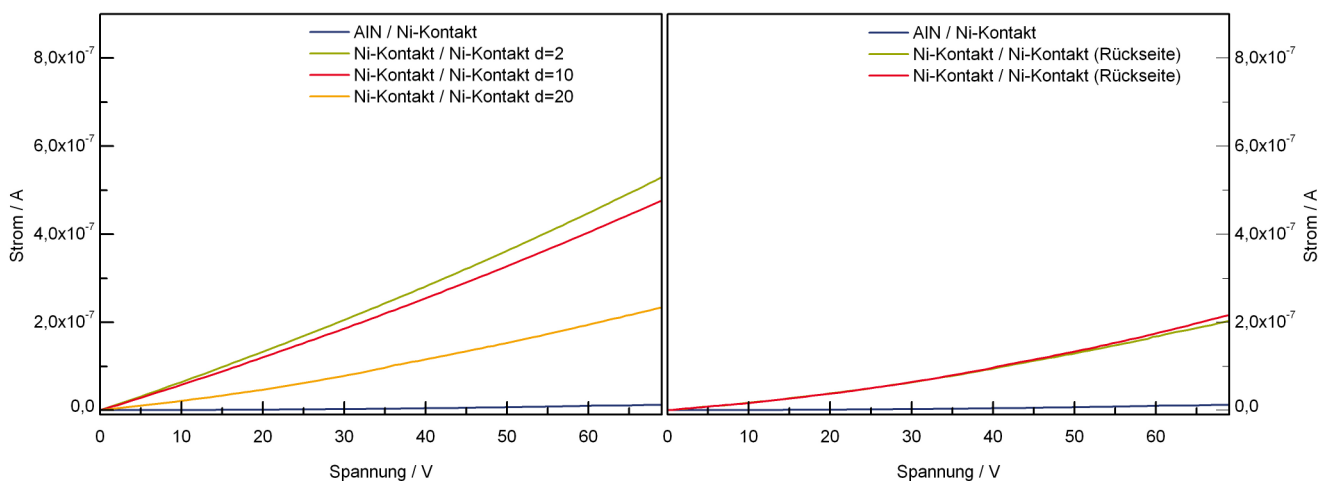


Abbildung 4–83: UI-Verhalten der röntgenamorphen SP-MatrixTM Polymer-abgeleiteten SiC-Nanostrukturen nach isothermer Auslagerung bei 1100 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Anders verhalten sich kompositartige polykristalline SiC/C-Nanostrukturen. Die Untersuchungen an polykristallinen SMP-75 abgeleiteten Nanonstrukturen bestätigen eine verhältnismäßig hohe elektrische Leitfähigkeit für direkt benachbarte kreisförmige Ni/SiC/C-Kontakte (Abbildung 4–82), die offensichtlich durch das Leitungsband des freien Kohlenstoffs hervorgerufen wird. Die systematische Kontaktierung der Ni/SiC/C-Kontakte mit großem Zwischenabstand führt dagegen zur dramatischen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 4–84, links). Dieses Verhalten wird durch den polykristallinen Aufbau dieser Nanostrukturen verursacht, da die Korngrenzen als dreidimensionale Defekte zur

Unterbrechung des Leitungsbands des Siliciumcarbids führen. Trotz der höheren Leitfähigkeit des freien Kohlenstoffs bildet dieser die keramische Matrix der Nanostrukturen, wodurch keine Kontinuität seines Leitungsbandes über längere Distanzen zu erwarten ist. Dieser Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit wird zusätzlich das elektrische Verhalten der Nanostrukturen durch ihre Kontaktierung mit der nickel-beschichtete Rückseite des AlN/SiC/C-Komposits unterstützt. Die statistische Kontaktierung der einzelnen kreisförmigen Ni/SiC/C-Kontakte mit der nickel-beschichteten Rückseite des AlN/SiC/C-Komposits zeigt immer einen elektrischen Strom mit einer großen Streuung der Leitfähigkeit (Abbildung 4–84, rechts).

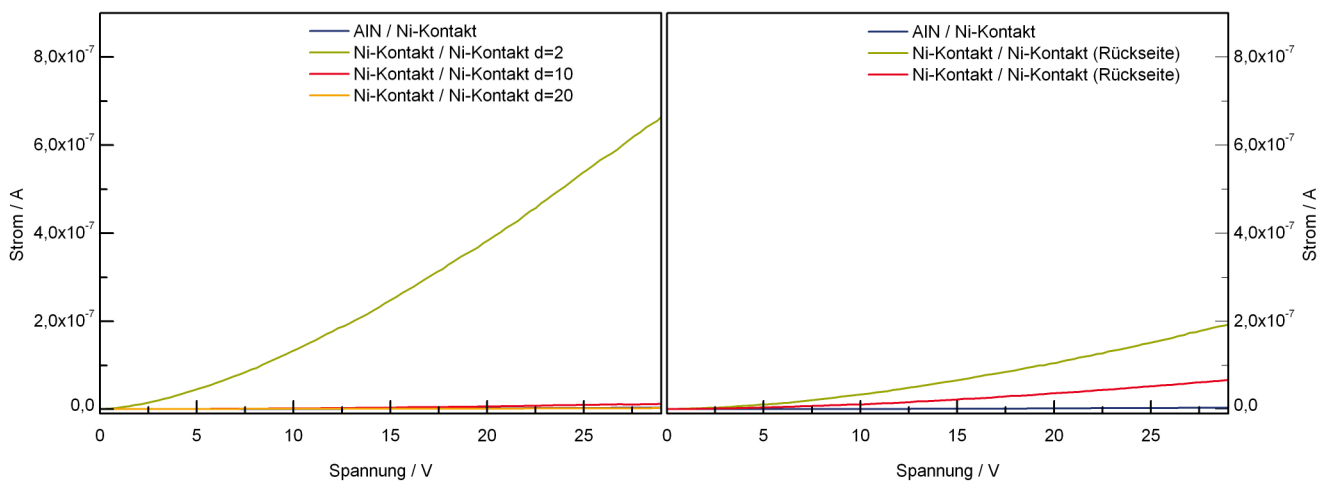


Abbildung 4–84: UI-Verhalten der polykristallinen SMP-75 abgeleiteten SiC-Nanostrukturen nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Argonatmosphäre.

Die vorliegenden Untersuchungen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit der polymerabgeleiteten Nanostrukturen zeigen das hohe technische Anwendungspotenzial der hergestellten Nanostrukturen. Besonders die röntgenamorphen SiC-Nanostrukturen weisen bei Raumtemperatur einen ohmschen Widerstand in der Größenordnung von $10^8 \Omega$ auf. Darüber hinaus ermöglicht die templat-gestützte Nanostrukturierung der polymerabgeleiteten Keramiken durch geeignete Funktionalisierung der Siliciumpolymere die Herstellung von dotierten keramischen Nanostrukturen, deren Leitfähigkeit bis zum Halbleiter-Niveau erhöht werden kann.^[429] Die thermische Stabilität der SiC-Nanostrukturen bietet zusätzlich die Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit durch Erhöhung der Temperatur.

Polykristalline und SiCN-Nanostrukturen mit niedrigem Gehalt an freiem Kohlenstoff besitzen einen ohmschen Widerstand von $10^{12} \Omega$. Daher ist die Verwendung solcher keramischen Nanostrukturen als ohmsche Widerstände möglich und sie können aufgrund ihrer hohen Temperaturstabilität in mikroelektromechanische Systeme unter extremen Bedingungen eingesetzt werden.



5 Ausblick

Das technologische Anwendungspotenzial siliciumhaltiger keramischer Nanostrukturen liegt hauptsächlich in ihren optischen^[230, 287] und elektrischen^[232] Eigenschaften sowie in ihrer Eignung zur Feldemission.^[251, 260] Diese Eigenschaften basieren auf dem halbleitenden Charakter^[293] der Materialien sowie auf dem *quantum-size* Effekt.^[52] Die meisten Untersuchungen auf diesem Gebiet erfolgten jedoch an zufällig ausgerichteten quasi-eindimensionalen SiC-^[251] bzw. Si₃N₄-Nanostrukturen.^[287] Solche Nanostrukturen sind aufgrund der angewandten Synthesemethoden einkristallin und weisen die stöchiometrische chemische Zusammensetzung der binären Keramiken auf. Weiterhin hängen die geometrischen Aspekte der Nanostrukturen stark von der Synthesemethode ab und sind nur schwer zu kontrollieren. Eine weitere Eigenschaft stellen die glatte Oberfläche und der hexagonale Querschnitt der SiC- bzw. der tetragonale Querschnitt der Si₃N₄-Nanostrukturen dar, die im direkten Zusammenhang mit dem Wachstum von Einkristallen stehen.

Die polymerabgeleiteten keramischen Nanostrukturen, die im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe poröser Template hergestellt wurden, unterscheiden sich jedoch in ihrer Beschaffenheit erheblich von den herkömmlich hergestellten Nanostrukturen. Durch die Porenstruktur des ausgewählten Templats können die geometrischen Aspekte in einem weiten Bereich individuell eingestellt werden und erlauben über die monodisperse Länge- und Durchmesservertelung eine maßgeschneiderte Manipulation des Eigenschaftsprofils.^[428] Durch die thermisch induzierte Zersetzung der Siliciumpolymere sind sowohl röntgenamorphe als auch polykristalline keramische Nanostrukturen zugänglich und erhalten durch Variation ihrer chemischen Zusammensetzung neuartige funktionelle Eigenschaften. Darüber hinaus ist es in dieser Arbeit gelungen, die primären Nanostrukturen durch ihre synthesebedingte, parallele Anordnung zueinander in makroskopische Nanodraht-Ensembles zu überführen, die aufgrund ihrer hohen Flächendichte die funktionellen Eigenschaften verstärken und somit technisch nutzbar machen.

Im Rahmen der anwendungsbezogenen Charakterisierung wurde die elektrische Leitfähigkeit der keramischen Nanostrukturen untersucht. Der Ladungstransport in SiCN-Keramiken erfolgt hauptsächlich über das Leitungsband des N-dotierten Siliciumcarbids^[201] bzw. über den freien turbostratischen Kohlenstoff der keramischen Matrix.^[193, 429] Durch die chemische Zusammensetzung und die thermische Behandlung der Ausgangsmaterialien konnte gezeigt werden, dass die elektrischen Eigenschaften gezielt zwischen Halbleitern und metallischen Leitern eingestellt werden können. Damit stellen die keramischen SiCN-Nanostrukturen geeignete elektrische Kontakte für die Miniaturisierung von mikroelektromechanischen Systemen dar.

Die großflächige Integration parallel angeordneter Nanostrukturen an makroskopischen Oberflächen kann in naher Zukunft eine wichtige Rolle bei der Veredelung von Oberflächen spielen und beispielsweise zur Selbstreinigung genutzt werden. Bei dem sogenannten Lotuseffekt^[430, 431] wird durch eine nanostrukturierte Oberflächentextur die Erhöhung des Kontaktwinkels zwischen der Oberfläche und der benetzenden Flüssigkeit hervorgerufen. Solche Oberflächenveredelungen können sowohl durch Aufbringen von parallel angeordneten Nanostrukturen auf die Oberfläche^[430] als auch durch Übertragung einer Nanotextur durch das Stempeldruck-Verfahren (*nanoimprint lithography*) realisiert werden.^[431, 432] Die Eignung der nanostrukturierten Siliciumkeramiken für die direkte Übertragung der gewünschten Textur vom Templat auf die Oberfläche wird durch ihre mechanischen Eigenschaften ermöglicht.^[51, 433, 434, 435]

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist, dass erstmalig eine Aluminiumnitrid-Membran entwickelt wurde, die zum vollumfänglichen Einsatz bei der templat-gestützten Synthese nanostrukturierter nichtoxidischer Siliciumkeramiken geeignet ist. Die Aluminiumnitrid-Membranen sind im Hochtemperaturbereich einsetzbar und weisen als einziges nichtoxidisches Templat eine geordnete Porenstruktur sowie eine große chemische Inertheit auf. Das enorme Anwendungspotenzial solcher Membranen liegt in ihrer polykristallinen Mikrostruktur und in den nachgewiesenen Punktdefekten, die zur erfolgreichen Herstellung dünner polykristalliner AlN-Filme und defektreicher AlN-Nanostrukturen nötig sind. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften wurden solche AlN-Materialien auf ihre Eignung als mikroelektromechanische Systeme^[374] und als Feldemitter^[372] erfolgreich getestet. Dies gibt Anlass für eine Ausweitung der Untersuchungen der hier synthetisierten Aluminiumnitrid-Membranen bezüglich ihrer elektrischen Funktionseigenschaften.

6 Zusammenfassung

Die maßgeschneiderte Nanostrukturierung nichtoxidischer Siliciumkeramiken wurde in den letzten Jahrzehnten wissenschaftlich intensiv untersucht und stellt eine große Herausforderung sowohl an die einzusetzenden Materialien als auch an die präparative Methodik dar. Die Herstellung nanodimensionierter quasi-eindimensionaler Siliciumkeramiken ist bis heute nur mit Siliciumcarbid gelungen. Sie basiert auf optimierten klassischen Syntheseverfahren des Siliciumcarbids in Kombination mit der Morphologieübertragung (*shape memory synthesis*, SMS) von Kohlenstoff-Nanoröhren auf die Siliciumcarbid-Nanostrukturen. Die so hergestellten SiC-Nanostrukturen sind einkristallin und ihre Abmessungen nur schwer kontrollierbar. Röntgenamorphe polymerabgeleitete Keramiken (PDCs), sogenannte keramische Gläser, haben dagegen bis jetzt keinen Eingang in die Synthese keramischer Nanostrukturen gefunden.

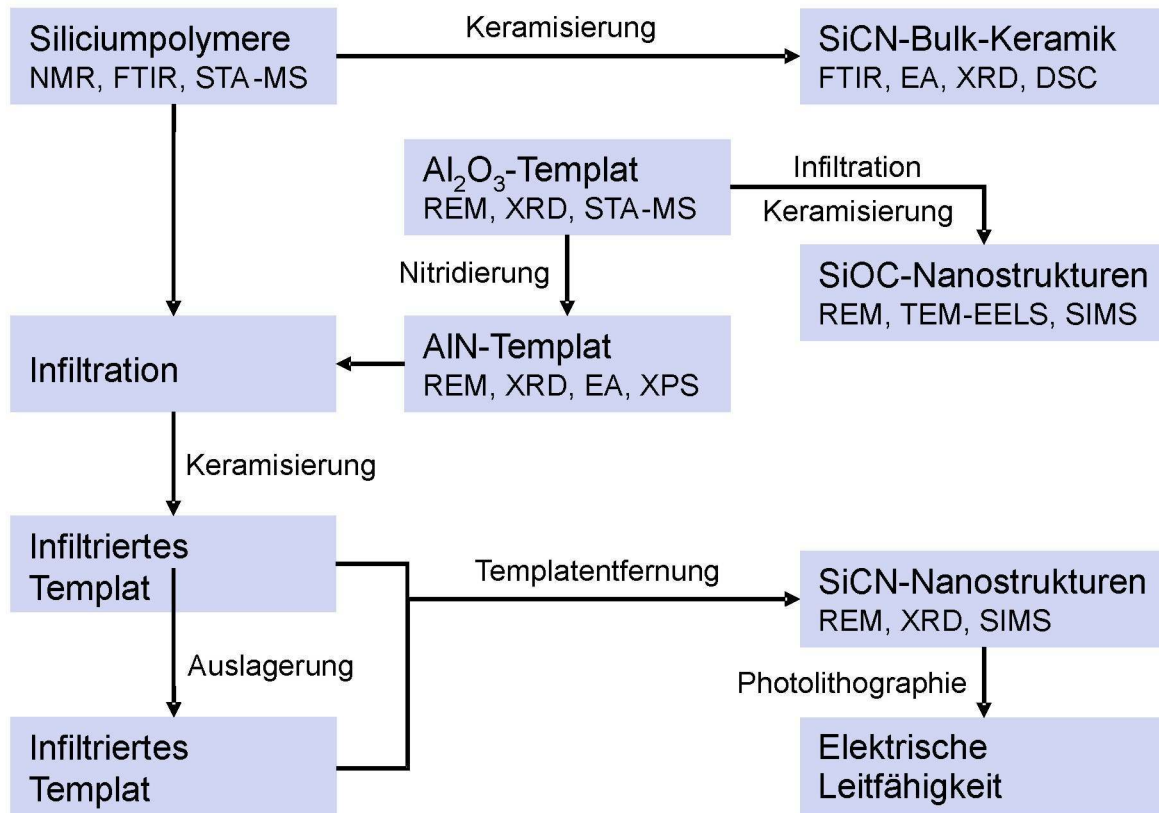
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, polymerabgeleitete Keramiken im Si/C/N-System nanostrukturiert zu synthetisieren. Im Vordergrund steht dabei die Herstellung 2D-angeordneter Nanostrukturen mit maßgeschneiderter Länge und monodisperser Durchmesser-Verteilung durch den Einsatz eines Templats mit geordneter Porenstruktur. Hierdurch soll die Integration von großflächig angeordneten keramischen Nanostrukturen ermöglicht werden, um damit neue Einsatzmöglichkeiten für keramische Materialien zu erschließen.

Die chemische Zusammensetzung der keramischen Nanostrukturen wird durch Auswahl geeigneter präkeramischer Siliciumpolymere festgelegt. Bei den eingesetzten Vorläuferverbindungen handelt es sich um neuartige flüssige Poly(diorganosilylcarbodiimide) mit vernetzungsfähigen funktionellen Gruppen, um typische Vertreter des nichtoxidischen siliciumcarbodiimid-basierten Sol-Gel-Systems und um kommerziell erhältliche Siliciumpolymere. Die präkeramischen Vorläufer werden als solche hergestellt und charakterisiert. Nach der Keramisierung sind die chemische Zusammensetzung und das Kristallisationsverhalten der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken untersucht worden.

Voruntersuchungen mit kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Membranen zeigen eine erhöhte Reaktivität des Aluminiumoxids gegenüber den nanostrukturierten polymerabgeleiteten Keramiken. Die Sauerstoffanreicherung der Nanostrukturen während der Keramisierung und der anschließenden Auflösung der Aluminiumoxid-Membranen führen zur Entstehung von SiOC-Nanostrukturen. Dieses Erkenntnis lenkt die Aufgabenstellung dieser Arbeit zur Entwicklung eines neuartigen nichtoxidischen

Templats mit eindimensionalen Poren. Dabei wird die Nitridierung der Aluminiumoxid-Membranen in Betracht gezogen.

Systematische Infiltrationsuntersuchungen sind mit den entwickelten Aluminiumnitrid-Membranen durchgeführt. Die hergestellten SiCN-Nanostrukturen sind bezüglich der Morphologie, der chemischen Zusammensetzung, der thermischen Stabilität und des Kristallisationsverhaltens untersucht. Die Vorgehensweise dieser Arbeit ist im Schema 6–1 zusammengefasst.



Schema 6–1: Experimentelle Vorgehensweise und Zusammenfassung der Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit von der Auswahl der präkeramischen Vorläuferverbindungen bis zur Herstellung 2D-angeordneter SiC(N)-Nanostrukturen und ihrer Charakterisierung.

Poröse Template mit geordneter Porenstruktur

Eine erfolgreiche templat-gestützte Nanostrukturierung polymerabgeleiteter Keramiken setzt hoher Temperatur voraus, die für gewöhnlich oberhalb von 1000 °C liegt und die vollständige Zersetzung der präkeramischen Vorläufer garantiert. Zu Beginn dieser Arbeit stand hierfür einzig das poröse Aluminiumoxid als geeignetes Templat zur Verfügung. Dieses Templat zeichnet sich durch parallel verlaufende, zylindrische Kanäle aus, deren Länge und Durchmesser verteilt durch geeignete

Synthesebedingungen gezielt manipuliert werden können. Der Einsatz der Aluminiumoxid-Membranen als Templat-Material wird durch die hohe thermische Stabilität der Porenstruktur ermöglicht.

Bei den systematischen Voruntersuchungen zu dieser Arbeit haben sich die Aluminiumoxid-Membranen als Templat für die Nanostrukturierung nichtoxidischer präkeramischer Vorläufer als nicht geeignet erwiesen. Die Ursache hierfür ist auf die thermisch induzierte Umwandlung des Aluminiumoxids zurückzuführen, die sich über den gesamten Temperaturbereich erstreckt. Weiterhin führt die synthesebedingte Entstehung des Aluminiumoxidhydroxids ($\text{AlO}(\text{OH})$) an den Porenwänden der Membranen zur kontinuierlichen Freisetzung von Wasser während der thermischen Behandlung. Die damit verbundene Hydrolyse und spätere Oxidation des infiltrierten Materials hat die Anreicherung von Sauerstoff in den keramischen Nanostrukturen zur Folge. Ein Einfluss der Phasenumwandlungen des Aluminiumoxids auf die Oxidation der Nanostrukturen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig festgestellt werden. Zur nasschemischen Auflösung des hochgebrannten Aluminiumoxid-Templates werden aggressive Ätzmedien verwendet, die äußerst oxidativ auf die siliciumhaltigen keramischen Nanostrukturen wirken und so ebenfalls zu ihrer Umwandlung in Siliciumoxycarbid-Nanostrukturen beitragen.

Die Nichteignung der Aluminiumoxid-Templates erforderte die Entwicklung eines geeigneten nichtoxidischen Templates mit vergleichbaren eindimensionalen Porenkanälen. Eine vielversprechende Alternative stellte dabei die chemische Umwandlung der Aluminiumoxid-Membranen in entsprechende Aluminiumnitrid-Membranen dar. Aluminiumnitrid zeichnet sich besonders durch seine thermische Beständigkeit und seine chemische Inertheit gegenüber den nichtoxidischen Siliciumkeramiken bis ca. $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus und ist somit prinzipiell als Templat-Material für die Nanostrukturierung nichtoxidischer polymerabgeleiteter Siliciumkeramiken geeignet. Nach umfangreichen Untersuchungen erwies sich die Nitridierung des Aluminiumoxids in Gegenwart von Kohlenstoff unter Ammoniak-Atmosphäre als eine besonders effiziente Methode zur Herstellung phasenreiner Aluminiumnitrid-Membranen. Die Vorteile dieser Synthese liegen in der niedrigen Nitridierungstemperatur von $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ und der quantitativen Umsetzung des Aluminiumoxids nach kurzer Reaktionszeit unter Erhaltung der Porenstruktur. Aufgrund des Kristallitenwachstums wird die Oberflächenrauigkeit erhöht und führt zur Abnahme des mittleren Porendurchmessers. Zusätzlich zeichnen sich die Aluminiumnitrid-Membranen durch ihre nasschemische Auflösung bei vergleichsweise milden Bedingungen aus. In Abbildung 6–1 ist die charakteristische Porenstruktur der Aluminiumoxid-Membranen der der Aluminiumnitrid-Membranen gegenübergestellt.

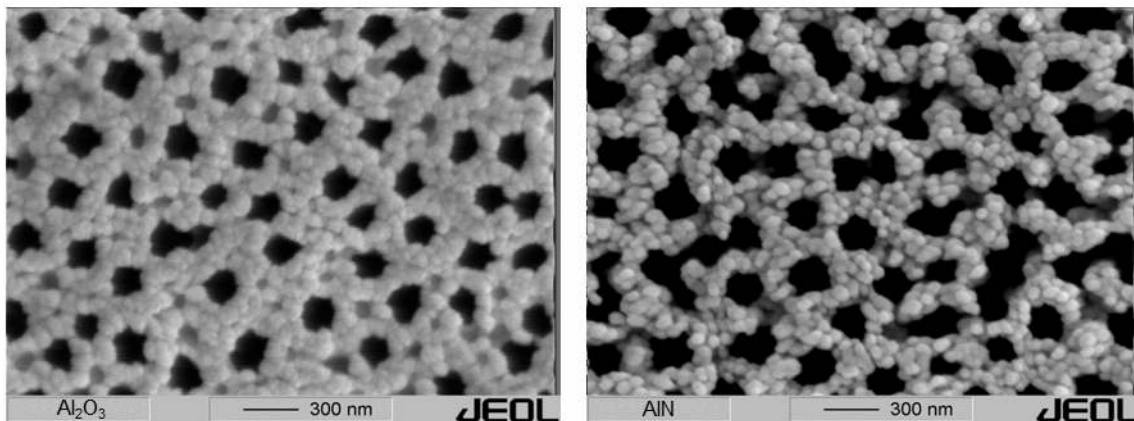


Abbildung 6–1: REM-Aufnahmen der Porenanordnung der Aluminiumoxid-Membranen (links) und der daraus entwickelten Aluminiumnitrid-Membranen (rechts).

Infiltrations- und Keramisierungsuntersuchungen

Bei den Infiltrationsuntersuchungen zeigen die Aluminiumnitrid-Membranen ein ausgezeichnetes Benetzungsverhalten gegenüber den verwendeten präkeramischen Vorläuferverbindungen. So können hochviskose Siliciumpolymere unter Vakuuminfiltration, niedrigviskose Poly(diorganosilylcarbodiimide) durch einfaches Tauchen sowie *in situ* Sol-Gel-Infiltrationen der nichtoxidischen Siliciumcarbodiimid-Gele erfolgreich durchgeführt werden. Die vollständige Füllung der Aluminiumnitrid-Templates wurde bei allen verwendeten präkeramischen Vorläufern und Infiltrationstechniken durch die hohe Flächendichte der freistehenden keramischen Nanostrukturen nach der Templat-Entfernung bestätigt.

Das Schrumpfungsverhalten der infiltrierten präkeramischen Vorläufer bei der Keramisierung unterscheidet sich erheblich von dem der polymerabgeleiteten SiC(N)-Bulk-Keramiken. Die thermisch induzierte Zersetzung der Siliciumpolymere ist mit einer starken Schrumpfung von bis zu 50 Vol.-% verbunden, die auf die Abspaltung der organischen Gruppen und die Verdichtung zum keramischen Material zurückzuführen ist. Die Untersuchungen an den freigelegten keramischen Nanostrukturen zeigen jedoch, dass Siliciumpolymere, die in nanoporöse Templates infiltriert und keramisiert werden, keine Schrumpfung erfahren. Dieses außergewöhnliche Verhalten konnte erstmalig und eindeutig bei der Nanostrukturierung der kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere festgestellt werden, wobei sowohl die Durchmesser- als auch die Länge der Nanostrukturen exakt der Porengeometrie der Aluminiumnitrid-Membranen entsprechen.

Darüber hinaus zeichnen sich die Aluminiumnitrid-Membranen durch ihre exzellente chemische Inertheit gegenüber den SiC(N)-Nanostrukturen bis 1400 °C aus. Nach der nasschemischen Entfernung des Aluminiumnitrid-Templates wurde an allen keramischen Nanostrukturen eine hohe Oberflächenrauigkeit

festgestellt, die auf die Übertragung der Oberflächenmerkmale der Templat-Poren auf die keramische Füllung zurückzuführen ist. Dieses Erkenntnis, zusammen mit den geometrischen Aspekten der Nanostrukturen, ist ein Beleg für den innigen Kontakt zwischen Templat und infiltriertem Material über den gesamten Keramisierungsprozess hinweg. Die Gewinnung großflächiger Nanodraht-Ensembles, die aus einzelnen Nanostrukturen mit einer Länge von ca. 60 μm zusammengesetzt sind, weist auf vergleichbare Ausdehnungskoeffizienten für Aluminiumnitrid und polymerabgeleitete SiCN-Keramiken hin. Somit ist die Eignung der entwickelten Aluminiumnitrid-Membranen als Hochtemperaturtemple eindeutig bewiesen. In Abbildung 6–2 werden die Oberflächenrauigkeit der Porenstruktur der Aluminiumnitrid-Membranen und die der daraus freigelegten SiCN-Nanostrukturen miteinander verglichen. Abbildung 6–3 zeigt die makroskopische Form der freistehenden, 2D-angeordneten SiCN-Nanostrukturen.

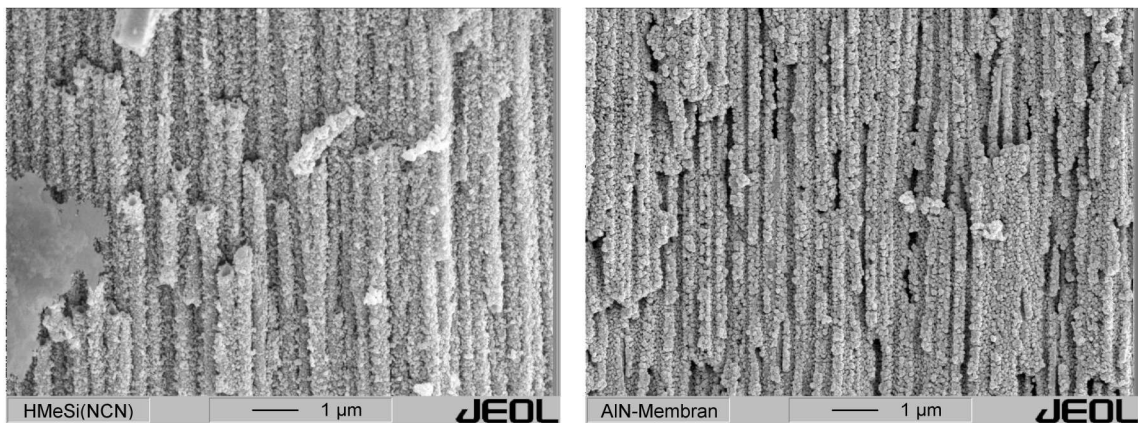


Abbildung 6–2: REM-Aufnahmen zur Gegenüberstellung der Oberflächenbeschaffenheit der freigelegten polymerabgeleiteten SiCN-Nanostrukturen (links) und der entwickelten Aluminiumnitrid-Membran (rechts).

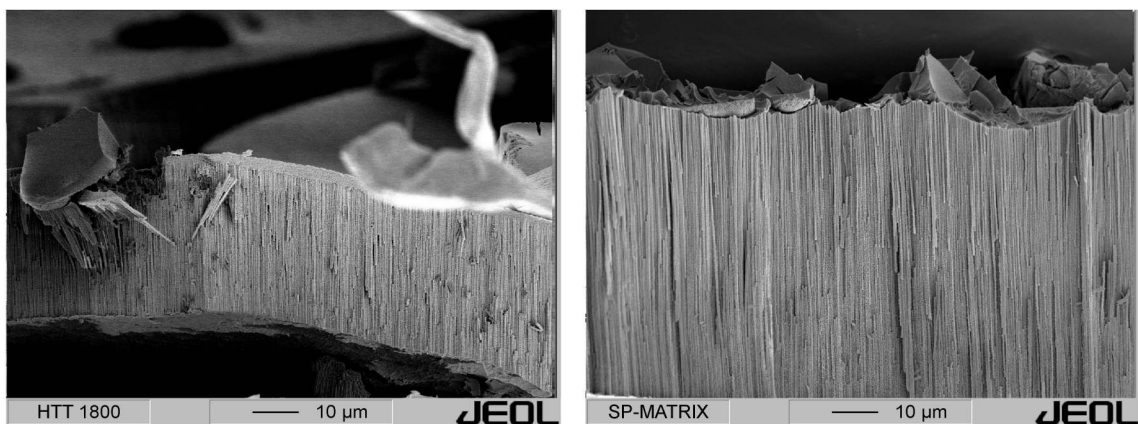


Abbildung 6–3: REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der makroskopischen Morphologie der 2D-angeordneten polymerabgeleiteten SiC(N)-Nanostrukturen der Templat-Entfernung.

Maßgeschneiderte Morphologie

Die templat-basierte Herstellung massiver Nanostäbe sowie hohler Nanoröhren erfordert für die meisten Stoffklassen eine Optimierung des Syntheseverfahrens. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Infiltrationstechnik. Die Herstellung der Nanoröhren erfolgt für gewöhnlich über die Gasphasenabscheidung geeigneter leichtflüchtiger Vorläuferverbindungen oder durch Infiltration verdünnter Lösungen. Die Herstellung massiver Nanostäbe führt dagegen über die Infiltration von Schmelzen oder über die wiederholte Infiltration gelöster Vorläuferverbindungen. Die Steuerung der Morphologie metalloxidischer Nanostrukturen gestaltet sich besonders schwierig, da die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Infiltraten und der Templat-Oberfläche über die Bildung von Nanoröhren oder Nanostäben entscheidet.

Die Infiltration der sauerstofffreien Siliciumpolymere führt unter den gleichen Keramisierungsbedingungen sowohl zu polymerabgeleiteten keramischen Nanoröhren als auch zu Nanostäben. Die Morphologie der Nanostrukturen wird lediglich über die keramische Ausbeute des jeweiligen Siliciumpolymers gesteuert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei Klassen von Siliciumpolymeren eingesetzt, die sich in ihrer keramischen Ausbeute signifikant voneinander unterscheiden. Die kommerziell erhältlichen Siliciumpolymere sind auf eine hohe keramische Ausbeute von ca. 70% optimiert und liefern massive Nanostäbe, während die siliciumcarbodiimid-basierten Vorläufer mit einer keramischen Ausbeute von ca. 40% Nanoröhren liefern. Bei der Infiltration der Aluminiumnitrid-Membranen wird die Entstehung keramischer Nanoröhren durch die starke Adhäsion der Polymere auf der Aluminiumnitrid-Oberfläche zusätzlich begünstigt. In Abbildung 6–4 sind beide Nanostrukturtypen gegenübergestellt, deren Entstehung ausschließlich durch unterschiedliche keramische Ausbeuten der präkeramischen Vorläufer festgelegt wird.

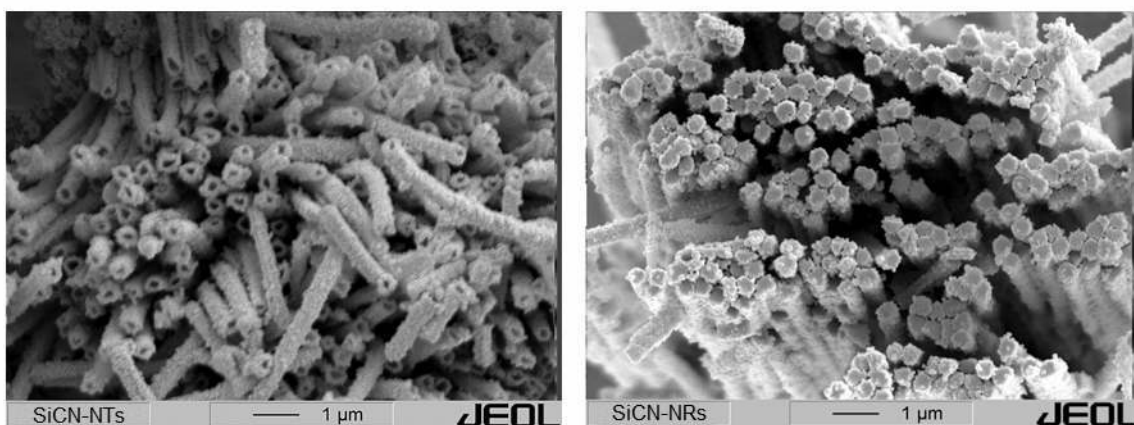


Abbildung 6–4: REM-Aufnahmen zur Verdeutlichung der Entstehung von SiCN-Nanoröhren (links) und SiCN-Nanostäben (rechts) durch Auswahl von Siliciumpolymeren mit geeigneter keramischer Ausbeute.

Gegenüberstellung der oxidischen und nichtoxidischen *in situ* Sol-Gel-Infiltration

Die klassische Sol-Gel-Synthese wurde sowohl für das oxidische als auch für das nichtoxidische System detailliert untersucht. Der Vergleich beider Systeme zeigt eine große Übereinstimmung der Reaktionsmechanismen, des Sol-Gel-Übergangs, des Alterungsverhaltens und der thermisch induzierten Keramisierung. Zu Recht wird die Carbodiimidolyse als das nichtoxidische Analogon der Hydrolyse der Chlorsilane angesehen.

Die *in situ* Sol-Gel-Infiltration der Siliciumcarbodiimid-Gele in Aluminiumnitrid-Membranen unterscheidet sich erheblich von der des oxidischen Systems. Bei der Nanostrukturierung des Siliciumdioxids mit Hilfe der Aluminiumoxid-Membranen wird die Sol-Lösung in die Porenstruktur infiltriert und geliert. Das Gel haftet nach dem Sol-Gel-Übergang aufgrund der entgegengesetzten Partialladungen der Sol-Partikel und des Aluminiumoxids an den Porenwänden. Ausschlaggebend für die Morphologie der Nanostrukturen ist die weitere Behandlung. So führt die direkte Trocknung und anschließende thermische Behandlung der infiltrierten Proben zu Nanoröhren, während eine vorhergehende Alterung des Gels Nanostäbe entstehen lässt. Über beide Synthesewege sind freistehende Nanostrukturen zugänglich.

Durch die Optimierung der nichtoxidischen Sol-Gel-Synthese konnte die Reaktionsdauer sogar bei niedriger Temperatur entscheidend verkürzt werden. Anders als bei der herkömmlichen Synthese wurden durch die Einhaltung der optimierten Reaktionsbedingungen die Schrumpfung und die damit verbundene Synärese des Gel-Körpers gänzlich unterbunden. Dieses Verhalten wurde bei den Infiltrationsversuchen zur Erhöhung der Konzentration des keramisierungsfähigen Gels in der Porenstruktur des Templates genutzt.

Die *in situ* Sol-Gel-Infiltration der Siliciumcarbodiimid-Gele liefert, unabhängig vom eingesetzten Chlorsilan, ausschließlich Nanoröhren. Offensichtlich wirken zwischen den Siliciumcarbodiimid-Gelen und der Aluminiumnitrid-Oberfläche starke Adhäsionskräfte, die bei der Alterung zur Verdichtung des Gels an den Porenwänden beitragen. Nach der Keramisierung und Freilegung liegen die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten SiCN-Nanoröhren, anders als die Siliciumdioxid-Nanostrukturen, als eng gepackte Bündel aus parallel angeordneten Strukturen vor. Die charakteristische, zweidimensionale Anordnung der Nanostrukturen in großflächigen Nanodraht-Ensembles deutet auf das hohe Beschichtungspotenzial des Aluminiumnitrids mit den siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Keramiken hin. Die Untersuchungen ergaben flächendeckende und rissfreie keramische Schichten, die technisch für die Behandlung und Veredelung makroskopischer Oberflächen interessant sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnten, nach der Entfernung des Templates, membranartigen Gebilde gewonnen werden, die sich beispielsweise als Wärmetauscher oder als Rohrreaktoren in der Mikroreaktionstechnik einsetzen lassen.

Struktur/Eigenschaftsbeziehung

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der keramischen Materialien werden durch ihre Mikrostruktur dominiert. Die polymerabgeleiteten SiCN-Keramiken sind röntgenamorph und weisen eine hohe thermische Stabilität auf. Bis zum Einsetzen der Kristallisation bleibt ihre chemische Zusammensetzung unverändert und sie zeigen, selbst bei hoher Temperatur, unter mechanischer Belastung einen großen Kriechwiderstand. Die siliciumcarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Bulk-Keramiken kristallisieren aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts in der keramischen Matrix oberhalb von 1500 °C und gehören somit zu den thermisch stabilsten polymerabgeleiteten SiCN-Keramiken. Während der Kristallisation scheidet sich bei den kohlenstoffreichen Keramiken ausschließlich Siliciumcarbid aus. Die nanostrukturierten SiCN-Keramiken unterscheiden sich in ihrer thermischen Beständigkeit erheblich von den entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken, so dass in diesem Zusammenhang von einer Struktur-Eigenschaftsbeziehung gesprochen werden kann.

Die größten Unterschiede zwischen den nanostrukturierten und den entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken wurden hinsichtlich ihres Kristallisationsverhaltens festgestellt. Die siliciumcarbodiimid-abgeleiteten SiCN-Bulk-Keramiken, die im Rahmen dieser Arbeit als Referenzmaterialien ebenfalls eingehend untersucht wurden, bleiben nach zweistündiger isothermer Auslagerung bei 1400 °C im röntgenamorphen Zustand, während die entsprechenden SiCN-Nanostrukturen unter den gleichen Bedingungen kristallisieren. Offensichtlich hängt das Kristallisationsverhalten von der Dimensionierung ab, wobei die Ausscheidung der kristallinen Phasen von der Auslagerungsatmosphäre stark beeinflusst wird.

Die poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen neigen während der isothermen Auslagerung bei 1400 °C unter Argonatmosphäre zur Ausscheidung des kristallinen Siliciumcarbids. Unter Stickstoffatmosphäre wird ausschließlich kristallines Siliciumnitrid nachgewiesen. Die Reflexe weisen dabei niedrige Intensitäten und große Halbwertsbreiten auf, was auf die Bildung von Nanokristalliten hindeutet.

Im Vergleich zu den anderen, hier verwendeten präkeramischen Vorläufern haben die siliciumcarbodiimid-gel-abgeleiteten Keramiken einen höheren Stickstoffgehalt. Ihre Nanostrukturen wandeln sich bei 1400 °C in polykristallines Siliciumnitrid um, wobei ein α -/ β -Si₃N₄-Phasengemisch vorliegt. Die Kristallisation der poly(methylsilsesquicarbodiimid)-gel-abgeleiteten Keramik setzt in Bulk-Keramiken durch die Reaktion des röntgenamorphen Siliciumnitrids mit dem freien Kohlenstoff ein und führt zum stöchiometrischen Siliciumcarbid. Die Ausscheidung der kristallinen Siliciumnitrid-Phasen konnte in SiCN-Bulk-Keramiken bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde in poly(methylsilsesquicarbodiimid)-gel-abgeleiteten keramischen Nanostrukturen die Ausscheidung des kristallinen Siliciumnitrids zum ersten Mal nach thermischer Auslagerung bei 1400 °C unter Stickstoffatmosphäre

festgestellt und deutet somit auf den großen Einfluss des Stickstoffpartialdrucks in der Atmosphäre auf die Stabilisierung des röntgenamorphen Siliciumnitrids in der keramischen Matrix hin.

Die thermische Auslagerung der SiCN-Nanostrukturen aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren ist ebenfalls von der Ausscheidung größerer Kristallite gekennzeichnet. An dem Kristallisationsverhalten der polysilazan-abgeleiteten Nanostrukturen wird der Einfluss der Auslagerungsatmosphäre auf die Phasenausscheidung deutlich. Unter Argonatmosphäre wandeln sich die SiCN-Nanostrukturen in SiC/Si₃N₄-Kompositnanostrukturen mit ähnlichen Anteilen an beiden Phasen um. Unter Stickstoffatmosphäre hingegen wird die Ausscheidung der SiC-Phase vollständig unterdrückt, nachweisbar ist ein α -/ β -Si₃N₄-Phasengemisch. Die polysilazan-abgeleitete SiCN-Bulk-Keramik bleibt nach der Auslagerung unter den gleichen Bedingungen im röntgenamorphen Zustand, darüber hinaus wird polykristallines Siliciumnitrid während der Kristallisation bei höheren Temperaturen nicht ausgeschieden. In Abbildung 6–5 sind repräsentative Röntgendiffraktogramme der bei 1400 °C ausgelagerte SiCN-Nanostrukturen den Röntgendiffraktogrammen der unter den gleichen Bedingungen ausgelagerten SiCN-Bulk-Keramiken gegenübergestellt.

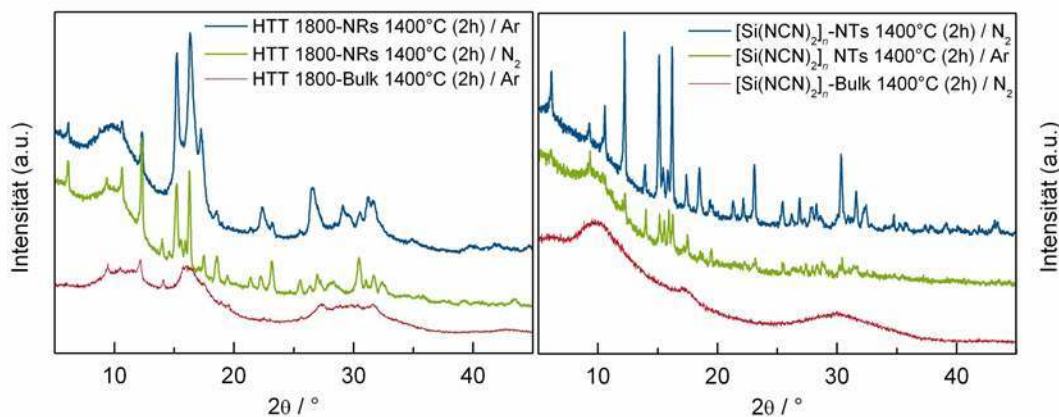


Abbildung 6–5: Röntgendiffraktogramme der polymerabgeleiteten SiCN-Nanostrukturen und der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken zur Verdeutlichung des Einflusses der Dimensionierung auf das Kristallisationsverhalten der Keramiken nach isothermer Auslagerung bei 1400 °C für 2 h unter Inertgasatmosphäre.

Die Kristallisation der entsprechenden SiCN-Bulk-Keramiken wird durch die Reaktion des röntgenamorphen Siliciumnitrids mit dem freien Kohlenstoff ab 1440 °C initiiert. Die Entstehung der Si₃N₄-Phasen bei den ausgelagerten Nanostrukturen wird dagegen auf die Stabilisierung der stickstoffkoordinierten Siliciumatome unter den Einfluss des Stickstoffpartialdrucks zurückgeführt. Offensichtlich wird zusätzlich Stickstoff aus der Atmosphäre in die keramischen Nanostrukturen eingebaut, wodurch die gemischt koordinierten Siliciumatome (SiC_xN_{4-x}, x = 1 – 3) weiter nitridiert werden und so unter

Erhaltung der Morphologie Siliciumnitrid-Kristallite bilden. Das festgestellte Kristallisationsverhalten der SiCN-Nanostrukturen wird durch das große Oberflächen/Volumen-Verhältnis begünstigt und zeigt dadurch eine eindeutige Struktur/Eigenschaftsbeziehung dieser Stoffklasse.

Chemische Zusammensetzung

Die polymerabgeleiteten SiCN-Keramiken zeichnen sich durch ihre thermische Stabilität aus. Diese ist bei den SiCN-Bulk-Keramiken durch die konstante chemische Zusammensetzung bis zur Kristallisationstemperatur gekennzeichnet. Die chemische Zusammensetzung an sich hängt ausschließlich von der chemischen Struktur, den funktionellen Gruppen und dem Vernetzungsverhalten der jeweiligen Siliciumpolymere ab. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde durch Variation der genannten Parameter eine Reihe von polymerabgeleiteten Keramiken hergestellt, deren chemische Zusammensetzung bis 1400 °C unverändert bleibt. Diese thermische Stabilität konnte mit Hilfe der Thermogravimetrie und der Röntgenbeugung eindeutig belegt werden. Die Auslagerungsatmosphäre hat auf die chemische Zusammensetzung keinen Einfluss. Lediglich bei den siliciumcarbodiimid-abgeleiteten Keramiken wurde bei den unter Stickstoffatmosphäre keramisierten Proben ein leicht erhöhter Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt festgestellt. Dies wird auf die stabilisierende Wirkung des Stickstoffs auf die Carbodiimid-Gruppe während der Hauptkeramisierung zurückgeführt.

Bei den nanostrukturierten SiCN-Keramiken konnte eine Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von der Temperatur und der Atmosphäre während der Auslagerung festgestellt werden. An ausgewählten nanostrukturierten Proben wurde mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) die chemische Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse der SIMS-Untersuchungen stehen im Einklang zu den röntgenographischen Daten.

Im Fall der poly(diorganosilylcarbodiimid)-abgeleiteten Nanostrukturen konnte selbst unter Stickstoffatmosphäre eine kontinuierliche Abnahme des Stickstoffgehalts festgestellt werden. Offensichtlich ist die thermische Stabilität der Mikrostruktur solcher Nanostrukturen gering, so dass sie während ihrer thermischen Auslagerung Stickstoff freisetzen. Diese Änderung in der chemischen Zusammensetzung erklärt die geringe Ausscheidung des kristallinen Siliciumnitrids während der isothermen Auslagerung bei 1400 °C.

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die chemische Zusammensetzung der Nanostrukturen aus kommerziell erhältlichen Siliciumpolymeren. Bis 1000 °C weisen die Nanostrukturen identische chemische Zusammensetzung zu der SiCN-Bulk-Keramik auf. Während der Auslagerung bei 1200 °C wird eine leichte Veränderung des Stickstoffgehalts festgestellt. Dagegen werden nach zweistündiger isothermer

Auslagerung bei 1400 °C eine Abnahme des Kohlenstoffgehaltes und eine Erhöhung des Stickstoffgehalts verzeichnet. Unter Berücksichtigung des Kristallisationsverhaltens dieser Nanostrukturen konnte anhand der SIMS-Untersuchungen belegt werden, dass Stickstoff aus der Atmosphäre in das keramische Material eingebaut wird. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine thermische Aktivierung des Stickstoffs entweder an der Oberfläche der Aluminiumnitrid-Membranen oder an der großen Oberfläche der keramischen Nanostrukturen selbst.

Die Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der SiC(N)-Bulk-Keramiken (Abbildung 6–6), die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, mit den daraus hergestellten SiC(N)-Nanostrukturen (Abbildung 6–7) verdeutlicht die hohe Effizienz des entwickelten Templat-Verfahrens für die Nanostrukturierung der nichtoxidischen Siliciumkeramiken. Die chemische Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiCN-Keramiken wird einzig und allein durch die Struktur und die Funktionalisierung der Siliciumpolymere festgelegt und wird durch die Keramisierung der entsprechenden Nanostrukturen nicht beeinflusst. Erst durch Eintritt der Kristallisation der Nanostrukturen werden leichte Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung der Nanostrukturen festgestellt.

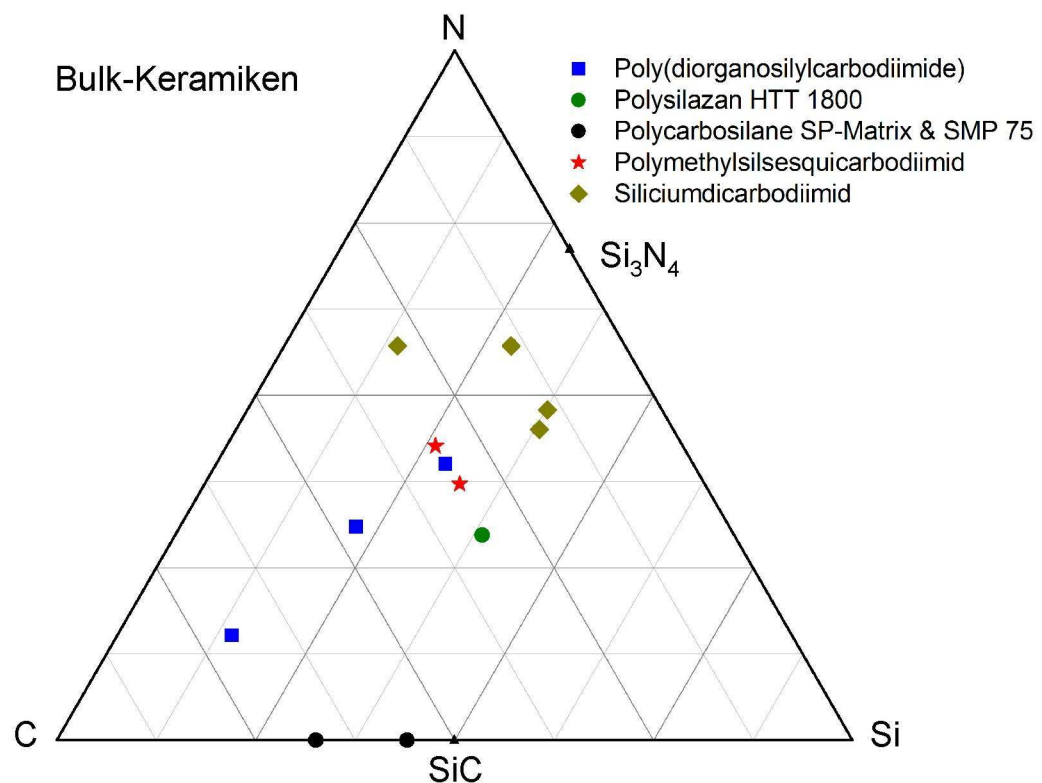


Abbildung 6–6: Verteilung der chemischen Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiC(N)-Bulk-Keramiken im ternären Si/C/N-System nach zweistündiger isothermer Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen.

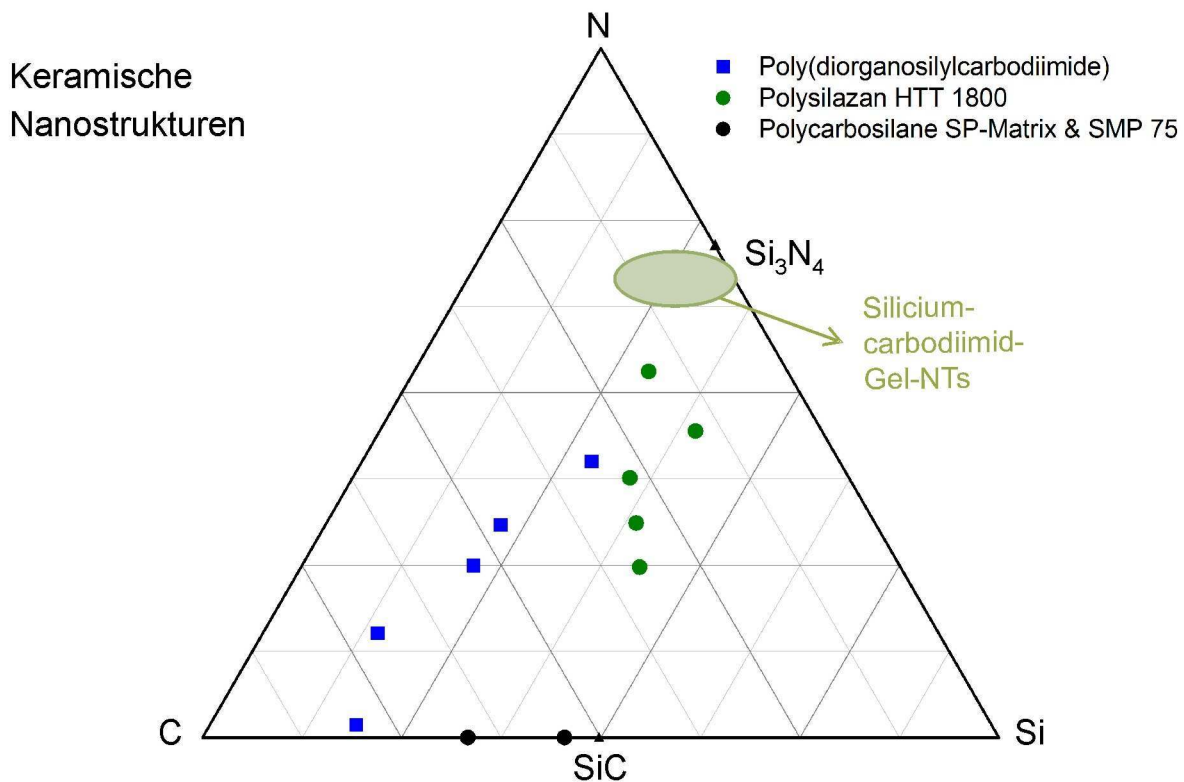


Abbildung 6–7: Verteilung der chemischen Zusammensetzung der polymerabgeleiteten SiC(N)-Nanostrukturen im ternären Si/C/N-System nach zweistündiger isothermer Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen und Auslagerungsatmosphäre.

Die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung von den Auslagerungsbedingungen ist ein weiteres Indiz für eine Struktur/Eigenschaftsbeziehung im Si/C/N-System und bedarf weiterer Untersuchungen. Genaue Erkenntnisse können durch weiterführende oberflächenspezifische Analysemethoden gewonnen werden.

Technisches Anwendungspotenzial

Die erstmalige Herstellung von röntgenamorphen und polykristallinen Nanostrukturen im Si/C/N-System eröffnet neue Wege zur Erschließung zukunftsorientierter Schlüsseltechnologien. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das elektrische Verhalten ausgewählter keramischer Nanostrukturen untersucht. Photolithographie-basierten Methoden zur elektrischen Kontaktierung der 2D-angeordneten Nanostrukturen mit definierten Flächen und geordneten Flächendichten wurden erfolgreich umgesetzt und vorgestellt.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen für die keramischen Nanostrukturen einen schwachen halbleitenden bis isolierenden Charakter. Hier werden erneut die Vorteile der templat-gestützten Herstellung polymerabgeleiteter keramischer Nanostrukturen sichtbar. Eine Funktionalisierung der Vorläuferverbindungen mit Elementen, die als Dotierungen das elektrische Verhalten der keramischen

Nanostrukturen steuern können, ermöglicht zusätzlich die Herstellung maßgeschneiderter elektrischer Leiter. Die erreichten Ziele dieser Arbeit bezüglich der Nanostrukturierung der polymerabgeleiteten Keramiken legen wichtige wissenschaftliche Grundbausteine für die Entwicklung von Nanomaterialien mit einzigartigen und außergewöhnlichen Materialeigenschaften fest.



7 Experimentelle Durchführung

7.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Arbeiten unter Schutzgas

Die Vorbehandlung der kommerziell erhältlichen Organosiliciumpolymere sowie die Synthese der Poly(diorganosilylcarbodiimide) und Siliciumcarbodiimid-Gele wurden mittels Schlenktechnik unter Schutzgas durchgeführt. Als Schutzgas kam Argon der Qualität 5.0 zum Einsatz, eine Nachreinigung des Argons war nicht notwendig. Alle Reaktionen wurden mit Hilfe einer Argon/Vakuum-Linie durchgeführt. Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor dem Beginn der Synthesen wiederholt bis $3 \cdot 10^{-2}$ mbar evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gespült. Die Zugabe der Edukte im Reaktionskolben erfolgte im Argongegenstrom.

Wasserfreie Lösungsmittel

Toluol wurde über Natrium/Kalium-Legierung im Verhältnis 4:1 und Benzophenon unter Argon absolutiert und gelagert. Das zu verwendende Toluol wurde vor dem Gebrauch frisch abdestilliert.

Chemikalien und Hilfsreagenzien

Die verwendeten Chlorsilane und das Hexamethyldisilazan wurden von den Anbietern ABCR GmbH & Co. KG sowie SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH in der erforderlichen Qualität bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das als Katalysator eingesetzte Pyridin wurde von SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH gekauft. Es wurde über Natriumhydroxid-Plättchen unter Argon getrocknet und vor seinem Einsatz unter Argonatmosphäre frisch abdestilliert.

Herstellung, Reinigung und Lagerung der Siliciumcarbodiimid-Verbindungen

Die Poly(diorganosilylcarbodiimide) wurden in Toluol im Temperaturbereich zwischen 110 und 130 °C hergestellt. Während der Reaktionen entsteht das leichtsiedende Chlortrimethylsilan als einziges Nebenprodukt. Nach dem Reaktionsablauf wurden die größten Mengen des Chlortrimethylsilans und des Toluols über eine 20 cm Vigreux-Kolonne bis zur Ölbadtemperatur von 125 °C abdestilliert. Die Poly(diorganosilylcarbodiimide) wurden durch Zugabe von 50 ml trockenem Toluol und erneute Destillation vollständig vom Chlortrimethylsilan befreit. Das restliche Toluol und die leichten Oligomere wurden im Fall des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids) und des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei Raumtemperatur entfernt. Das Poly(diphenylsilylcarbodiimid) wurde unter Vakuum bis 130 °C erhitzt.

Die Herstellung der Siliciumcarbodiimid-Gele wurde in Abweichung von den herkömmlichen Synthesen^[96, 97] auf die Durchführung der Infiltrationsversuche optimiert. Um den Infiltrationsgrad der Template zu erhöhen, wurden die Siliciumcarbodiimid-Gele ohne Lösungsmittel synthetisiert. Zusätzlich wurden die Dämpfe des Nebenprodukts Chlortrimethylsilan während der Synthese über eine Destillationsbrücke abgeführt und gegen Ende der Reaktion mit einem leichten Argonstrom aus dem Reaktionskolben ausgetrieben. Die Gele wurden nach der Synthese für zwei Stunden auf 60 °C gehalten und für 20 Tage bei 45 °C gealtert. Nach der Alterung wurden sie unter Vakuum ($3 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 110 °C getrocknet.

Die präkeramischen Vorläufer wurden in der Handschuh-Box unter Argon (≤ 1 ppm O_2 / ≤ 1 ppm O) gelagert und gehandhabt.

Thermisch induzierte Keramisierung

Thermisch induzierte Zersetzungen und Keramisierungen der präkeramischen Vorläufer wurden in einem ausgeheizten Quarzrohr unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als inerte Gase kamen Argon und Stickstoff der Qualität 5.0 ohne weitere Nachreinigung zum Einsatz. Um eine Sauerstoffverunreinigung der keramischen Proben zu vermeiden, wurden die Substanzen in Siliciumcarbid-Schiffchen platziert.

Basierend auf den thermogravimetrischen Untersuchungen wurde für jedes Polymer ein individuelles Temperaturprogramm erstellt, welches sowohl für die Herstellung der SiCN-Bulk-Keramiken als auch für die Keramisierung der infiltrierten Polymere in den Templaten verwendet wurde. Alle Siliciumcarbodiimid-Verbindungen wurden mit 2 °C min^{-1} auf 160 °C erhitzt und für zehn Stunden ausgelagert. Das in diesem Schritt durch Polykondensation abgespaltene N,N'-Bis(trimethylsilyl)-carbodiimid wurde kontrolliert in die Gasphase überführt. Anschließend wurde die Temperatur mit 1 °C min^{-1} bis auf 60 °C unterhalb und mit $0,5 \text{ °C min}^{-1}$ bis zur Zersetzungstemperatur erhöht und anschließend für zwei Stunden isotherm gehalten. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden kontinuierlich durch einen leichten Argonstrom aus dem Reaktionsraum abgeführt. Nach der Hauptkeramisierung wurden die Proben mit 2 °C min^{-1} bis zur Endtemperatur aufgeheizt, für zwei Stunden isotherm ausgelagert und anschließend kontrolliert mit 5 °C min^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die thermische Stabilität des röntgenamorphen Zustands der SiCN-Keramiken in Abhängigkeit von ihrer chemischen Zusammensetzung und Dimensionierung wurde durch Auslagerungsexperimente untersucht. Bei diesen Experimenten wurden Proben verwendet, die bis 1000 °C vorkeramisiert worden sind. Die Proben wurden mit 5 °C min^{-1} bis 1400 °C erhitzt und für zwei Stunden isotherm unter Argon- oder

Stickstoffatmosphäre ausgelagert. Um eine Sauerstoffverunreinigung der Keramiken zu vermeiden, wurden Graphit-Tiegel verwendet.

Isolierung der Nanostrukturen

Die Freisetzung der keramischen Nanostrukturen aus den Aluminiumnitrid-Membranen erfolgte durch nasschemische Auflösung des Templates in 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenbeugung hat sich für die effiziente Auflösung des Aluminiumnitrids eine Behandlung der infiltrierten Proben bei 110 °C für eine Stunde als geeignet erwiesen. Anschließend wurden die freigelegten Nanostrukturen aus der 85 Gew.-% H_3PO_4 -Lösung entfernt und wiederholt mit 37 Gew.-% HCl-Lösung gewaschen, wodurch das Ausfällen des Aluminiumphosphats verhindert wurde. Die Entfernung des Chlorwasserstoffs erfolgte durch Waschen der Nanostrukturen mit 2-Propanol.

7.2 Charakterisierungsmethoden

Spektroskopische Charakterisierung der präkeramischen Vorläufer

Die chemische Struktur der flüssigen Poly(diorganosilylcarbodiimide) und der kommerziell erhältlichen Organosiliciumpolymere wurde durch ^1H -NMR- (500 MHz), ^{13}C -NMR- (125 MHz) und ^{29}Si -NMR-Spektren (100 MHz) ermittelt. Die chemische Verschiebung der Kerne in den funktionellen Gruppen ist in ppm angegeben und bezieht sich auf das Signal des eingesetzten deuterierten Lösungsmittels C_6D_6 ($d[\text{C}_6\text{H}_6] = 7,15 \text{ ppm}$, $d[\text{C}_6\text{H}_6] = 128,62 \text{ ppm}$).^[189, 436] Die lineare Polymerkette der synthetisierten Poly(diorganosilylcarbodiimide) begünstigt zusätzlich die Bestimmung der Kettenlänge durch die ^1H -NMR-Spektroskopie. Hierzu wird das Verhältnis des Integrals des Protonen-Signals der Trimethylsilyl-Endgruppen mit dem Integral der Protonen-Signale der funktionellen Gruppen entlang der Polymerkette gebildet.

Eine präzise Identifizierung und Zuordnung der Protonen benachbarter Kohlenstoffatome erfolgte durch Aufnahme von korrelierten 2D-NMR-Spektren (H,H- und H,C-COSY). Die Identifizierung der ^1H , ^1H -Fernkopplungen und die anschließende Zuordnung der Protonen zu den Kohlenstoffkernen erlauben selbst in langkettigen Verbindungen die Unterscheidung und Quantifizierung von funktionellen Gruppen, deren NMR-Signale überlappen.^[385] Somit konnten bei der Charakterisierung der präkeramischen Vorläufer alle Substituenten an den Siliciumatomen identifiziert sowie mögliche Nebenreaktionen bei den Synthesen der Poly(diorganosilylcarbodiimide) ausgeschlossen werden.

Die charakteristischen funktionellen Gruppen der in Infiltrationsversuche eingesetzten Polymere wurden mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) im Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} ermittelt. Die FTIR-Spektren der reinen Substanzen wurden mit Hilfe einer ATR-Einheit

aufgenommen, die Untersuchungen unter Luftausschluss gewährleistet. Vor den Messungen wurde das Hintergrundspektrum der leeren ATR-Einheit aufgenommen und von den Spektren der Substanzen subtrahiert. Die ATR-Einheit wurde in der Handschuh-Box beladen. Für die entsprechenden Hydrolyseuntersuchungen wurde der Stempel der ATR-Einheit geöffnet und die Substanzen wurden der Luft ausgesetzt.

Simultane Thermoanalyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen an den präkeramischen Vorläufern wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Probenmengen von ca. 15 mg wurden in einem Aluminiumoxid-Tiegel platziert und mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 °C min^{-1} bis 1400 °C erhitzt. Gasförmige Zersetzungsprodukte wurden mit Hilfe der *in situ* gekoppelten Massenspektrometrie untersucht und identifiziert. Die Temperatur der Transfer-Linie zwischen der Thermowaage und dem Massenspektrometer war auf 280 °C eingestellt. Es wurden Fragmente mit einer Masse bis $m/z = 200$ detektiert.

Elementaranalyse

Der Kohlenstoffgehalt der polymerabgeleiteten SiC(N)-Keramiken wurde durch Verbrennungsanalyse ermittelt. Von der fein gemahlene Keramik wurde eine Probenmenge von ca. 10 mg zusammen mit den Zuschlägen (Wolfram- und Eisen-Granulat) in einem Mullit-Tiegel gefüllt. Die präparierte Probe wurde im Induktionsofen des Analysators unter Sauerstoffstrom aufgeschlossen und vollständig oxidiert. Dabei wird der Kohlenstoff zu einem CO/CO₂-Gemisch verbrannt und in den Gasstrom überführt. Nach der katalytischen Umwandlung des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid wird die Menge des freigesetzten Kohlendioxids in der nachgeschalteten Infrarotabsorptionszelle quantitativ bestimmt.

Der Stickstoff- und Sauerstoffgehalt der SiC(N)-Keramiken wurden mit Hilfe der Heißgasextraktion bestimmt. Etwa 10 mg der fein gemahlene Keramik wurden mit Nickel-Pulver in einem Zinn-Tiegel hermetisch eingeschlossen. Die Zinn-Kapsel wurde anschließend in einem ausgeheizten Graphit-Tiegel platziert und unter Heliumstrom mit einer Heizrampe bis 2500 °C erhitzt. Der austretende Sauerstoff reagiert mit dem graphitischen Tiegelmateriale zu Kohlenmonoxid ab. An einem Kupferoxid-Katalysator wird wiederum Kohlenmonoxid zum Kohlendioxid oxidiert. Nach der quantitativen Bestimmung des gebildeten Kohlendioxids mittels der Infrarotabsorption wird auf den Sauerstoffgehalt der Keramik zurückgerechnet. Der Stickstoffgehalt wird nach der chemischen Absorption des Wassers und des Kohlendioxids aus dem Gasstrom mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ermittelt.

Der Siliciumgehalt entspricht dem restlichen Gewichtsanteil der Keramik. Die chemische Zusammensetzung der Keramiken in dieser Stoffklasse wird durch die Zuordnung des Siliciums zu den

binären Verbindungen SiO_2 , Si_3N_4 und SiC ermittelt. Die überschüssige Menge an Kohlenstoff liegt als freier Kohlenstoff in der keramischen Matrix vor.^[157, 159, 187, 437]

Röntgenbeugung

Die Kristallinität der untersuchten Materialien ist temperaturabhängig und wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Das eingesetzte Diffraktometer verfügt über die Möglichkeit, Röntgendiffraktogramme sowohl in der Debye-Scherrer-Geometrie (Glaskapillare $d = 0,3 \text{ mm}$) als auch in der Transmissionsgeometrie aufzunehmen. Die Röntgendiffraktogramme der Template und der SiC(N) -Bulk-Keramiken wurden mit der Debye-Scherrer-Geometrie aufgenommen. Die Proben wurden dabei als feine Pulver in Glaskapillaren eingeschmolzen. Erst mit dieser Messanordnung konnten die hydrolyseempfindlichen Aluminiumnitrid-Membranen und die kristallinen SiCN -Modifikationen des Siliciumdicarbodiimids untersucht werden.

Die Nanodraht-Ensembles wurden mit der Transmissionsgeometrie gemessen. Hierzu wurden die Proben zwischen zwei Polycarbonat-Folien mit Hilfe von Amylalkohol fixiert. Während der Messung rotierten die Proben mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 rpm.

Das Diffraktometer ist mit einer Mo-Anode ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) als Röntgenquelle und einem gekrümmten Germanium-(111)-Einkristall als Monochromator ausgestattet. Der ortsempfindliche Detektor hat einen Öffnungswinkel von 6° . Die Diffraktogramme wurden im 2θ -Bereich zwischen 3 und 55° aufgenommen. Die Scandauer wurde an die Menge und die Kristallinität der jeweiligen Probe angepasst.

Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie der nanostrukturierten Template und SiC(N) -Keramiken wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die zu untersuchenden Materialien wurden mit Hilfe eines elektrisch leitfähigen Kohlenstoffpads auf dem Aluminium-Probenträger befestigt. Zur Vermeidung elektrischer Aufladung wurden die Proben mit einer ca. 10 nm dicken Gold-Beschichtung besputtert. Für die Erzeugung der Aufnahmen wurden für den Elektronenstrahl eine Beschleunigungsspannung von 5 kV und ein Sekundärelektronen-Detektor verwendet.

7.3 Herstellung des N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimids

In einem 500 mL Rundkolben mit Rückflusskühler und Schlenkaufsatz werden 161,39 g (1,00 mol) Hexamethyldisilazan, 42,88 g (0,51 mol) Dicyandiamid und 0,35 g (2,65 mmol) Ammoniumsulfat vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren bis zum Siedepunkt unter Argonatmosphäre erhitzt. Kurz nach Reaktionsbeginn bilden Hexamethyldisilazan und Dicyandiamid einen weißen Feststoff, welcher sich unter Ammoniak-Abspaltung in N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid umwandelt. Nach 7,5 h ist die Entwicklung des Ammoniaks abgeschlossen und die Reaktion beendet. Das Rohprodukt wird über eine 15 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das Nebenprodukt der Reaktion [Tris(trimethylsilyl)amino]-s-Triazin befindet sich im Sumpf der Destillation.

Ausbeute: 135,79 g (0,73 mol, 72,8%) farblose Flüssigkeit

Siedepunkt: 162 – 164 °C

$^1\text{H-NMR}$: δ / ppm = 0,09 (s, Si(CH₃)₃).

$^{13}\text{C-NMR}$: δ / ppm = -0,26 (Si(CH₃)₃), 122,48 (NCN).

$^{29}\text{Si-NMR}$: δ / ppm = -1,06 (Si(CH₃)₃).

$\text{FTIR}_{(\text{Film})}$:^[158, 379, 384, 392] ν / cm⁻¹ = 2960 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{m}$, 2898 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}$, 2173 $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})\text{s}$, 1444 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{w}$, 1408 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}$, 1251 $\delta_{\text{s}}(\text{Si-CH}_3)\text{s}$, 827 $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{s}$, 756 $\delta_{\text{s}}(\text{Si-NCN})\text{s}$, 732 $\rho_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{s}$, 694 $\nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)\text{m}$ / $\delta(\text{CSiN})\text{s}$, 634 $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{m}$, 619 $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{m}$, 578 $\nu_{\text{as}}(\text{Si-NCN})\text{s}$, 516 $\nu(\text{SiN})\text{Gegent.m}$, 489 $\nu_{\text{s}}(\text{SiN})\text{m}$, 464 $\delta(\text{CSiN})\text{m}$.

7.4 Herstellung der Poly(diorganosilylcarbodiimide)

7.4.1 Herstellung des Poly(hydridomethylsilylcarbodiimids)

Zu einer Lösung von 18,64 g (100,0 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und 7,91 g (100,0 mmol) trockenem Pyridin in 50 mL trockenem Toluol werden 10,41 g (90,5 mmol) Dichlormethylsilan vorsichtig unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 3 h auf 110 °C erhitzt. Anschließend wird das bei der Reaktion entstehende Chlortrimethylsilan über einer 20 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Das Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid) wird durch Zugabe von weiteren 50 mL Toluol und erneuter Destillation gereinigt. Das verbleibende Toluol wird im Vakuum für 1,5 h bei Raumtemperatur abgezogen.

Theoretische Ausbeute: 9,39 g

Experimentelle Ausbeute: 6,68 g (71,1%) farblose Flüssigkeit

Polymerisationsgrad: 1,5

Keramische Ausbeute: 38,4%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 46,4, C = 18,9, N = 31,7, O = 3,0 [Si₁C_{0,95}N_{1,37}O_{0,11}]

Zusammensetzung (1100 °C/N₂) / Gew.-%: Si = 43,9, C = 20,3, N = 30,5, O = 5,3 [Si₁C_{1,08}N_{1,39}O_{0,21}]

¹H-NMR: δ / ppm = -0,04 (s, Si(CH₃)₃), -0,05 (s(br), SiCH₃), 4,89 (d(br), SiH).

¹³C-NMR: δ / ppm = -1,87 – -1,55 (SiCH₃) / (Si(CH₃)₃), 120,91 (NCN).

²⁹Si-NMR: δ / ppm = -60,82 ((CH₃)(OH)Si(NCN)₂), -42,01 ((CH₃)HSi(NCN)₂),
-1,01 ((CH₃)₃Si), 0,58 ((CH₃)₃Si), 30,21 ((CH₃)₃SiCl).

FTIR_(Film):^[158, 381] ν / cm⁻¹ = 2960 ν_{as} (CH₃)m, 2898 ν_s (CH₃)w, 2137 ν_{as} (NCN)s / ν_s (SiH)s,
1408 δ_{as} (CH₃)w, 1251 δ_s (CH₃)s, 887 ρ_{as} (CH₃)s, 827 ρ_{as} (CH₃)s, 769
 ν_{as} (Si-NCN)s, 756 ρ_s (CH₃)s / ρ_{as} (SiC₃)s / δ_s (Si-NCN)s, 723 δ (NSiN)s,
638 ν_s (SiC₃)s, 578 ν_{as} (Si-NCN)s, 522 ν (SiN)Gegent.m, 487 ν_s (SiN)m,
455 δ (CSiN)m.

7.4.2 Herstellung des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids)

Es werden 18,64 g (100,0 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, 12,76 g (90,5 mmol) Dichlormethylvinylsilan, 7,91 g (100,0 mmol) trockenes Pyridin und 50 mL trockenes Toluol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren 3 h auf 110 °C erhitzt. Das anfallende Chlortrimethylsilan wird über einer 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Die Reinigung des Poly(methylvinylsilylcarbodiimids) wird durch Zugabe von weiteren 50 mL Toluol und anschließender Destillation fortgesetzt. Das Toluol wird im Vakuum für 2 h bei Raumtemperatur vollständig entfernt.

Theoretische Ausbeute: 11,74 g

Experimentelle Ausbeute: 8,09 g (68,9%) farblose Flüssigkeit

Polymerisationsgrad: 19,6

Keramische Ausbeute: 42,9%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 39,4, C = 29,4, N = 25,7, O = 5,6 [Si₁C_{1,74}N_{1,31}O_{0,24}]

Zusammensetzung (1100 °C/N₂) / Gew.-%: Si = 37,7, C = 34,4, N = 26,3, O = 1,6 [Si₁C_{2,13}N_{1,40}O_{0,07}]

¹H-NMR: δ / ppm = 0,03 (s, Si(CH₃)₃), 0,20 (s, SiCH₃), 5,83 (m(br), SiCH-
CH₂(trans)), 5,85 (m(br), SiCHCH₂(cis)), 5,87 (m(br), SiCHCH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta / \text{ppm} = -0,15 - 0,74$ ($\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), / ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 122,19 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$), 127,89 ($\text{SiCH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 134,51 ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{HCH}_2$).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta / \text{ppm} = -35,03$ ($\text{d},((\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\underline{\text{S}}\text{i}(\text{NCN})_2)$), 0,47 ($((\text{CH}_3)_3\underline{\text{S}}\text{i})$).

$\text{FTIR}_{(\text{Film})}$.^[158, 380]
 $\nu / \text{cm}^{-1} = 3060 \nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}_2)\text{w}$, 3016 $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{vw}$, 2962 $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{w}$, 2900 $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{vw}$, 2135 $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})\text{s}$, 1930 Overtone(Si-Vinyl) w , 1597 $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{m}$, 1406 $\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}_2)\text{m}$, 1255 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{s}$, 1002 $\tau(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}_2)\text{m} / \omega(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}_2)\text{m}$, 964 $\omega(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}_2)\text{m} / \tau(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}_2)\text{m}$, 846 $\rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{m}$, 769 $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Si})\text{s}(\text{sh}) / \nu(\text{Si-C}_{\text{sp}^2})\text{s}(\text{sh})$, 756 $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-Si})\text{s}(\text{sh}) / \nu(\text{Si-C}_{\text{sp}^2})\text{s}(\text{sh}) / \delta_{\text{s}}(\text{Si-NCN})\text{s}$, 725 $\delta(\text{NSiN})\text{s}$, 675 $\nu(\text{Si-C}_{\text{sp}^2})\text{s}(\text{sh}) / \nu_{\text{as}}(\text{SiC}_3)\text{s}(\text{sh})$, 638 $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{s}(\text{sh})$, 621 $\nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{s}(\text{sh})$, 576 $\nu_{\text{as}}(\text{Si-NCN})\text{s}$, 528 $\nu(\text{SiN})\text{Gegent.s}$, 503 $\nu(\text{SiN})\text{Gegent.w}$, 468 $\delta(\text{CSiN})\text{s}$.

7.4.3 Herstellung des Poly(diphenylsilylcarbodiimids)

Zu 100 mL trockenem Toluol werden 18,64 g (100,0 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, 22,91 g (90,5 mmol) Dichlordiphenylsilan und 1,58 g (20,0 mmol) trockenes Pyridin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach der Reaktion werden Chlortrimethylsilan und Toluol über einer 20 cm Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Poly(diphenylsilylcarbodiimid) wird durch Zugabe von 50 mL Toluol destillativ gereinigt. Das verbleibende Toluol wird im Vakuum für 3,5 h bei Raumtemperatur und für 2 h bei 130 °C entfernt.

Theoretische Ausbeute: 21,89 g

Experimentelle Ausbeute: 22,75 g (103,9%) farblose Flüssigkeit

Polymerisationsgrad: 21,2

Keramische Ausbeute: 42,2%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) Wurde nicht bestimmt.

Zusammensetzung (1100 °C/N₂) / Gew.-%: Si = 26,5, C = 55,4, N = 13,9, O = 4,1 [Si₁C_{4,88}N_{1,05}O_{0,27}]

$^1\text{H-NMR}$: $\delta / \text{ppm} = 0,05$ (s, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 7,05 (m, H-3, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7,11 (m, H-4, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7,66 (m, H-2, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta / \text{ppm} = 0,00$ ($\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 122,46 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{N}$), 127,31 (C-1, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 127,82 (C-3, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 131,16 (C-4, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 133,71 (C-2, $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$).

$^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta / \text{ppm} = -43,31 ((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NCN})_2), -20,47 ((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{NCN})\text{Cl}), 2,22 ((\text{CH}_3)_3\text{Si})$.

$\text{FTIR}_{(\text{Film})}$:^[158, 382, 385] $\nu / \text{cm}^{-1} = 3136 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 3089 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 3072 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 3053 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 3028 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 3016 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 3005 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H})\text{w}, 2960 \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{w}, 2167 \nu_{\text{as}}(\text{NCN})\text{s}, 1961 \nu(\text{C}_6\text{H}_5)\text{w}, 1890 \nu(\text{C}_6\text{H}_5)\text{w}, 1818 \nu(\text{C}_6\text{H}_5)\text{w}, 1660 \nu(\text{C}_6\text{H}_5)\text{w}, 1591 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{m}, 1487 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{w}, 1429 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{s}, 1379 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{w}, 1336 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{w}, 1305 \nu(\text{C}_{\text{sp}^2}=\text{C}_{\text{sp}^2})\text{w}, 1255 \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}, 1188 \delta\beta\text{-CH}\text{w}, 1120 \nu(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{s}, 1109 \nu(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{s}, 997 \text{w}, 844 \rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{m}, 763 \delta_{\text{s}}(\text{Si}-\text{NCN})\text{s}, 738 \nu(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{s}, 717 \nu(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{s}, 692 \tau(\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5)\text{s}, 621 \delta_{\text{s}}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{m} / \nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{m}, 567 \nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{NCN})\text{s}, 532 \nu(\text{SiN})\text{Gegent.s}, 486 \delta(\text{CSiN})\text{s} / \nu_{\text{s}}(\text{SiN})\text{m}, 445 \delta(\text{CSiN})\text{m}$.

7.5 Herstellung der Siliciumcarbodiimid-Gele

7.5.1 Herstellung des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels

Zu 14,25 g (76,5 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid werden 7,47 g (50,0 mmol) Trichlormethylsilan und 0,79 g (10 mmol) trockenes Pyridin gegeben. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren bei 90 °C erhitzt. Eine Stunde nach Reaktionsbeginn verdampft das Nebenprodukt Chlortrimethylsilan und wird direkt über eine Destillationsbrücke abgeführt. Die Reaktion dauert insgesamt drei Stunden. Am Ende der Reaktion nimmt die Viskosität des Reaktionsgemisches zu und es entsteht ein trübes festes Gel. Das Gel wird anschließend für 2 h bei 60 °C gehalten. Zur Alterung wird das Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel 20 Tage bei 45 °C gelagert. Während des Alterungsprozesses wird keine Schrumpfung bzw. Synärese des Gels festgestellt. Das Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel wird unter Vakuum bei 110 °C für 6 h getrocknet.

Theoretische Ausbeute: 5,43 g

Einwaage nach der Synthese: 8,47 g

Ausbeute nach der Trocknung: 6,27 g (115,4%) farbloses trübes Gel

Keramische Ausbeute: 43,0%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 49,7, C = 20,5, N = 28,6, O = 1,3 [Si₁C_{0,96}N_{1,15}O_{0,04}]

Zusammensetzung (1100 °C/N₂) / Gew.-%: Si = 42,7, C = 21,6, N = 34,5, O = 1,2 [Si₁C_{1,18}N_{1,62}O_{0,05}]

FIR_(Gel)^[92, 120, 158]

$\nu / \text{cm}^{-1} = 2960 \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{w}, 2908 \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}, 2113 \nu_{\text{as}}(\text{NCN})\text{s}, 1406$
 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}, 1309 \nu_{\text{s}}(\text{NSiN})\text{w}, 1263 \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{s}, 1155 \text{w}, 981 \text{w}, 769$
 $\delta_{\text{s}}(\text{Si-NCN})\text{s}, 719 \nu_{\text{as}}(\text{SiN})\text{s}, 644 \nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{sh}, 622 \nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{sh}, 568$
 $\nu_{\text{as}}(\text{Si-NCN})\text{s}, 547 \gamma(\text{NSiN})\text{s}, 499 \nu_{\text{s}}(\text{SiN})\text{s}, 472 \nu_{\text{s}}(\text{SiN})\text{s}, 453 \delta(\text{CSiN})\text{s}.$

7.5.2 Herstellung des Siliciumdicarbodiimid-Gels

Es werden 19,10 g (102,5 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid, 8,49 g (50,0 mmol) Tetrachlorsilan und 0,79 g (10,0 mmol) trockenes Pyridin vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C erhitzt. Während der Temperaturerhöhung bildet sich ein feiner weißer Niederschlag. Die Chlortrimethylsilan-Dämpfe werden über eine Destillationsbrücke abgeführt. Nach 1,5 h nimmt die Viskosität des Reaktionsgemisches zu und es entsteht das Siliciumdicarbodiimid-Gel als weißer Feststoff. Das Rohprodukt wird für weitere 2 h auf 60 °C erhitzt und 20 Tage bei 45 °C gealtert. Obwohl das Rohprodukt beträchtliche Mengen an Chlortrimethylsilan enthält, wird während der Alterung keine Schrumpfung bzw. Synärese des Siliciumdicarbodiimids festgestellt. Die Trocknung des Produkts erfolgt unter Vakuum bei 110 °C für 6 h.

Theoretische Ausbeute: 5,87 g
Einwaage nach der Synthese: 14,30 g
Ausbeute nach der Trocknung: 6,47 g (110,2%) weißer Feststoff
Keramische Ausbeute (1400 °C): 32,1%
Zusammensetzung (1100 °C): Wurde nicht bestimmt.

FIR_(Gel)^[101]

$\nu / \text{cm}^{-1} = 2962 \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{w}, 2902 \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}, 2139 \nu_{\text{as}}(\text{NCN})\text{s}, 1411$
 $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{w}, 1307 \nu_{\text{s}}(\text{NSiN})\text{w}, 1253 \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)\text{m}, 1186 \text{w}, 1151 \text{w}, 983 \text{w},$
 $840 \rho_{\text{as}}(\text{CH}_3)\text{sh}, 759 \delta_{\text{s}}(\text{Si-NCN})\text{s}, 646 \nu_{\text{s}}(\text{SiC}_3)\text{sh}, 574 \nu_{\text{as}}(\text{Si-NCN})\text{s},$
 $518 \text{w}, 484 \nu_{\text{s}}(\text{SiN})\text{m}, 453 \delta(\text{CSiN})\text{m}.$

7.6 In situ Sol-Gel-Infiltrationen

7.6.1 Infiltration des Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gels

In einem Schlenk Kolben werden zehn Aluminiumnitrid-Membranen mit 14,25 g (76,5 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und 0,79 g (10,0 mmol) trockenem Pyridin vorgelegt. Unter leichtem Schwenken werden 7,47 g (50,0 mmol) Trichlormethylsilan langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf 90 °C erhitzt und durch ständiges Schwenken homogenisiert, wobei die Entwicklung von

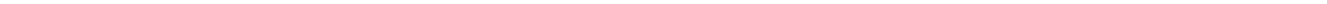
Dampfblasen vermieden wird. Die Chlortrimethylsilan-Dämpfe werden über eine Destillationsbrücke aus dem Reaktionskolben entfernt. Die Gelierung dauert 3 h, anschließend wird das Gel für weitere 2 h auf 60 °C erhitzt und für 20 Tage bei 45 °C gealtert.

Nach der Alterung werden die infiltrierten Aluminiumnitrid-Membranen aus dem Poly(methylsilsesquicarbodiimid)-Gel entfernt und in einem Quarzrohr unter Argon getrocknet. Die Temperatur während der Trocknung wird mit 10 °C h⁻¹ auf 110 °C erhöht und für 2 h konstant gehalten. Die Infiltration wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt.

7.6.2 Infiltration des Siliciumdicarbodiimid-Gels

In einem Schlenkkolben werden zehn Aluminiumnitrid-Membranen mit 19,10 g (102,5 mmol) N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimid und 0,79 g (10,0 mmol) trockenem Pyridin vorgelegt. Unter leichtem Schwenken werden 8,49 g (50,0 mmol) Tetrachlorsilan langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf 80 °C erhitzt und es entsteht ein feiner Niederschlag. Durch ständiges Schwenken wird das Reaktionsgemisch homogenisiert und die Entwicklung von Dampfblasen vermieden. Die Chlortrimethylsilan-Dämpfe werden über eine Destillationsbrücke entfernt. Die Reaktion benötigt 1,5 h bis zur Entstehung des festen Siliciumdicarbodiimid-Gels. Das Rohprodukt wird 2 h auf 60 °C erhitzt und für 20 Tage bei 45 °C gealtert.

Nach der Alterung werden die infiltrierten Aluminiumnitrid-Membranen aus dem Siliciumdicarbodiimid-Gel getrennt und in einem Quarzrohr unter Argon getrocknet. Die Temperatur während der Trocknung wird mit 10 °C h⁻¹ auf 110 °C erhöht und für 2 h konstant gehalten. Die Infiltration wird unter den gleichen Bedingungen wiederholt.



8 Anhang

8.1 Charakterisierung kommerzieller Siliciumpolymere

Polyvinylsilazan VL20

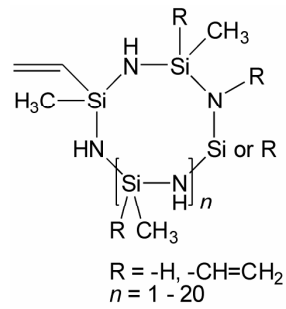


Abbildung 8-1: Chemischer Strukturvorschlag für das Polyvinylsilazan VL20.^[14]

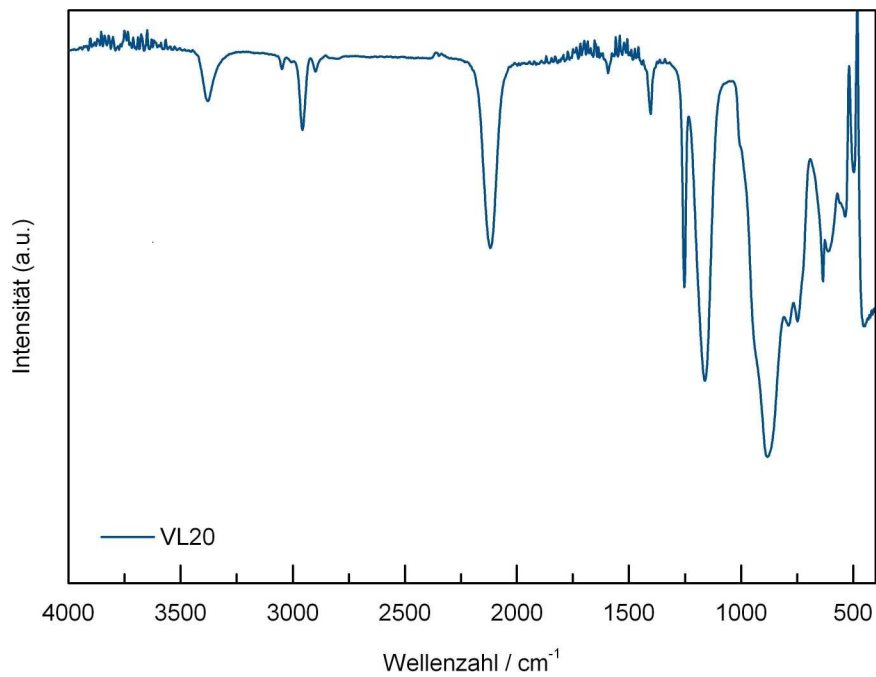


Abbildung 8-2: FTIR-Spektrum des kommerziell erhältlichen Polyvinylsilazans VL20.

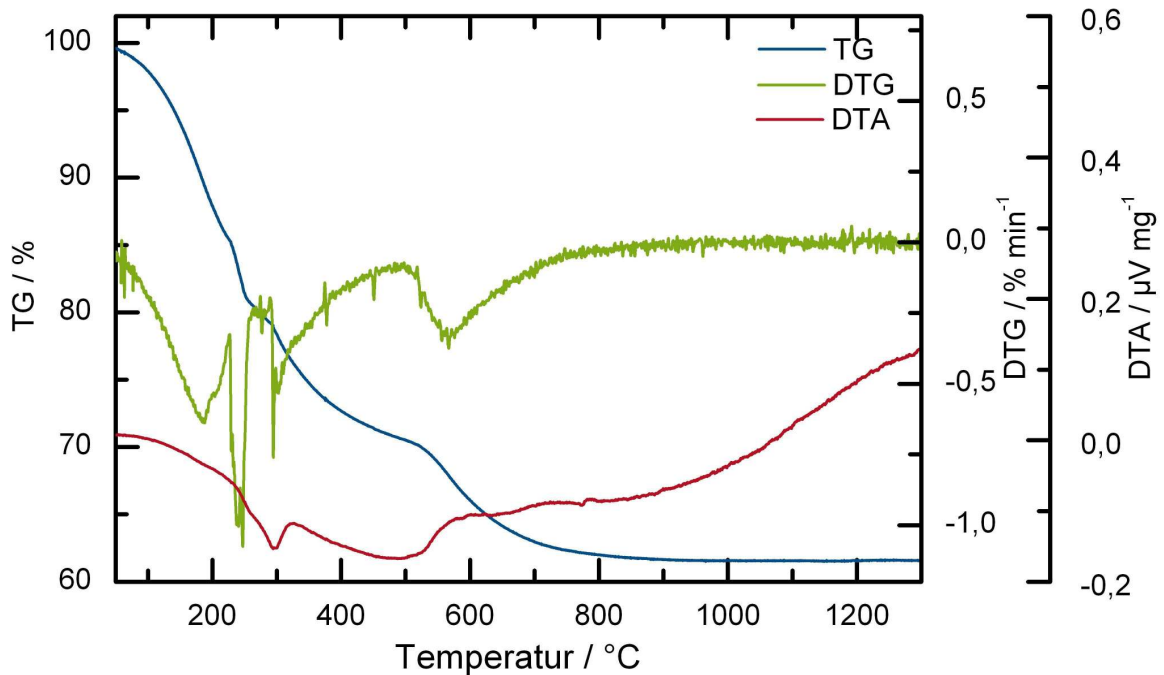


Abbildung 8–3: Simultane Thermoanalyse an Polyvinylsilazan VL20.

Keramische Ausbeute (1400 °C): 61,9%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 56,2, C = 19,7, N = 21,6, O = 2,6 [Si₁C_{0,82}N_{0,77}O_{0,07}]

Zusammensetzung (1100 °C/N₂): Wurde nicht bestimmt.

¹H-NMR:^[438] δ / ppm = 0,16 (m(br), SiCH₃), 0,71 (s(br), SiNHSi), 4,89 – 4,59 (d(br), SiH), 5,84 (m(br), SiCHCH₂), 6,12 (m(br), SiCH₂).

¹³C-NMR: δ / ppm = -1,26 – 4,66 (SiCH₃), 132,37 (SiCHCH₂), 142,11 (SiCH₂).

²⁹Si-NMR: δ / ppm = -22,62, ((CH₃)(CH₂=CH)SiN₂).

FTIR_(Film):^[158, 380] ν / cm⁻¹ = 3379 ν (NH)m, 3049 ν_{as} (C_{sp²}H₂)w, 3005 ν_{as} (C_{sp²}H)vw, 2956 ν_{as} (CH₃)m, 2898 ν_s (CH₃)w, 2121 ν (SiH)s, 1593 ν (C_{sp²}=C_{sp²})w, 1402 ν_s (C_{sp²}H₂)m, 1253 δ_s (CH₃)s, 1161 δ (NH)s / ν_{as} (NSi₂)s, 881 ρ_{as} (CH₃)s, 788 ρ_{as} (CH₃)s, 750 ν (C_{sp³}-Si)s / ν (Si-C_{sp²})s, 634 ν_s (SiC₃)m, 611 m, 536 ν (SiN)Gegent.w, 497 ν (SiN)Gegent.m, 453 s.

Polysilazan HTT 1800

Keramische Ausbeute (1400 °C): 65,9%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 56,1, C = 19,7, N = 21,6, O = 2,5 [Si₁C_{0,82}N_{0,77}O_{0,07}]

Zusammensetzung (1100 °C/N₂) / Gew.-%: Si = 56,9, C = 18,7, N = 22,8, O = 1,5 [Si₁C_{0,76}N_{0,80}O_{0,04}]

¹H-NMR:^[438] δ / ppm = 0,24 (m(br), SiCH₃), 0,81 (s(br), SiNH₂Si), 4,64 – 4,15 (d(br), SiH), 5,93 (m(br), SiCHCH₂), 6,21 (m(br), SiCHCH₂).

¹³C-NMR: δ / ppm = -1,26 – 4,66 (SiCH₃), 132,37 (SiCHCH₂), 142,11 (SiCHCH₂).

²⁹Si-NMR: δ / ppm = -22,68, ((CH₃)(CH₂=CH)SiN₂).

FTIR_(Film):^[158, 380] ν / cm⁻¹ = 3381 ν (NH)m, 3049 ν_{as} (C_{sp²}H₂)w, 3006 ν_{as} (C_{sp²}H)vww, 2956 ν_{as} (CH₃)m, 2900 ν_s (CH₃)w, 2115 ν (SiH)s, 1593 ν (C_{sp²}=C_{sp²})w, 1404 ν_s (C_{sp²}H₂)m, 1251 δ_s (CH₃)s, 1159 δ (NH)s / ν_{as} (NSi₂)s, 1006 τ (C_{sp²}H₂)w(sh) / (C_{sp²}H₂)w(sh), 871 ρ_{as} (CH₃)s, 781 ρ_{as} (CH₃)s, 746 ν (C_{sp³}-Si)s / ν (Si-C_{sp²})s, 632 ν_s (SiC₃)m, 603 m, 524 ν (SiN)Gegent.w, 499 ν (SiN)Gegent.m, 405 s.

Polycarbosilan SP-Matrix™ Polymer

Keramische Ausbeute (1400 °C): 78,9%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 61,2, C = 33,2, O = 5,6 [Si₁C_{1,27}O_{0,16}]

¹H-NMR: δ / ppm = -0,23 – -0,10 (m(br), SiCH₂Si), 1,60 (m(br), SiCH₂CHCH₂), 3,68 – 4,13 (d(br), SiH), 4,94 (m(br), SiCH₂CHCH₂), 5,76 (m(br), SiCH₂CHCH₂).

¹³C-NMR: δ / ppm = -10,66 – -8,56 (SiCH₂Si), 20,42 – 23,12 (SiCH₂CHCH₂), 114,83 (SiCH₂CH-CH₂), 134,79 (SiCH₂CHCH₂).

FTIR_(Film):^[158, 393] ν / cm⁻¹ = 3076 ν_{as} (C_{sp²}H₂)w, 3057 ν_{as} (C_{sp²}H₂)vww, 2995 ν (C_{sp²}H)vww, 2960 ν_{as} (CH₃)w, 2920 ν_{as} (CH₂)w, 2881 ν_s (CH₃)w, 2835 ν_s (CH₂)w, 2115 ν (SiH)s, 1629 ν (C_{sp²}=C_{sp²})w, 1417 δ (CH₂)w, 1392 δ (C_{sp²}H₂)w, 1355 (Si-CH₂-Si)w, 1251 δ_s (CH₃)w, 1191 ω (CH₂)w, 1155 ν (Si-Allyl)w, 1037 χ (C_{sp²}H₂) / τ (Si-CH₂-Si)s, 929 χ (SiH₂)s, 891 ρ_{as} (CH₃)s, 833 ρ_{as} (CH₃)s, 744 ν (Si-C)s, 621 ν_s (SiC₃)s.

Polycarbosilan SMP-75

Keramische Ausbeute (1400 °C): 73,3%

Zusammensetzung (1100 °C/Ar) / Gew.-%: Si = 51,2, C = 45,3, O = 3,5 [Si₁C_{2,06}O_{0,11}]

¹H-NMR: δ / ppm = -0,07 – 0,08 (m(br), SiCH₂Si), 1,61 (m(br), SiCH₂CHCH₂),
3,69 – 4,15 (d(br), SiH), 4,92 (m(br), SiCH₂CHCH₂), 5,75 (m(br),
SiCH₂CHCH₂).

¹³C-NMR: δ / ppm = -10,17 – -4,43 (SiCH₂Si), 22,00 – 24,30 (SiCH₂CHCH₂),
114,26 (SiCH₂CH-CH₂), 134,82 (SiCH₂CHCH₂).

FTIR_(Film).^[158, 393] ν / cm⁻¹ = 3076 $\nu_{as}(C_{sp^2}H_2)$ w, 3057 $\nu_{as}(C_{sp^2}H_2)$ vw, 2995 $\nu(C_{sp^2}H)$ vw, 2972
 $\nu_{as}(CH_3)$ w, 2916 $\nu_{as}(CH_2)$ vw, 2879 $\nu_s(CH_3)$ w, 2833 $\nu_s(CH_2)$ vw, 2112
 $\nu(SiH)$ s, 1801 (Kombination)vw, 1629 $\nu(C_{sp^2}=C_{sp^2})$ m, 1417 $\delta(CH_2)$ w,
1392 $\delta(C_{sp^2}H_2)$ w, 1355 (Si-CH₂-Si)w, 1298 $\delta(CH)$ vw, 1251 $\delta_s(CH_3)$ w,
1191 $\omega(CH_2)$ w, 1155 $\nu(Si-Allyl)$ m, 1037 $\gamma(C_{sp^2}H_2)$ / $\tau(Si-CH_2-Si)$ s, 989
 $\tau(C_{sp^2}H_2)$ m, 933 $\gamma(SiH_2)$ s, 893 $\rho_{as}(CH_3)$ s, 833 $\rho_{as}(CH_3)$ s, 758 $\rho_{as}(Si-C)$ s,
634 s, 595 s, 499 w, 460 w, 406 m.

8.2 TGA-MS-Auswertung

Poly(hydridomethylsilylcarbodiimid)

Zuordnung der Fragmentmassen

Hydrolyseprodukte: $m/z = 181, 179, 169, 167, 160, 159, 158, 157, 145, 144, 143, 142, 141, 132, 131, 130, 129, 128, 127, 120, 119, 118, 117, 116, 115, 114, 113, 112, 111, 110, 109, 108, 105, 104, 103, 102, 101, 100, 99, 98, 97, 96, 95, 94, 93, 89, 88, 87, 86, 85, 84, 83, 82, 78, 75, 72, 71, 70, 69, 68, 67, 66, 65, 64, 63, 62, 61, 60, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 52, 51, 50, 49, 48, 47, 46, 45, 44, 43, 42, 41, 38, 36, 34, 33, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 17, 16, 15, 14, 13, 12.$

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid: $m/z = 187, 186, 173, 172, 171, 170, 160, 159, 158, 157, 156, 155, 141, 130, 114, 113, 111, 101, 100, 99, 97, 96, 95, 94, 93, 86, 85, 84, 83, 80, 79, 78, 77, 75, 74, 73, 72, 71, 70, 69, 68, 66, 65, 64, 63, 60, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 51, 50, 49, 48, 47, 46, 27, 26, 17, 16, 15, 14, 13, 12.$

Trimethylsilylcyanid: $m/z = 100, 99, 98, 97, 96, 93, 86, 85, 84, 83, 82, 81, 80, 79, 78, 77, 76, 75, 74, 73, 69, 67, 66, 65, 64, 63, 51, 50, 49, 48, 47, 46, 31, 30, 16, 15, 14, 13, 12.$

Trimethylsilan: $m/z = 75, 74, 73, 42, 41, 40, 38, 30, 28, 27, 26, 16, 15, 14, 13, 12.$

Cyanwasserstoff: $m/z = 27, 26, 14, 13, 12.$

Methan: $m/z = 16, 15, 14, 13, 12.$

Acetonitril: $m/z = 42, 41, 40, 39, 38, 28, 27, 26, 25, 24, 15, 14, 13, 12.$

Dicyan: $m/z = 53, 52, 26.$

Stickstoff: $m/z = 28, 14.$

Poly(methylvinylsilylcarbodiimid)

Zuordnung der Fragmentmassen

Bis(trimethylsilyl)carbodiimid: $m/z = 186, 172, 171, 157, 156, 155, 130, 114, 108, 107, 103, 102, 101, 100, 99, 86, 85, 84, 83, 82, 80, 79, 78, 77, 75, 74, 73, 72, 71, 70, 69, 68, 66, 65, 64, 63, 60, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 51, 50, 49, 48, 47, 46, 45, 43, 27, 26, 17, 16, 15, 14, 13, 12.$

Trimethylsilylcyanid: $m/z = 100, 12.$

Cyanwasserstoff: $m/z = 27, 26, 14, 13, 12.$

Methan: $m/z = 16, 15, 14, 13, 12.$

Acetonitril: $m/z = 42, 41, 40, 39, 38, 28, 27, 26, 25, 24, 15, 14, 13, 12.$

Poly(diphenylsilylcarbodiimid)

Zuordnung der Fragmentmassen

Toluol:	$m/z = 93, 92, 91, 90, 89, 77, 66, 65, 64, 63, 62, 61, 52, 51, 50, 46, 45, 41, 40, 39, 38, 37, 27.$
Benzonitril:	$m/z = 104, 103, 102, 77, 76, 75, 74, 64, 63, 52, 51, 50, 49, 39, 38, 26.$
Biphenyl:	$m/z = 156, 155, 154, 153, 152, 151, 150, 139, 129, 128, 127, 102, 89, 77, 76, 75, 74, 64, 63, 62, 52, 51, 50, 39.$
Benzol:	$m/z = 80, 79, 78, 77, 76, 75, 74, 73, 72, 63, 62, 61, 60, 53, 52, 51, 50, 49, 48, 39, 38, 31, 27.$
Cyanwasserstoff:	$m/z = 27, 26, 14, 13, 12.$
Stickstoff:	$m/z = 28, 14.$

Poly(methylsilsesquicarbodiimid)

Zuordnung der Fragmentmassen

Hexamethyldisiloxan:	$m/z = 148, 147, 100, 99, 79, 78, 77, 75, 74, 73, 47, 46, 45, 44, 43, 42, 41, 40, 38, 37, 36, 35, 32, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 20, 17, 16, 15, 14, 13, 12.$
Chlorwasserstoff:	$m/z = 38, 37, 36, 35.$
Chlortrimethylsilan:	$m/z = 112, 111, 110, 109, 108, 107, 99, 97, 96, 95, 94, 93, 92, 91, 90, 82, 81, 80, 79, 78, 77, 76, 75, 74, 73, 72, 71, 70, 69, 68, 67, 66, 65, 64, 63, 62, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 52, 49, 48, 47, 46, 45, 44, 43, 42, 41, 35, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 20, 17, 16, 15, 14, 13, 12.$
Bis(trimethylsilyl)carbodiimid:	$m/z = 187, 186, 173, 172, 171, 170, 169, 157, 155, 148, 147, 141, 130, 114, 111, 101, 100, 99, 98, 86, 85, 84, 79, 78, 75, 74, 73, 72, 71, 70, 69, 64, 63, 59, 58, 57, 56, 50, 49, 47, 45, 43, 40, 38, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 20, 17, 16, 15, 14, 13, 12.$
Trimethylsilan:	$m/z = 75, 74, 73, 72, 61, 60, 59, 58, 57, 55, 53, 45, 44, 43, 42, 31, 29, 28, 27, 16, 15, 14, 13, 12.$
Trimethylsilylcyanid:	$m/z = 100, 99, 85, 84, 81, 78, 77, 69, 50, 49, 48, 47, 44, 31, 30, 28, 27, 16, 15, 14, 13, 12.$
Acetonitril:	$m/z = 42, 41, 40, 39, 38, 37, 28, 27, 26, 25, 24, 15, 14, 13, 12.$
Dicyan:	$m/z = 53, 52, 38, 26, 12.$
Cyanwasserstoff:	$m/z = 28, 27, 16, 15, 14, 13, 12.$
Methan:	$m/z = 16, 15, 14, 13, 12.$
Stickstoff:	$m/z = 29, 28, 14.$

Polyvinylsilazan VL20

Zuordnung der Fragmentmassen

Ammoniak: $m/z = 17, 16, 15.$

Methan: $m/z = 16, 15, 14.$

Polysilazan HTT 1800

Zuordnung der Fragmentmassen

Ammoniak: $m/z = 17, 16, 15, 14.$

Methan: $m/z = 16, 15, 14, 13, 12.$

Ethen: $m/z = 29, 28, 27, 26, 15, 14, 13, 12.$

Polycarbosilan SP-Matrix™ Polymer

Zuordnung der Fragmentmassen

$(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_5):$ $m/z = 145, 144, 143, 131, 130, 85, 73, 72, 71, 70, 69, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 45, 44, 43, 42, 41, 40, 39, 38, 37, 36, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 20, 18, 17, 15, 14, 13, 12, 2.$

Monosilan: $m/z = 32, 31, 30, 29, 28.$

Methylsilan: $m/z = 45, 44, 43, 42, 41, 40, 39, 38, 36, 32, 31, 29, 28, 15, 14, 13, 12.$

Dimethylsilan: $m/z = 61, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 50, 46, 45, 44, 43, 42, 41, 40, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 15, 14, 13, 12.$

Methan: $m/z = 16, 15, 14, 13, 12.$

Ethan: $m/z = 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 15, 14, 13, 12, 1.$

Polycarbosilan SMP-75

Zuordnung der Fragmentmassen

Oligomere: $m/z = 85, 83, 73, 72, 71, 70, 67, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 52, 51, 50, 45, 44, 43, 42, 41, 39, 38, 37, 36, 32, 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 18, 17, 15, 14, 13, 12, 2, 1.$

Methan: $m/z = 16, 15, 14, 13, 12.$

Ethan: $m/z = 31, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 15, 14, 13, 12, 1.$

Propen: $m/z = 44, 43, 42, 41, 39, 38, 37, 36, 29, 28, 27, 26, 25, 15, 14, 13, 12, 1.$

Silicium-Verbindung: $m/z = 91, 78, 73, 70, 67, 59, 58, 57, 56, 55, 54, 53, 52, 51, 50.$

Wasserstoff: $m/z = 2.$

Anodisc™ 13 / 0,1 µm

Zuordnung der Fragmentmassen

Schwefeldioxid: $m/z = 64, 48, 32, 16.$

Wasser: $m/z = 18, 17, 16.$

Kohlendioxid: $m/z = 46, 45, 44, 28, 22, 16, 12.$

Kohlenmonoxid: $m/z = 28, 16, 12.$

8.3 Temperaturprogrammierte Pyrolysen

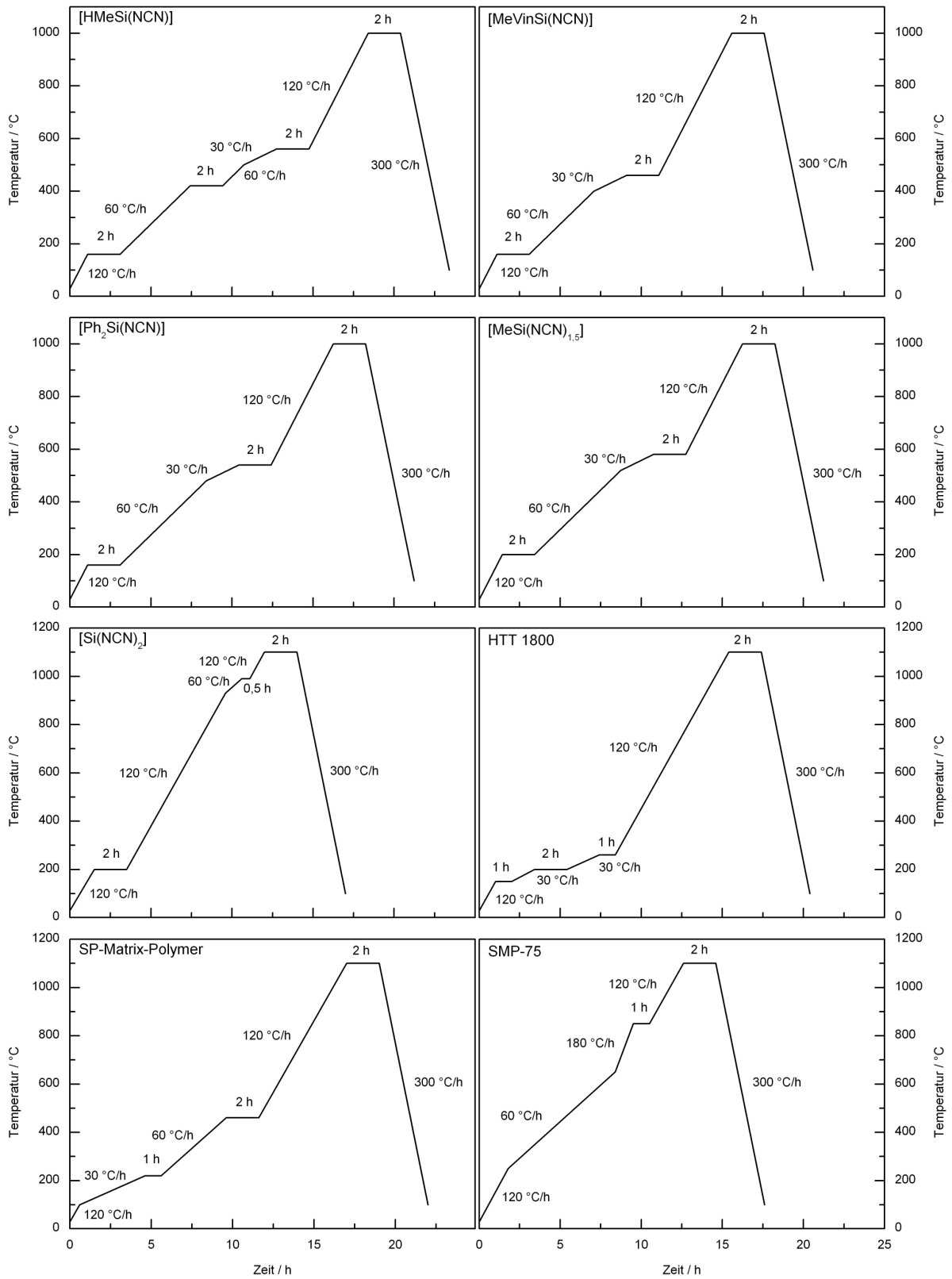


Abbildung 8-4: Optimierte Temperaturprogramme zur Keramisierung der infiltrierten präkeramischen Vorläufer.

8.4 XPS-Untersuchungen

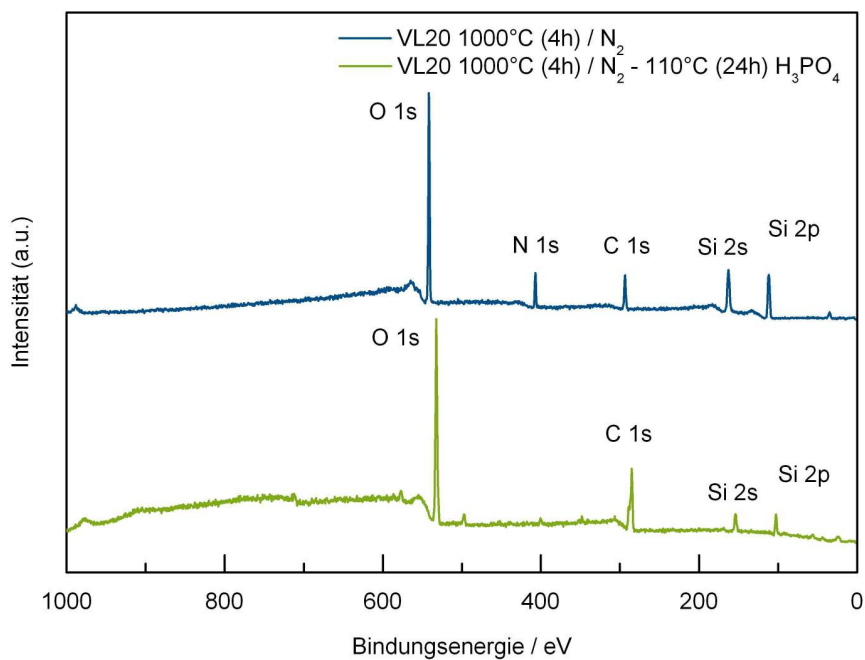


Abbildung 8-5: XPS-Untersuchungen an polyvinylsilazan-abgeleiteten SiCN-Bulk-Keramik zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit unter den Einfluss der 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung.

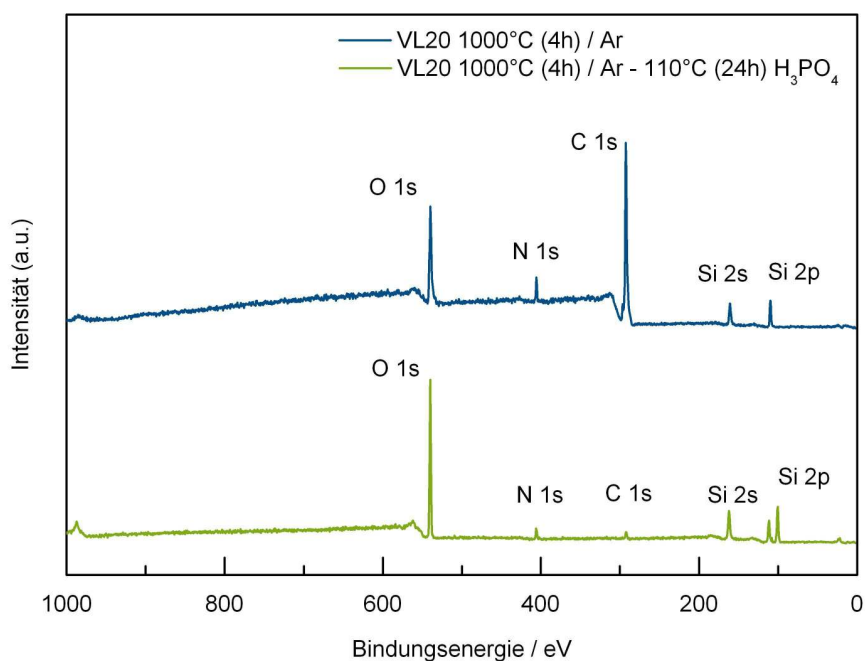


Abbildung 8-6: XPS-Untersuchungen an polyvinylsilazan-abgeleiteten SiCN-Bulk-Keramik zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit unter den Einfluss der 85 Gew.-% H₃PO₄-Lösung.

8.5 Richardson-Ellingham Diagramm

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k = -RT \ln \frac{a_{MO}}{a_M p_{O_2}} = RT p_{O_2}$$

Gl. 8-1

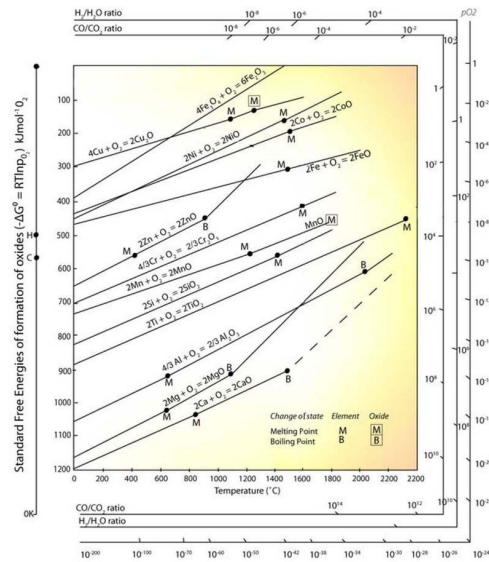


Abbildung 8–7: Richardson-Ellingham-Diagramm zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks von Metalloxiden.[347]

8.6 Auflistung der Geräte

Lagerung der präkeramischen Vorläufer

Handschuh-Box: M. BRAUN GmbH
Labmaster 130
 $O_2 < 1 \text{ ppm}$ & $H_2O < 1 \text{ ppm}$

Charakterisierung der präkeramischen Vorläufer

FTIR: BRUKER
TENSOR 27
ATR-Einheit: Specac Ltd.
MKII Golden Gate™ / Diamond ATR
NMR: BRUKER
DRX 500 bzw. ARX 300

Thermogravimetrische Analyse

TGA: NETZSCH
STA 449 C, Jupiter®
MFC-Steuergerät: NETZSCH
TASC 414/4 controller
MS: NETZSCH
QMS 403 C, Aeolos

Kalorimetrische Untersuchungen

DSC: SETARAM Instrumentation
DSC 111 (Tian-Calvet-Typ)

Thermische Behandlung der präkeramischen Vorläufer / Nitridierungsexperimente

Rohröfen: GERO Hochtemperaturöfen GmbH
Temperaturregler: EUROTHERM
Durchflussregler (Ar bzw. N₂): BROOKS® INSTRUMENT B.E.
MASS FLOW CONTROLLER / 5850E-Series
Durchflussregler (NH₃): BRONKHORST *Hi-TEC*
LOW ΔP-FLOW
MFC-Steuergerät: BROOKS® INSTRUMENT B.E.
MODELL 5878

Auslagerung der Keramiken

Hochtemperaturofen: THERMAL TECHNOLOGY INC
ASTRO-OFEN

Elementaranalyse an Keramiken

Verbrennungsanalyse: LECO CORPORATION ST. JOSEPH, MICHIGAN U.S.A.
C-200

Heißgasextraktion: LECO CORPORATION ST. JOSEPH, MICHIGAN U.S.A.
TC-436 /EF-500

SIMS: CAMECA ims 5f
Primer-Ionenstrahl O^-
Sputter-Fläche $(150 \mu\text{m})^2$, Signal-Fläche $d = 60 \mu\text{m}$

Röntgenbeugung

Diffraktometer: STOE STADI-P
Debye-Scherrer-Geometrie

Röntgen-Quelle: SEIFERT
LONG FINE FOCUS / DX-Mo 12x0.4-L
30 mA, 50 KV

Strahl: Mo- $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$

Elektronenmikroskopie

REM: JEOL
JSM-6300F SCANNING MICROSCOPE
Beschleunigungsspannung 5 kV

Sputter-Gerät: BAL-TEC / BALZERS
Sputter Coater, SCD 050
Sputterzeit 80 s, Strom 40 mA, Schichtdicke 10 nm

TEM: PHILIPS
FEI CM12
Beschleunigungsspannung 120 kV
Kathode LaB₆

EDS: Ametek GmbH
EDAX[®] Genesis 2000
Active Area 30 mm²

EELS: Gatan DigiPeels
766 PARALLEL ELECTRON SPECTROMETER

Quecksilberporosimetrie

Quecksilberporosimeter: Porotec GmbH
Modell: Pascal 140
Modell: Pascal 440

8.7 Dissoziationsenergien

Dissoziationsenergien ausgewählter Bindungen.^[439, 440]

Bindung	$\Delta H / ^\circ\text{kJ mol}^{-1}$
H ₃ C-H	440
(H ₃ C) ₂ HC-H	396
(H ₃ C) ₃ Si-H	95
(H ₃ C)H ₂ Si-CH ₃	91
(H ₃ C) ₃ Si-Si(CH ₃) ₃	79
(H ₃ C) ₃ Si-Cl	117
(H ₃ C) ₃ Si-N(CH ₃) ₂	98
((H ₃ C) ₃ Si) ₂ N-H	111
((H ₃ C) ₃ Si) ₂ N-CH ₃	87

8.8 Abkürzungen und Symbole

Exponenten und Indices

aryl	Aromatische Gruppe
as	Asymmetrisch
g	Gasphase
<i>n</i>	Polymerisationsgrad
s	Symmetrisch
Sdp.	Siedepunkt
<i>x</i>	Anzahl von Substituenten

Symbole

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
Cy	Cyclohexyl, C ₆ H ₁₁
Et	Ethyl, C ₂ H ₅
EtO	Ethoxy, C ₂ H ₅ O
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl, C ₄ H ₉
Me	Methyl, CH ₃
Ph	Phenyl, C ₆ H ₅
Py	Pyridin, C ₅ H ₅ N

R	Organischer Substituent
Vin	Vinyl, C ₂ H ₃
S _N 2-Reaktion	Bimolekulare Substitutionsreaktion
eq	Äquivalent
<i>s, p, d</i>	Orbital
<i>sp</i>	Hybridisierung
[<i>hkl</i>]	Kristallographische Richtung
<i>a, b, c</i>	Kristallographische Achse
{ <i>hkl</i> }	Kristallographische Netzebene
log <i>p</i> _{O₂}	Sauerstoffaktivität

Physikalische Größe

<i>A</i>	Ausbeute	%
<i>a, b, c</i>	Gitterkonstante	Å
<i>AR</i>	Aspektverhältnis	nm nm ⁻¹
At.-%	Atomprozent	%
<i>d</i>	Durchmesser	mm bzw. nm
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient	m ² s ⁻¹
ΔG	Freie Enthalpie	kJ mol ⁻¹
$\Delta H^0_{25\text{ }^\circ\text{C}}$	Dissoziationsenthalpie / Standardreaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ΔH_{trans}	Phasenumwandlungsenthalpie	J g ⁻¹
<i>D_{int}</i>	Porenzwischenabstand	nm
<i>D_p</i>	Porendurchmesser	µm bzw. nm
Gew.-%	Gewichtsprozent	%
<i>H</i>	Höhe	µm bzw. nm
<i>L</i>	Länge	µm
<i>m</i>	Masse	G
<i>M</i>	Molarität	mol L ⁻¹
<i>M</i>	Molmasse	g mol ⁻¹
<i>m/z</i>	Masse/Ladung-Verhältnis	
<i>N</i>	Molekülzahl	
<i>n</i>	Stoffmenge	Mol
<i>N_p</i>	Porendichte	cm ⁻²
<i>p</i>	Druck	GPa bzw. mbar

P	Porosität	%
p	Reaktionsumsatz	%
pH	Dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität	
r	Porenradius	nm
r	Monomerenverhältnis	mol mol ⁻¹
S_{BET}	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett, und Teller	m ² g ⁻¹
\dot{T}	Aufheizgeschwindigkeit	°C min ⁻¹
T	Temperatur	°C
t	Zeit	min oder h
U	Anodisierungsspannung	V
Vol.-%	Volumenprozent	%
V_p	Spezifisches Porenvolumen	cm ³ g ⁻¹
\dot{V}	Volumenstrom / SCCM	cm ³ min ⁻¹
$\langle x \rangle$	Mittlere Kristallitgröße	Å
\bar{X}_n	Mittlerer Polymerisationsgrad	
R_a	Oberflächenrauigkeit	nm μm ⁻²
α	Ausdehnungskoeffizient	K ⁻¹
δ	Chemische Verschiebung	ppm
k	Proportionalitätskonstante	nm V ⁻¹
λ	Wellenlänge	nm
$\bar{\nu}$	Wellenzahl	cm ⁻¹
θ	Beugungswinkel	°
ρ	Spezifische Dichte	g cm ⁻³
χ	Stoffmengenanteil	mol mol ⁻¹

FTIR-Spektroskopie

γ	Deformationsschwingung aus der Ebene
δ	Deformationsschwingung
ν	Valenzschwingung
ρ	Rockingschwingung
τ	Torsionsschwingung
ω	Twist
m	Mittlere Intensität (<i>middle</i>)

s	Starke Intensität (<i>strong</i>)
sh	Schulterbande (<i>shoulder</i>)
vs	Sehr starke Intensität (<i>very strong</i>)
vw	Sehr schwache Intensität (<i>very weak</i>)
w	Schwache Intensität (<i>weak</i>)

NMR-Spektroskopie

br	breit
d	Dublett
m	Multipllett
s	Singulett

Akronyme

AAO	anodic aluminium oxide
<i>ABAB</i>	Stapelfolge
<i>ABCABC</i>	Stapelfolge
<i>ABCD</i>	Stapelfolge
ATR	attenuated total reflection
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CIP	cold isostatic pressing
CNTs	carbon nanotubes
COSY	correlation spectroscopy
CVD	chemical vapor deposition
CVI	chemical vapor infiltration
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCP	Dicumylperoxid
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DSC	differential scanning calorimetry
DTA	differential thermal analysis
DTG	derivative thermogravimetry
ECR-CVD	electron-cyclotron resonance chemical vapor deposition
EDS	energy dispersive X-ray spectroscopy
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EELS	electron energy loss spectroscopy
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy

HF-CVD	hot filament chemical vapor deposition
HIP	hot isostatic pressing
HMDS	Hexamethyldisilazan
MAS-NMR	magic angle spinning - nuclear magnetic resonance
MCM-41	Mobil composition of Matter No. 41, (Zeolith)
MEMS	microelectromechanical system
MO-CVD	metalorganic chemical vapor deposition
MS	mass spectrometry
MW-PE-CVD	microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition
NEMS	nanoelectromechanical system
NMR	nuclear magnetic resonance
NRs	nanorods
NTs	nanotubes
NWs	nanowires
ORMOCER	<i>organically modified ceramics</i>
ORMOSIL	organically modified silicates
PCS	Polycarbosilan
PCSZ	Polycarbosilazan
PDCs	polymer derived ceramics
PIP	polymer infiltration / pyrolysis
PLD	pulsed laser deposition
PS	Polysilan
PSCS	Polysilacarbosilan
PSSZ	Polysilasilazan
PSZ	Polysilazan
PTO	Bleititanat
PZ	Bleizirkonat
PZT	Bleizirkonattitanat
SAED	selected area electron diffraction
SBA-15	santa barbara amorphous No. 15, (mesoporöses Siliciumdioxid)
SCCM	standard cubic centimeters per minute
SF	stacking faults
SIMS	secondary ion mass spectrometry
SLGS	solid-liquid-gas-solid
SLS	solid-liquid-solid

SMS	shape memory synthesis
STA	simultaneous thermal analysis
TEM	transmission electron microscopy
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TG	thermogravimetry
UV	ultraviolet
VLS	vapor-liquid-solid
VS	vapor-solid
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	X-ray diffraction
Y-123	Yttrium-Barium-Kupferoxid

9 Literatur

- 1 A. K. Bandyopadhyay, *Nano Materials*, New Age International (P) Ltd., Publishers, (2008).
- 2 G. Czycholl, *Theoretische Festkörperphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3. Auflage, (2008).
- 3 A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin – New York, 101. Auflage, (1995).
- 4 J. Hohmeyer, E. V. Kondratenko, M. Bron, J. Kröhnert, F. C. Jentoft, R. Schlögl, P. Claus, *Activation of dihydrogen on supported and unsupported silver catalysts*, *Journal of Catalysis* **269**, 5 – 14 (2010).
- 5 C. Mennemann, P. Claus, *Influence of Cobalt in Gold Catalysed Gas Phase Propene Epoxidation: Enhancement of Au Uptake and Catalyst Activity*, *Catalysis Letters* **134**, 31 – 36 (2010).
- 6 P. Kripylo, K.-P. Wendlandt, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig – Stuttgart, (1993).
- 7 R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, *Engineering & Science* **23**, 22 – 36 (1960).
- 8 P. Marquardt, H. Gleiter, *Nanocrystalline structures – An approach to new materials?* *Zeitschrift für Metallkunde* **75**, 263 – 267 (1984).
- 9 A. Nabok, *Organic and Inorganic Nanostructures*, Artech House, INC., Norwood, (2005).
- 10 H. Gleiter, *Nanocrystalline Materials*, *Progress in Materials Science* **33**, 223 – 315 (1989).
- 11 C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Nanotubes and Nanowires*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2005).
- 12 R. L. White, R. M. H. New, R. F. W. Pease, *Patterned media: A viable route to 50 Gbit/in² and up for magnetic recording?* *IEEE Transactions on Magnetics* **33**, 990 – 995 (1996).
- 13 D. Routkevitch, A. A. Tager, J. Haruyama, D. Almalawi, M. Moskovits, J. M. Xu, *Nonlithographic nano-wire arrays: Fabrication, Physics, and device applications*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **43**, 1646 – 1658 (1996).
- 14 A.-P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Goesele, *Fabrication and Microstructuring of Hexagonally Ordered Two-Dimensional Nanopore Arrays in Anodic Alumina*, *Advanced Materials* **11**, 483 – 487 (1999).
- 15 R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, C. E. Ford, *Nanochannel Array Glass*, *Science* **258**, 783 – 785 (1992).
- 16 T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson, C. L. Chien, *Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires*, *Science* **261**, 1316 – 1319 (1993).
- 17 S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature* **354**, 56 – 58 (1991).
- 18 J. A. Misewich, P. Avouris, R. Martel, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET*, *Science* **300**, 783 – 786 (2003).
- 19 H. J. Qi, K. B. K. Teo, K. K. S. Lau, M. C. Boyce, W. I. Milne, J. Robertson, K. K. Gleason, *Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **51**, 2213 – 2237 (2003).
- 20 R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Carbon Nanotubes-the Route Toward Applications*, *Science* **297**, 787 – 792 (2002).
- 21 J. Li, W. Lei, X. Zhang, B. Wang, L. Ba, *Field emission of vertically-aligned carbon nanotube arrays grown on porous silicon substrate*, *Solid-State Electronics* **48**, 2147 – 2151 (2004).
- 22 N. S. Lee, D. S. Chung, I. T. Han, J. H. Kang, Y. S. Choi, H. Y. Kim, S. H. Park, Y. W. Jin, W. K. Yi, M. J. Yun, J. E. Jung, C. J. Lee, J. H. You, S. H. Jo, C. G. Lee, J. M. Kim, *Application of carbon nanotubes to field emission displays*, *Diamond and Related Materials* **10**, 265 – 270 (2001).

-
- 23 J. Li, W. Lei, X. Zhang, X. Zhou, Q. Wang, Y. Zhang, B. Wang, *Field emission characteristic of screen-printed carbon nanotube cathode*, Applied Surface Science **220**, 96 – 104 (2003).
- 24 J. Chen, Y. Y. Dai, J. Luo, Z. L. Li, S. Z. Deng, J. C. She, N. S. Xu, *Field emission display device structure based on double-gate driving principle for achieving high brightness using a variety of field emission nanoemitters*, Applied Physics Letters **90**, 253105/1 – 3 (2007).
- 25 F. S. Baker, *Field Emission from Silicon Carbide Whiskers*, Nature **225**, 539 – 540 (1970).
- 26 N.-S. Xu, S.-Z. Deng, J. Chen, *Nanomaterials for field electron emission: preparation, characterization and application*, Ultramicroscopy **95**, 19 – 28 (2003).
- 27 D. J. Young, I. E. Pehlivanoglu, C. A. Zorman, *Silicon carbide MEMS-resonator-based oscillator*, Journal of Micromechanics and Microengineering **19**, 115027/1 – 10 (2009).
- 28 C. A. Zorman, R. J. Parro, *Micro- and nanomechanical structure for silicon carbide MEMS and NEMS*, Physica Status Solidi B **245**, 1404 – 1424 (2008).
- 29 N. G. Wright, A. B. Horsfall, *SiC sensors: a review*, Journal of Physics D **40**, 6345 – 6354 (2007).
- 30 K. W. Wong, X. T. Zhou, F. C. K. Au, H. L. Lai, C. S. Lee, S. T. Lee, *Field-emission characteristics of SiC nanowires prepared by chemical-vapor deposition*, Applied Physics Letters **75**, 2918 – 2920 (1999).
- 31 M. Steinhart, Z. Jia, A. K. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Goesele, J. H. Wendorff, *Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies*, Advanced Materials **15**, 706 – 709 (2003).
- 32 T. G. Sorop, K. Nielsch, P. Goering, M. Kroell, W. Blau, R. B. Wehrspohn, U. Goesele, L. J. de Jongh, *Study of the magnetic hysteresis in arrays of ferromagnetic Fe nanowires as a function of the template filling fraction*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272 – 276**, 1656 – 1657 (2004).
- 33 M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Goesele, *Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates*, Science **296**, 1997 (2002).
- 34 Y. Wang, U. Goesele, M. Steinhart, *Mesoporous Polymer Nanofibers by Infiltration of Block Copolymers with Sacrificial Domains into Porous Alumina*, Chemistry of Materials **20**, 379 – 381 (2008).
- 35 H. Cao, Y. Xu, J. Hong, H. Liu, G. Yin, B. Li, C. Tie, Z. Xu, *Sol-Gel Template Synthesis of an Array of Single Crystal CdS Nanowires on a Porous Alumina Template*, Advanced Materials **13**, 1393 – 1394 (2001).
- 36 X. Niu, S. Liu, R. Xing, X. Wang, B. Zhang, J. Chen, L. Yang, *Synthesis of single-crystalline silver sulfide nanowires by diffusion in porous anodic aluminum oxide template*, Materials Letters **61**, 5098 – 5101 (2007).
- 37 R. Kieffer, P. Ettmayer, *Fundamentals and Recent Developments in Hard Materials of Metallic and Nonmetallic Origin*, Chemie Ingenieur Technik **42**, 589 – 599 (1970).
- 38 R. Kieffer, P. Ettmayer, *Principles and Latest Developments in the Field of Metallic and Nonmetallic Hard Materials*, Angewandte Chemie, International Edition in English **9**, 926 – 936 (1970).
- 39 S. Veprek, S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings*, Thin Solid Films **268**, 64 – 71 (1995).
- 40 S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review*, Surface and Coatings Technology **167**, 113 – 119 (2003).
- 41 W. Dressler, R. Riedel, *Progress in Silicon-Based Non-Oxide Structural Ceramics*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **15**, 13 – 47 (1997).
- 42 J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger, *Precursor-Derived Ceramics*, Wiley-VCH, (1999)

- 43 L. Ferraioli, D. Ahn, A. Saha, L. Pavesi, R. Raj, *Intensely Photoluminescent Pseudo-Amorphous SiliconOxyCarboNitride Polymer-Ceramic Hybrids*, Journal of the American Ceramic Society **91**, 2422 – 2424 (2008).
- 44 Y. H. Schlleier, Y. Akdogan, A. Verhoeven, E. Roduner, M. Jansen, *EPR Studies of SiBNC Preceramic Polymers and Ceramic Employing Isotope Labeling*, Chemistry of Materials **20**, 7563 – 7569 (2008).
- 45 A. Saha, R. Raj, *Crystallization Maps for SiCO Amorphous Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society **90**, 578 – 583 (2007).
- 46 Y. Mori, H. Kohno, *Resistance switching in a SiC nanowire/Au nanoparticle network*, Nanotechnology **20**, 285705/1 – 4 (2009).
- 47 M. L. Cardenas, A. M. Cardenas-Valencia, J. Dlutowski, J. Bumgarner, L. Langebrake, *A finite element method modeling approach for the development of metal/silicon nitride MEMS single-use valve arrays*, Journal of Micromechanics and Microengineering **17**, 1671 – 1679 (2007).
- 48 G. Willmann, W. Heider, *Silicon carbide (SiSiC), a new material for equipment design*, Zeitschrift für Werkstofftechnik **14**, 135 – 140 (1983).
- 49 S.-C. Chiu, Y.-Y. Li, *SiC nanowires in large quantities: Synthesis, band gap characterization, and photoluminescence properties*, Journal of Crystal Growth **311**, 1036 – 1041 (2009).
- 50 T. Toriyama, *Piezoresistance consideration on n-type 6H SiC for MEMS-based piezoresistance sensors*, Journal of Micromechanics and Microengineering **14**, 1445 – 1448 (2004).
- 51 E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*, Science **277**, 1971 – 1975 (1997).
- 52 H.-K. Seong, H.-J. Choi, S.-K. Lee, J.-I. Lee, D.-J. Choi, *Optical and electrical transport properties in silicon carbide nanowires*, Applied Physics Letters **85**, 1256 – 1258 (2004).
- 53 C. M. Van Vliet, G. Bosman, L. L. Hench, *New Perspectives of Silicon Carbide: An Overview, with Special Emphasis on Noise and Space-Charge-Limited Flow*, Annual Review of Materials Science **18**, 38 – 421 (1988).
- 54 P. T. B. Shaffer, *A Review of the Structure of silicon carbide*, Acta Crystallographica **B25**, 477 – 488 (1969).
- 55 J. Ruska, L. I. Gauckler, J. Lorenz, H. U. Rexer, *The quantitative calculation of SiC polytypes from measurements of X-ray diffraction peak intensities*, Journal of Materials Science **14**, 2013 – 2017 (1979).
- 56 L. S. Ramsdell, *Studies on Silicon carbide*, American Mineralogist **32**, 64 – 82 (1947).
- 57 A. H. Cowless, E. H. Cowless, U. S. Patent 319945 (1885)
- 58 E. G. Acheson, U. S. Patent 402767 (1893)
- 59 M. Bonnke, E. Fitzer, *Pyrolytic silicon carbide*, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **43**, 180 – 187 (1966)
- 60 P. D. Miller, J. G. Lee, I. B. Cutler, *The Reduction of Silica with Carbon and Silicon Carbide*, Journal of the American Ceramic Society, **62**, 147 – 149 (1979).
- 61 D. H. Filsinger, D. B. Bourrie, *Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics*, Journal of the American Ceramic Society, **73**, 1726 – 1732 (1990).
- 62 R. Gruen, *The Crystal Structure of β -silicon nitride: Structural and Stability Considerations Between α - and β -Si₃N₄*, Acta Crystallographica, **B35**, 800 – 804 (1979).
- 63 D. Hardie, K. H. Jack, *Crystal Structures of Silicon Nitride*, Nature **180**, 332 – 333 (1957).
- 64 H. M. Jennings, *On reactions between silicon and nitrogen. Part 1. Mechanisms*, Journal of Materials Science **18**, 951 – 967 (1983).
- 65 H. Lange, G. Woetting, G. Winter, *Siliciumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff*, Angewandte Chemie, **103**, 1606 – 1625 (1991).

- 66 A. Zerr, G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll, R. Boehler, *Synthesis of cubic silicon nitride*, *Nature* **400**, 340 – 342 (1999).
- 67 M. Schwarz, G. Miehe, A. Zerr, E. Kroke, B. T. Poe, H. Fuess, R. Riedel, *Spinel-Si₃N₄: Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement*, *Advanced Materials* **12**, 883 – 887 (2000).
- 68 H. Salmang, H. Scholze, *Keramik*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 7. Auflage, (2007)
- 69 H. Sainte-Claire Deville, F. Wöhler, *Über die direkte Bildung des Stickstoffsiliciums*, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **110**, 248 – 250 (1859).
- 70 L. Weiss, T. Engelhardt, *Über die Stickstoffverbindungen des Siliciums*, *Zeitschrift für Anorganische Chemie* **65**, 38 – 104 (1910).
- 71 Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed; John Wiley and Sons: New York, (2002)
- 72 K. Komeya, H. Inoue, *Synthesis of the α form of silicon nitride from silica*, *Journal of Materials Science* **10**, 1243 – 1246 (1975).
- 73 J. Pump, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Chemistry of silicon-nitrogen compounds, XXI. Silyl-substituted carbodiimides*, *Monatshefte für Chemie* **94**, 588 – 598 (1963).
- 74 H. D. Schädler, L. Jäger, I. Senf, *Pseudoelement Compounds. V. Pseudochalcogens - an Attempt of an Empirical and Theoretical Characterization*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **619**, 1115 – 1120 (1993).
- 75 R. Lechler, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Reaction of bis(trimethylsilyl)carbodiimide with trimethylaluminum, -gallium, and -indium*, *Journal of Organometallic Chemistry* **359**, 1 – 12 (1989).
- 76 W. Weith, *Chemische Berichte*, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **6**, 1398 – 1399 (1873).
- 77 H. H. Bestmann, J. Lienert, L. Mott, *Reactions of Triphenylphosphine, its Hydrobromide, and Dibromide. IV. Reactions of Triphenylphosphine Dibromide and Substituted Acid Amides*, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **718**, 24 – 32 (1968).
- 78 C. L. Stevens, G. H. Singhal, A. B. Ash, *Carbodiimides. Dehydration of Ureas*, *Journal of Organic Chemistry* **32**, 2895 (1967).
- 79 T. W. Campbell, J. J. Monagle, V. S. Foldi, *Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst*, *Journal of the American Chemical Society* **84**, 3673 – 3677 (1962).
- 80 J. J. Monagle, T. W. Campbell, H. F. McShane, *Carbodiimides. II. Mechanism of the Catalytic Formation from Isocyanates*, *Journal of the American Chemical Society* **84**, 4288 – 4295 (1962).
- 81 H. Wamhoff, J. Dzenis, H. Kosaku, *Uracils: Versatile starting materials in heterocyclic Synthesis*, *Advances in Heterocyclic Synthesis* **55**, 129 – 259 (1992).
- 82 I. M. Panaiotov, N. Belcheva, C. Tsvetanov, *Polyesters prepared by polycondensation in the presence of carbodiimides, 1. Preparation of polyesters from aliphatic dicarboxylic acids and diols under mild conditions*, *Makromolekulare Chemie* **188**, 2821 – 2830 (1987).
- 83 J. C. Sheehan, G. P. Hess, *A new method of forming peptide bonds*, *Journal of the American Chemical Society* **77**, 1067 – 1068 (1955).
- 84 R. B. Merrifield, *Solid-phase syntheses (Nobel lecture)*, *Angewandte Chemie* **97**, 801 – 812 (1985).
- 85 E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *The Preparation and Properties of Disilylcyanamide*, *Journal of the Chemical Society*, 4879 – 4882 (1961).
- 86 E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *The Reaction Between Halosilanes and Silver Cyanamide*, *Angewandte Chemie* **74**, 117 (1962).
- 87 E. A. V. Ebsworth, M. J. Mays, *The vibrational spectra and structure of (SiH₃)₂CN₂*, *Spectrochimica Acta* **19**, 1127 – 1134 (1963).
- 88 G. J. M. van der Kerk, J. G. A. Luijten, M. J. Janssen, *Structural aspects of organotin chemistry*, *Chimia* **16**, 10 – 15 (1962).
- 89 J. Pump, U. Wannagat, *Bis(trimethylsilyl)carbodiimide*, *Angewandte Chemie* **74**, 117 (1962).

- 90 J. Pump, U. Wannagat, *Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen, XIV. Bis(trimethylsilyl)carbodiimid*, Justus Liebig's Annalen der Chemie **652**, 21 – 27 (1962).
- 91 L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *N,N'-Bis(trimethylsilyl)carbodiimide*, Tetrahedron Letters **3**, 195 – 198 (1962).
- 92 D. S. Kim, E. Kroke, R. Riedel, A.O. Gabriel, S. C. Shim, *An Anhydrous Sol-Gel System Derived from Methylchlorosilane*, Applied Organometallic Chemistry **13**, 495 – 499 (1999).
- 93 J. F. Klebe, J. G. Murray, *Organosiliconcarbodiimide polymers*, U.S., US 3352799, 1 – 3 (1967).
- 94 J. Pump, E. G. Rochow, *Silylcarbodiimides, IV. Silapoly(carbodiimides)*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **330**, 101 – 106 (1964).
- 95 A. Kienzle, J. Bill, F. Aldinger, R. Riedel, *Nanosized Si-C-N powder by pyrolysis of highly crosslinked silylcarbodiimide*, Nanostructured Materials **6**, 349 – 352 (1995).
- 96 R. Riedel, A. Greiner, G. Miehe, W. Dressler, H. Fuess, J. Bill, F. Aldinger, *The First Crystalline Solids in the Ternary Si-C-N System*, Angewandte Chemie, International Edition in English **36**, 603 – 606 (1997).
- 97 A. O. Gabriel, R. Riedel, *Preparation of Non-Oxidic Silicon Ceramics by an Anhydrous Sol-Gel Process*, Angewandte Chemie, International Edition in English **36**, 384 – 386 (1997).
- 98 A. O. Gabriel, R. Riedel, S. Storck, W. F. Maier, *Synthesis and Thermally Induced Ceramization of a Non-Oxidic Poly(methylsilsesquicarbodiimide) Gel*, Applied Organometallic Chemistry **11**, 833 – 841 (1997).
- 99 E. Kroke, K. W. Völger, A. Klönczynski, R. Riedel, *A Sol-Gel Route to B₄C*, Angewandte Chemie, International Edition **40**, 1698 – 1700 (2001).
- 100 J. E. Drake, B. M. Glavincevski, H. E. Henderson, R. T. Hemmings, *The Reactivity of Silicon and Germanium Carbodiimides with Protic Species*, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry **8**, 7 – 15 (1978).
- 101 A. Greiner, *Keramiken aus Silylcarbodiimiden*, Dissertation, Darmstadt (1997).
- 102 P. Haag, R. Lechler, J. Weidlein, *Substitution Reactions of Bis(trimethylelement)carbodiimides of Silicon and Germanium with Metal Chlorides and Dimethylmetal Chlorides of Sb, Al, Ga, and In*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **620**, 112 – 116 (1994).
- 103 I. A. Vostokov, Y. I. Dergunov, A. S. Gordetsov, *Reaction of organosilicon, organogermanium, and organotin compounds with dicyanodiamide. New method for obtaining organoelemental carbodiimides*, Zhurnal Obshchei Khimii **47**, 1769 – 1971 (1977).
- 104 A. Obermeyer, A. Kienzle, J. Weidlein, R. Riedel, A. Simon, *Crystal and Molecular Structures of cyclo-(Me₂SiNCN)₄ (1) and Me₃SiNCNSiMe₃ (2)*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **620**, 1357 – 1363 (1994).
- 105 G. A. Razuvaev, A. S. Gordetsov, A. P. Kozina, T. N. Brevnova, V. V. Semenov, S. E. Skobeleva, N. A. Bokser, Y. I. Dergunov, *Synthesis of monomeric and oligomeric carbodiimides with polysilane and siloxane fragments*, Journal of Organometallic Chemistry **327**, 303 – 309 (1987).
- 106 T. W. Campbell, J. J. Monagle, *A New Synthesis of Mono- and Polycarbodiimides*, Journal of the American Chemical Society **84**, 1493 (1962).
- 107 W. Neumann, P. Fischer, *Carbodiimides from isocyanates*, Angewandte Chemie **74**, 801 – 806 (1962).
- 108 A. Kienzle, *Darstellung und Verarbeitung borhaltiger elementorganischer Vorstufen zur Herstellung keramischer Materialien in den Systemen SiCB und SiCBN*, Dissertation, Stuttgart (1994).
- 109 A. Kienzle, A. Obermeyer, R. Riedel, F. Aldinger, A. Simon, *Synthesis and Structure of the First Oligomeric Cyclic Dimethylsilyl-substituted Carbodiimide*, Chemische Berichte **126**, 2569 – 2571 (1993).

- 110 G. Mera, R. Riedel, F. Poli, K. Müller, *Carbon-rich SiCN ceramics derived from phenyl-containing poly(silylcarbodiimides)*, Journal of the European Ceramic Society **29**, 2873 – 2883 (2009).
- 111 Y.-L. Li, E. Kroke, R. Riedel, C. Fasel, C. Gervais, F. Babonneau, *Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethylvinyl)silazanes to silicon-based ceramics*, Applied Organometallic Chemistry **15**, 820 – 832 (2001).
- 112 T. A. Pham, D.-P. Kim, T.-W. Lim, S.-H. Park, D.-Y. Yang, K.-S. Lee, *Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists*, Advanced Functional Materials **16**, 1235 – 1241 (2006).
- 113 T. A. Pham, P. Kim, M. Kwak, K. Y. Suh, D.-P. Kim, *Inorganic polymer photoresist for direct ceramic patterning by photolithography*, Chemical Communications **39**, 4021 – 4023 (2007).
- 114 Q. D. Nghiem, A. Asthana, I.-K. Sung, D.-P. Kim, *Fabrication of porous SiC-based ceramic microchannels via pyrolysis of templated preceramic polymers*, Journal of Materials Research **21**, 1543 – 1549 (2006).
- 115 D.-H. Lee, K.-H. Park, L.-Y. Hong, D.-P. Kim, *SiCN ceramic patterns fabricated by soft lithography techniques*, Sensors and Actuators A **135**, 895 – 901 (2007).
- 116 H.-J. Lee, T.-J. Yoon, D.-P. Kim, *Nano-sized patterns derived from a SiCN preceramic polymer: Fabrication and their characterization*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **69**, 2131 – 2136 (2008).
- 117 R. Riedel, A. Kienzle, V. Szabo, J. Mayer, *Hydroboration of polymethylvinylsilane - a novel route to silicon boron carbide ceramics*, Journal of Materials Science **28**, 3931 – 3938 (1993).
- 118 R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, *A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C*, Nature **382**, 796 – 798 (1996).
- 119 G. Mera, A. Tamayo, H. Nguyen, S. Sen, R. Riedel, *Nanodomain Structure of Carbon-Rich Silicon Carbonitride Polymer-Derived Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society **93**, 1169 – 1175 (2010).
- 120 A. O. Gabriel, *Darstellung und Keramisierung sauerstofffreier Polysilylcarbodiimid-Gele*, Dissertation, Darmstadt (1998).
- 121 S. Nahar-Borchert, E. Kroke, R. Riedel, B. Boury, R. J. P. Corriu, *Synthesis and characterization of alkylene-bridged silsesquicarbodiimide hybrid xerogels*, Journal of Organometallic Chemistry **686**, 127 – 133 (2003).
- 122 J. A. Golczewski, *Thermodynamic Analysis of Isothermal Crystallization of Amorphous Si-C-N Ceramics Derived from Polymer Precursors*, Journal of the Ceramic Society of Japan **114**, 950 – 957 (2006).
- 123 J. Weiss, H. L. Lukas, J. Lorenz, G. Petzow, H. Krieg, *Calculation of heterogeneous phase equilibriums in oxide-nitride systems. I. The quaternary system carbon-silicon-nitrogen-oxygen*, Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry **5**, 125 – 140 (1981).
- 124 R. Riedel, A. O. Gabriel, *Synthesis of Polycrystalline Silicon Carbide by a Liquid-Phase Process*, Advanced Materials **11**, 207 – 209 (1999).
- 125 W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, Journal of Colloid and Interface Science **26**, 62 – 69 (1968).
- 126 Y.-L. Li, E. Kroke, A. Klonczynski, R. Riedel, *Synthesis of Monodisperse Spherical Silicon Dicarbodiimide Particles*, Advanced Materials **12**, 956 – 961 (2000).
- 127 A. O. Gabriel, R. Riedel, W. Dressler, S. Reichert, C. Gervais, J. Maquet, F. Babonneau, *Thermal Decomposition of Poly(methylsilsesquicarbodiimide) to Amorphous Si-C-N Ceramics*, Chemistry of Materials **11**, 412 – 420 (1999).
- 128 P. Kroll, R. Riedel, R. Hoffmann, *Silylated carbodiimides in molecular and extended structures*, Physical Review B **60**, 3126 – 3139 (1999).
- 129 M. O'Keeffe, B. G. Hyde, *Cristobalites and Topologically-Related Structures*, Acta Crystallographica **B32**, 2923 – 2936 (1976).

- 130 V. L. Solozhenko, M. Schwarz, R. Riedel, *Equation of state of silicon nitride carbodiimide Si_2CN_4* , Solid State Communications **132**, 573 – 576 (2004).
- 131 R. Riedel, E. Horvath-Bordon, P. Kroll, G. Miehe, D. Dzivenko, H.-J. Kleebe, P. A. van Aken, S. Lauterbach, *Novel binary and ternary phases in the Si-C-N system*, Journal of the Ceramic Society of Japan **116**, 674 – 680 (2008).
- 132 M. Ebelmen, *Sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les ethers*, Annales de Chimie et de Physique **116**, 129 – 168 (1846).
- 133 R. Corriu, D. Leclercq, *Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes*, Angewandte Chemie, International Edition in English **35**, 1421 – 1436 (1996).
- 134 L. C. Klein, T. A. Gallo, G. J. Garvey, *Densification of monolithic silica gels below 1000 °C*, Journal of Non-Crystalline Solids **63**, 23 – 33 (1984).
- 135 J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, Progress in Solid State Chemistry **18**, 259 – 341 (1988).
- 136 T. Enz, H. Sieger, C. Fasel, H. Hahn, *Nanocomposite Formation Through Thermal Decomposition of Mixed Samarium and Magnesium Citrate-Derived Gels Formed by Spray Pyrolysis*, Journal of the American Ceramic Society **91**, 3066 – 3073 (2008).
- 137 D. R. Uhlmann, G. Teowee, *Sol-Gel Science and Technology: Current State and Future Prospects*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **13**, 153 – 162 (1998).
- 138 H. K. Schmidt, *The sol-gel process*, Chemie in Unserer Zeit **35**, 176 – 184 (2001).
- 139 S. Sakka, *The Current State of Sol-Gel Technology*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **3**, 69 – 81 (1994).
- 140 N. Hüsing, U. Schubert, *Aerogels - airy materials: chemistry, structure, and properties*, Angewandte Chemie, International Edition **37**, 22 – 45 (1998).
- 141 H. Dislich, *New Routes to Multicomponent Oxide Glasses*, Angewandte Chemie, International Edition in English **10**, 363 – 370 (1971).
- 142 H. Schmidt, H. Scholze, *Silicic Acid Heteropolycondensates Useful as Membranes and Adsorbents*, Ger. Offen. DE 2758415 (1979).
- 143 J. D. Mackenzie, *Structures and Properties of ORMOSILS*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **2**, 81 – 86 (1994).
- 144 R. Rovai, C. W. Lehmann, J. S. Bradley, *Non-Oxide Sol-Gel Chemistry: Preparation from Tris(dialkylamino)silazanes of a Carbon-Free, Porous, Silicon Diimide Gel*, Angewandte Chemie, International Edition **38**, 2036 – 2038 (1999).
- 145 C. K. Narula, R. Schaeffer, A. Datye, R. T. Paine, *Synthesis of Boron Nitride Ceramics from 2,4,6-Triaminoborazine*, Inorganic Chemistry **28**, 4053 – 4055 (1989).
- 146 C. K. Narula, R. Schaeffer, R. T. Paine, A. Datye, W. F. Hammetter, *Synthesis of Boron Nitride Ceramics from Poly(borazinylamine) Precursors*, Journal of the American Chemical Society **109**, 5556 – 5557 (1987).
- 147 D. A. Lindquist, T. T. Borek, S. J. Kramer, C. K. Narula, G. Johnston, R. Schaeffer, D. M. Smith, R. T. Paine, *Formation and Pore Structure of Boron Nitride Aerogels*, Journal of the American Ceramic Society **73**, 757 – 760 (1990).
- 148 C. L. Czekaĳ, M. S. Rau, G. L. Geoffroy, T. A. Guiton, C. G. Pantano, *An Organometallic Route to Micron-Sized Whiskers of Zinc Sulfide*, Inorganic Chemistry **27**, 3267 – 3269 (1988).
- 149 L. Maya, *A Mixed-Valence Titanium(III)-Titanium(IV) Tetramer and Related Compounds*, Inorganic Chemistry **25**, 4213 – 4217 (1986).
- 150 L. Maya, *Ammonolysis of Niobium(V) Bromide*, Inorganic Chemistry **26**, 1459 – 1462 (1987).

- 151 V. Belot, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Thermal Redistribution Reactions in Crosslinked Polysiloxanes*, Journal of Polymer Science A **30**, 613 – 623 (1992).
- 152 K. Eguchi, G. A. Zank, *Silicon Oxycarbide Glasses Derived from Polymer Precursors*, Journal of Sol-Gel Science and Technology **13**, 945 – 949 (1998).
- 153 Y. Iwamoto, W. Volger, E. Kroke, R. Riedel, T. Saitou, K. Matsunaga, *Crystallization Behavior of Amorphous Silicon Carbonitride Ceramics Derived from Organometallic Precursors*, Journal of the American Ceramic Society **84**, 2170 – 2178 (2001).
- 154 A. Saha, R. Raj, D. L. Williamson, *A Model for the Nanodomains in Polymer-Derived SiCO*, Journal of the American Ceramic Society **89**, 2188 – 2195 (2006).
- 155 W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der Thermischen Analyse*, Springer-Verlag, (1989).
- 156 Y. Hasegawa, M. Imura, S. Yajima, *Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part 2. Conversion of polycarbosilane fiber into silicon carbide fibers*, Journal of Materials Science **15**, 720 – 728 (1980).
- 157 R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Thermogravimetric Mass Spectrometric Investigation of the Thermal Conversion of Organosilicon Precursors into Ceramics under Argon and Ammonia. 1. Poly(carbosilane)*, Chemistry of Materials **4**, 711 – 716 (1992).
- 158 N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Silicon Carbonitride from Polymeric Precursors: Thermal Cross-Linking and Pyrolysis of Oligosilazane Model Compounds*, Chemistry of Materials **4**, 141 – 146 (1992).
- 159 N. S. Choong Kwet Yive, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, *Thermogravimetric Analysis/Mass Spectrometry Investigation of the Thermal Conversion of Organosilicon Precursors into Ceramics under Argon and Ammonia. 2. Poly(silazanes)*, Chemistry of Materials **4**, 1263 – 1271 (1992).
- 160 R. K. Harris, M. J. Leach, D. P. Thompson, *Synthesis and magic-angle spinning nuclear magnetic resonance of nitrogen-15-enriched silicon nitrides*, Chemistry of Materials **2**, 320 – 323 (1990).
- 161 F. S. Kipping, J. E. Sands *Organic Derivates of Silicon. XXV. Saturated and Unsaturated Silicohydrocarbons, Si₄Pb₈*, Journal of the Chemical Society 119, 830 – 847 (1921).
- 162 F. S. Kipping, *Organic Derivates of Silicon. XXX. Complex Silicohydrocarbons*, Journal of the Chemical Society **125**, 2291 – 2297 (1924).
- 163 R. D. Miller, J. Michl, *Polysilane High Polymers*, Chemical Reviews **89**, 1359 – 1410 (1989).
- 164 E. G. Rochow (General Electric Co.); *Organosilicon halides*, US 2,380,995, (US: 7.08.1945), [C. A. 39:4889] (1945).
- 165 A. M. Muzafarov, *Advances in Polymer Science: Silicon Polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011.
- 166 G. Fritz, B. Raabe, *Synthesis of organosilicon compounds. V. Thermal decomposition of tetramethyl- and tetraethylsilicon*, Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie **286**, 149 – 167 (1956).
- 167 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Continuous silicon carbide fiber of high tensile strength*, Chemistry Letters, 931 – 934 (1975).
- 168 S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, K. Okamura, *Development of a silicon carbide fiber with high tensile strength*, Nature **261**, 683 – 685 (1976).
- 169 C. A. Burkhard, *Polydimethylsilanes*, Journal of the American Chemical Society **71**, 963 – 964 (1949).
- 170 C. A. Burkhard, *Polymers of polymethylsilylenes*, US 2554976, (1951).
- 171 W. Verbeek, *Shaped articles of silicon carbide and silicon nitride*, DE 2218960, Ger. Offen. (1973).
- 172 G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann, *Molded bodies of homogeneous mixtures of silicon carbide and silicon nitride*, DE 2243527, Ger. Offen. (1974).
- 173 D. Seyferth, G. H. Wiseman, *High-Yield Synthesis of Si₃N₄/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane*, Journal of the American Ceramic Society **67**, C132 – C133 (1984).

-
- 174 M. Birot, J.-P. Pillot, J. Dunogues, *Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics*, Chemical Reviews **95**, 1443 – 1477 (1995).
- 175 P. Greil, *Polymer Derived Engineering Ceramics*, Advanced Engineering Materials **2**, 339 – 348 (2000).
- 176 T.-H. Yoon, H.-J. Lee, J. Yan, D.-P. Kim, *Fabrication of SiC-Based Ceramic Microstructures from Preceramic Polymers with Sacrificial Templates and Lithographic Techniques-A Review*, Journal of the Ceramic Society of Japan **114**, 473 – 479 (2006).
- 177 S. Sarkar, J. Zou, J. Liu, C. Xu, L. An, L. Zhai, *Polymer-Derived Ceramic Composite Fibers with Aligned Pristine Multivalled Carbon Nanotubes*, Applied Materials & Interfaces **2**, 1150 – 1156 (2010).
- 178 J. Bill, D. Heimann, *Polymer-Derived Ceramic Coatings on C/C-SiC Composites*, Journal of the European Ceramic Society **16**, 1115 – 1120 (1996).
- 179 K.-H. Park, I.-K. Sung, D.-P. Kim, *A facile route to prepare high surface area mesoporous SiC from SiO₂ sphere templates*, Journal of Materials Chemistry **14**, 3436 – 3439 (2004).
- 180 I.-K. Sung, M. Mitchell, D.-K. Kim, P. J. Kenis, *Tailored Macroporous SiCN and SiC Structures for High-Temperature Fuel Reforming*, Advanced Functional Materials **15**, 1336 – 1342 (2005).
- 181 S. Park, D.-H. Lee, H.-I. Ryoo, T.-W. Lim, D.-Y. Yang, D.-P. Kim, *Fabrication of three-dimensional SiC ceramic microstructures with near-zero shrinkage via dual crosslinking induced stereolithography*, Chemical Communications, 4880 – 4882 (2009).
- 182 R. Cheung, P. Argyrakis, *Microscale sensors based on silicon carbide and silicon*, Journal of Mechanical Engineering Science **222**, 19 – 26 (2008).
- 183 M. J. Hoffmann, G. Petzow, *Tailored microstructures of silicon nitride ceramics*, Pure and Applied Chemistry **66**, 1807 – 1814 (1994).
- 184 S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, D. D. Cranmer, R. Yeckley, *Transient creep behavior of hot isostatically pressed silicon nitride*, Journal of Materials Science **28**, 445 – 453 (1993).
- 185 W. E. Luecke, S. M. Wiederhorn, B. J. Hockey, R. J. Krause, G. G. Long, *Cavitation contributes substantially to tensile creep in silicon nitride*, Journal of the American Ceramic Society **78**, 2085 – 2096 (1995).
- 186 L. S. Sigl, H. J. Kleebe, *Core/Rim Structure of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide*, Journal of the American Ceramic Society **76**, 773 – 776 (1993).
- 187 C. Haluschka, H.-J. Kleebe, R. Franke, R. Riedel, *Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part I. Investigation of compositional and structural properties*, Journal of the European Ceramic Society **20**, 1355 – 1364 (2000).
- 188 P. Greil, *Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society **18**, 1905 – 1914 (1998).
- 189 A. R. Puerta, E. E. Remsen, M. G. Bradley, W. Sherwood, L. G. Sneddon, *Synthesis and Ceramic Conversion Reactions of 9-BBN-Modified Allylhydridopolycarbosilane: A New Single-Source Precursor to Boron-Modified Silicon Carbide*, Chemistry of Materials **15**, 478 – 485 (2003).
- 190 M. Narisawa, H. Tanno, M. Ikeda, T. Iseki, H. Mabuchi, K. Okamura, K. Oka, T. Dohmaru, D.-P. Kim, *Synthesis and Ceramization of Polymethylsilane Precursors Modified with Metal Chlorides*, Journal of the Ceramic Society of Japan **114**, 558 – 562 (2006).
- 191 R. Riedel, W. Dressler, *Chemical formation of ceramics*, Ceramics International **22**, 233 – 239 (1996).
- 192 G. Thurn, J. Canel, J. Bill, F. Aldinger, *Compression Creep Behaviour of Precursor-derived Si-C-N Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society **19**, 2317 – 2323 (1999).

- 193 J. Bill, J. Seitz, G. Thurn, J. Duerr, J. Canel, B. Z. Janos, A. Jalowiecki, D. Sauter, S. Schempp, H. P. Lamparter, J. Mayer, F. Aldinger, *Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes*, *Physica Status Solidi (A)* **166**, 269 – 296 (1998).
- 194 D. Sherman, D. Brandon, *Mechanical Properties of Hard Materials and Their Relation to Microstructure*, *Advanced Engineering Materials* **1**, 161 – 181 (1999).
- 195 Y. Cai, A. Zimmermann, A. Bauer, F. Aldinger, *Microstructure characterization of precursor-derived Si-C-N ceramics before and after creep testing*, *Acta Materialia* **51**, 2675 – 2683 (2003).
- 196 R. Riedel, H.-J. Kleebe, H. Schoenfelder, F. Aldinger, *A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation*, *Nature* **374**, 526 – 528 (1995).
- 197 H. Du, R. E. Tressler, K. E. Spear, *Thermodynamics of the Si-N-O System and Kinetic Modeling of Oxidation of Si₃N₄*, *Journal of the Electrochemical Society* **136**, 3210 – 3215 (1989).
- 198 D. Galusek, S. Reschke, R. Riedel, W. Dressler, P. Sajalik, Z. Lences, J. Majling, *In-Situ Carbon Content Adjustment in Polysilazane Derived Amorphous SiCN Bulk Ceramics*, *Journal of the European Ceramic Society* **19**, 1911 – 1921 (1999).
- 199 K. Shiina, M. Kumada, *Thermal Rearrangement of Hexamethyldisilane to Trimethyl(dimethylsilylmethyl)silane*, *Journal of Organic Chemistry* **23**, 139 (1958).
- 200 M. Mehregany, C. A. Zorman, *SiC MEMS: opportunities and challenges for applications in harsh environments*, *Thin Solid Films* **355 – 356**, 518 – 524 (1999).
- 201 C. Haluschka, C. Engel, R. Riedel, *Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part II. Investigation of electrical properties*, *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 1365 – 1374 (2000).
- 202 G.-S. Chung, *Characteristics of SiCN microstructures for harsh environment and high-power MEMS applications*, *Microelectronics Journal* **38**, 888 – 893 (2007).
- 203 I. M. T. Davidson, C. A. Lambert, *Mechanisms of Pyrolysis and Bond Dissociation Energies in Trimethylsilane*, *Journal of the Chemical Society A*, 882 – 885 (1971).
- 204 G. Fritz, K. P. Woerns, *Formation of Organosilicon Compounds. 100. Isolation of Higher Molecular Weight Carbosilanes from the Pyrolysis of Tetramethylsilane*, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **512**, 103 – 125 (1984).
- 205 Y. Hasegawa, K. Okamura, *Synthesis of continuous silicon carbide fiber. Part 3. Pyrolysis process of polycarbosilane and structure of the products*, *Journal of Materials Science* **18**, 3633 – 3648 (1983).
- 206 J. Yan, A. Wang, D.-P. Kim, *Preparation of ordered mesoporous SiCN ceramics with large surface area and high thermal stability*, *Microporous and Mesoporous Materials* **100**, 128 – 133 (2007).
- 207 M. Weinmann, A. Zern, F. Aldinger, *Stoichiometric Silicon Nitride/Silicon Carbide Composites from Polymeric Precursors*, *Advanced Materials* **13**, 1704 – 1708 (2001).
- 208 M. Hoerz, A. Zern, F. Berger, J. Haug, K. Mueller, F. Aldinger, M. Weinmann, *Novel polysilazanes as precursors for silicon nitride/silicon carbide composites without „free“ carbon*, *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 99 – 110 (2004).
- 209 F. K. Van Dijen, J. Pluijmakers, *The Removal of Carbon or Carbon Residues from Ceramic Powders or Greenware with Ammonia*, *Journal of the European Ceramic Society* **5**, 385 – 390 (1989).
- 210 G. T. Burns, G. Chandra, *Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers in Ammonia: Preparation of Silicon Nitride Powders*, *Journal of the American Ceramic Society* **72**, 333 – 337 (1989).

- 211 D. Mocaer, R. Pailler, R. Naslain, C. Richard, J. P. Pillot, J. Dunogues, C. Gerardin, F. Taulelle, *Si-C-N ceramics with a high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilazane precursors. Part I. The organic/inorganic transition*, Journal of Materials Science **28**, 2615 – 2631 (1993).
- 212 K. Moraes, J. Vosburg, D. Wark, L. V. Interrante, A. R. Puerta, L. G. Sneddon, M. Narisawa, *Microstructure and Indentation Fracture Behavior of SiC-BN Composites Derived from Blended Precursors of AHPCS and Polyborazylene*, Chemistry of Materials **16**, 125 – 132 (2004).
- 213 D. Seyferth, G. H. Wiseman, C. Prudhomme, *A Liquid Silazane Precursor to Silicon nitride*, Journal of the American Ceramic Society **66**, C13 – C14 (1983).
- 214 C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *Identification of Active Sites in Gold-Catalyzed Hydrogenation of Acrolein*, Journal of the American Chemical Society **125**, 1905 – 1911 (2003).
- 215 A. Gurlo, R. Riedel, *In Situ and Operando Spectroscopy for Assessing Mechanisms of Gas Sensing*, Angewandte Chemie, International Edition **46**, 3826 – 3848 (2007).
- 216 Y. Zhang, J. Zhu, *Synthesis and characterization of several one-dimensional nano-materials*, Micron **33**, 523 – 534 (2002).
- 217 C. N. R. Rao, A. Govindaraj, G. Gundiah, S. R. C. Vivekchand, *Synthetic methods and strategies for synthesis of carbon nanotubes, nanowires and nanorods*, Chemical Engineering Science **59**, 4665 – 4671 (2004).
- 218 C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, *Inorganic nanowires*, Progress in Solid State Chemistry **31**, 5 – 147 (2003).
- 219 H. Cao, X. Qiu, Y. Liang, L. Zhang, M. Zhao, Q. Zhu, *Sol-Gel Template Synthesis and Photoluminescence of n- and p-Type Semiconductor Oxide Nanowires*, ChemPhysChem **7**, 497 – 501 (2006).
- 220 H. Cao, X. Qiu, B. Luo, Y. Liang, Y. Zhang, R. Tan, M. Zhao, Q. Zhu, *Synthesis and Room-Temperature Ultraviolet Photoluminescence Properties of Zirconia Nanowires*, Advanced Functional Materials **14**, 243 – 246 (2004).
- 221 M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, J. H. Wendorff, *Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System*, Angewandte Chemie, International Edition **43**, 1134 – 1344 (2004).
- 222 N. S. Xu, S. E. Huq, *Novel cold cathode materials and applications*, Materials Science & Engineering **R48**, 47 – 189 (2005).
- 223 R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth*, Applied Physics Letters **4**, 89 – 90 (1964).
- 224 H.-J. Quah, K. Y. Cheong, Z. Lockman, *Stimulation of silicon carbide nanotubes formation using different ratios of carbon nanotubes to silicon dioxide nanopowders*, Journal of Alloys and Compounds **475**, 565 – 568 (2009).
- 225 H. Dai, E. W. Wong, Y. Z. Lu, S. Fan and C. M. Lieber, *Synthesis and characterization of carbide nanorods*, Nature **375**, 769 – 772 (1995).
- 226 Z. Pan, H.-L. Lai, F. C. K. Au, X. Duan, W. Zhou, W. Shi, N. Wang, C.-S. Lee, N.-B. Wong, S.-T. Lee, S. Xie, *Oriented Silicon Carbide Nanowires: Synthesis and Field Emission Properties*, Advanced Materials **12**, 1186 – 1190 (2000).
- 227 W. Han, S. Fan, Q. Li, W. Liang, B. Gu, D. Yu, *Continuous synthesis and characterization of silicon carbide nanorods*, Chemical Physics Letters **265**, 374 – 378 (1997).
- 228 N. Keller, C. Pham-Huu, G. Ehret, V. Keller, M. J. Ledoux, *Synthesis and characterisation of medium surface area silicon carbide nanotubes*, Carbon **41**, 2131 – 2139 (2003).
- 229 G. W. Meng, Z. Cui, L. D. Zhang, F. Philipp, *Growth and characterization of nanostructured β -SiC via carbothermal reduction of SiO₂ xerogels containing carbon nanoparticles*, Journal of Crystal Growth **209**, 801 – 806 (2000).
- 230 K.-Z. Li, J. Wei, H.-J. Li, Z.-J. Li, D.-S. Hou, Y.-L. Zhang, *Photoluminescence of hexagonal-shaped SiC nanowires prepared by sol-gel process*, Materials Science & Engineering **A460-A461**, 233 – 237 (2007).

- 231 V. Raman, G. Bhatia, P. R. Sengupta, A. K. Srivastava, K. N. Sood, *Synthesis of silicon carbide nanorods from mixture of polymer and sol-gel silica*, Journal of Materials Science **42**, 5891 – 5895 (2007).
- 232 W. Zhou, X. Liu, Y. Zhang, *Simple approach to β -SiC nanowires: Synthesis, optical, and electrical properties*, Applied Physics Letters **89**, 223124/1 – 3 (2006).
- 233 E. Zhang, Y. Tang, Y. Zhang, C. Guo, *Synthesis and photoluminescence property of silicon carbon nanowires synthesized by the thermal evaporation method*, Physica E **41**, 655 – 659 (2009).
- 234 J. Wei, K. Li, H. Li, D. Hou, Y. Zhang, C. Wang, *Large-scale synthesis and photoluminescence properties of hexagonal-shaped SiC nanowires*, Journal of Alloys and Compounds **462**, 271 – 274 (2008).
- 235 R. Wu, B. Li, M. Gao, J. Chen, Q. Zhu, Y. Pan, *Tuning the morphologies of SiC nanowires via the control of growth temperature, and their photoluminescence properties*, Nanotechnology **19**, 335602/1-8 (2008).
- 236 J. Wei, K.-Z. Li, H.-J. Li, H.-B. Ouyang, Z.-J. Li, C. Wang, *Photoluminescence performance of SiC nanowires, whiskers and agglomerated nanoparticles synthesized from activated carbon*, Physica E **41**, 1616 – 1620 (2009).
- 237 M. S. Al-Ruqeishi, R. M. Nor, Y. M. Amin, K. Al-Azri, *Direct synthesis of β -silicon carbide nanowires from graphite only without a catalyst*, Journal of Alloys and Compounds **497**, 272 – 277 (2010).
- 238 S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai, *Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties*, Science **283**, 512 – 514 (1999).
- 239 G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. Qin, S. P. Feng, C. M. Mo, H. J. Li, S. Y. Zhang, *Formation of β -SiC nanorods with amorphous SiO₂ wrapping layers*, Journal of Materials Science Letters **18**, 1255 – 1257 (1999).
- 240 Z. Li, W. Gao, A. Meng, Z. Geng, L. Gao, *Large-Scale Synthesis and Raman and Photoluminescence Properties of Single Crystalline β -SiC Nanowires Periodically Wrapped by Amorphous SiO₂ Nanospheres 2*, Journal of Physical Chemistry C **113**, 91 – 96 (2009).
- 241 C. Iliescu, B. Chen, J. Wei, A. J. Pang, *Characterisation of silicon carbide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition*, Thin Solid Films **516**, 5189 – 5193 (2008).
- 242 Y. Zhang, N. Wang, R. He, X. Chen, J. Zhu, *Synthesis of SiC nanorods using floating catalyst*, Solid State Communications **118**, 595 – 598 (2001).
- 243 B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo, *Growth of β -SiC nanowires on Si(100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst*, Thin Solid Films **464–465**, 215 – 219 (2004).
- 244 K. M. Lee, T. Y. Choi, S. K. Lee, D. Poulikakos, *Focused ion beam-assisted manipulation of single and double β -SiC nanowires and their thermal conductivity measurements by the four-point-probe 3- ω method*, Nanotechnology **21**, 125301/1-6 (2010).
- 245 G.-Y. Li, X.-D. Li, Z.-D. Chen, J. Wang, H. Wang, R.-C. Che, *Large Areas of Centimeters-Long SiC Nanowires Synthesized by Pyrolysis of a Polymer Precursor by a CVD Route*, Journal of Physical Chemistry C **113**, 17655 – 17660 (2009).
- 246 G.-Y. Li, X.-D. Li, H. Wang, L. Liu, *Ultra long SiC nanowires with fluctuating diameters synthesized in a polymer pyrolysis CVD route*, Solid State Sciences **11**, 2167 – 2172 (2009).
- 247 Z. Li, W. Gao, A. Meng, Z. Geng, L. Wan, *Effects of Fe and Ni on the yield and morphology of the 1D SiC nanostructures prepared by chemical vapor reaction*, Journal of Crystal Growth **310**, 4401 – 4406 (2008).
- 248 G. Attolini, F. Rossi, M. Bosi, B. E. Watts, G. Salviati, *Synthesis and characterization of 3C-SiC nanowires*, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 5227 – 5229 (2008).
- 249 G. Attolini, F. Rossi, F. Fabbri, M. Bosi, B. E. Watts, G. Salviati, *A new growth method for the synthesis of 3C-SiC nanowires*, Materials Letters **63**, 2581 – 2583 (2009).

- 250 B. Q. Wei, J. W. Ward, R. Vajtai, P. M. Ajayan, R. Ma, G. Ramanath, *Simultaneous growth of silicon carbide nanorods and carbon nanotubes by chemical vapor deposition*, Chemical Physics Letters **354**, 264 – 268 (2002).
- 251 X. T. Zhou, N. Wang, F. C. K. Au, H. L. Lai, H. Y. Peng, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, *Growth and emission properties of β -SiC nanorods*, Materials Science & Engineering A **286**, 119 – 124 (2000).
- 252 H. L. Lai, N. B. Wong, X. T. Zhou, H. Y. Peng, F. C. K. Au, N. Wang, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, X. F. Duan, *Straight β -SiC nanorods synthesized by using C-Si-SiO₂*, Applied Physics Letters **76**, 294 – 296 (2000).
- 253 H. W. Shim, H. Huang, *Three-stage transition during silicon carbide nanowire growth*, Applied Physics Letters **90**, 083106/1-3 (2007).
- 254 W. Yang, H. Miao, Z. Xie, L. Zhang, L. An, *Synthesis of silicon carbide nanorods by catalyst-assisted pyrolysis of polymeric precursor*, Chemical Physics Letters **383**, 441 – 444 (2004).
- 255 H. Wang, Z. Xie, W. Yang, J. Fang, L. An, *Morphology Control in the Vapor-Liquid-Solid Growth of SiC Nanowires*, Crystal Growth & Design **8**, 3893 – 3896 (2008).
- 256 G. Wei, W. Qin, R. Kim, G. Wang, P. Zhu, D. Zhang, K. Zheng, L. Wang, *Large-scale synthesis and photoluminescence properties of SiC networks*, Applied Physics A **96**, 521 – 527 (2009).
- 257 G. Wei, W. Qin, G. Wang, J. Sun, J. Lin, R. Kim, D. Zhang, K. Zheng, *The synthesis and ultraviolet photoluminescence of 6H-SiC nanowires by microwave method*, Journal of Physics D **41**, 235102/1-6 (2008).
- 258 G.-Y. Li, X.-D. Li, H. Wang, X. Xing, Y. Yang, *SiC nanowires grown on activated carbon in a polymer pyrolysis route*, Materials Science & Engineering, B **166**, 108 – 112 (2010).
- 259 Y. J. Xing, Q. L. Hang, H. F. Yan, H. Y. Pan, J. Xu, D. P. Yu, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, S. Q. Feng, *Solid-liquid-solid (SLS) growth of coaxial nanocables: silicon carbide sheathed with silicon oxide*, Chemical Physics Letters **345**, 29 – 32 (2001).
- 260 T. H. Yang, C. H. Chen, A. Chatterjee, H. Y. Li, J. T. Lo, C. T. Wu, K. H. Chen, L. C. Chen, *Controlled growth of silicon carbide nanorods by rapid thermal process and their field emission properties*, Chemical Physics Letters **379**, 155 – 161 (2003).
- 261 C. H. Liang, G. W. Meng, L. D. Zhang, Y. C. Wu, Z. Cui, *Large-scale synthesis of β -SiC nanowires by using mesoporous silica embedded with Fe nanoparticles*, Chemical Physics Letters **329**, 323 – 328 (2000).
- 262 H. F. Yan, Y. J. Xing, Q. L. Hang, D. P. Yu, Y. P. Wang, J. Xu, Z. H. Xi, S. Q. Feng, *Growth of amorphous silicon nanowires via a solid-liquid-solid mechanism*, Chemical Physics Letters **323**, 224 – 228 (2000).
- 263 C. R. Martin, *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*, Science **266**, 1961 – 1966 (1994).
- 264 H. Masuda, K. Fukuda, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*, Science **268**, 1466 – 1468 (1995).
- 265 G. E. Possin, *A Method for Forming Very Small Diameter Wires*, Review of Scientific Instruments **41**, 772 – 774 (1970).
- 266 S. G. Yang, T. Li, L. S. Huang, T. Tang, J. R. Zhang, B. X. Gu, Y. W. Du, S. Z. Shi, Y. N. Lu, *Stability of anodic aluminum oxide membranes with nanopores*, Physics Letters A **318**, 440 – 444 (2003).
- 267 Z. Li, J. Zhang, A. Meng, J. Guo, *Large-Area Highly-Oriented SiC Nanowire Arrays: Synthesis, Raman, and Photoluminescence Properties*, Journal of Physical Chemistry B **110**, 22382 – 22386 (2006).
- 268 H. Wang, X.-D. Li, T.-S. Kim, D.-P. Kim, *Inorganic polymer-derived tubular SiC arrays from sacrificial alumina templates*, Applied Physics Letters **86**, 173104/1-3 (2005).
- 269 R. Ozao, H. Yoshida, Y. Ichimura, T. Inada, M. Ochiai, *Crystallization of Anodic Alumina Membranes Studied by Simultaneous TG-DTA/FTIR*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **64**, 915 – 922 (2001).

- 270 M. Pashchanka, J. Engstler, J. J. Schneider, V. Siozios, C. Fasel, R. Hauser, I. Kinski, R. Riedel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, S. Flege, W. Ensinger, *Polymer-Derived SiOC Nanotubes and Nanorods via a Template Approach*, *European Journal of Inorganic Chemistry* **23**, 3496 – 3506 (2009).
- 271 Q.-M. Cheng, L. V. Interrante, M. Lienhard, Q. Shen, Z. Wu, *Methylene-bridged carbosilanes and polycarbosilanes as precursors to silicon carbide - from ceramic composites to SiC nanomaterials*, *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 233 – 241 (2005).
- 272 M. Schulz, *Mikrostrukturierung präkeramischer Polymere mit Hilfe der UV- und Röntgentiefenlithographie*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Dissertation (2003)
- 273 R. Redon, A. Vazquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordonez-Medrano, F. Rivera-Torres, J. M. Saniger, *Contact angle studies on anodic porous alumina*, *Journal of Colloid and Interface Science* **287**, 664 – 670 (2005).
- 274 H.-M. Yen, S. Jou, C.-J. Chu, *Si-O-C nanotubes from pyrolyzing polycarbosilane in a mesoporous template*, *Materials Science & Engineering B* **122**, 240 – 245 (2005).
- 275 G. Wan, G. Guo, Q. Zhang, *SiOC ceramic nanotubes of ultrahigh surface area*, *Materials Letters* **62**, 2776 – 2778 (2008).
- 276 C.-K. Loong, J. W. Richardson, M. Ozawa, *Structural phase transformations of rare-earth modified transition alumina to corundum*, *Journal of Alloys and Compounds* **250**, 356 – 359 (1997).
- 277 A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gosele, *Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*, *Journal of Applied Physics* **84**, 6023 – 6026 (1998).
- 278 C. R. Martin, *Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials*, *Chemistry of Materials* **8**, 1739 – 1746 (1996).
- 279 M.-J. Wang, H. Wada, *Synthesis and characterization of silicon nitride whiskers*, *Journal of Materials Science* **25**, 1690 – 1698 (1990).
- 280 M. G. Chaudhuri, R. Dey, M. K. Mitra, G. C. Das, S. Mukherjee, *A novel method for synthesis of α -Si₃N₄ nanowires by sol-gel route*, *Science and Technology of Advanced Materials* **9**, 015002/1-6 (2008).
- 281 G.-Y. Li, X.-D. Li, H. Wang, Z.-Q. Li, *Long silicon nitride nanowires synthesized in a simple route*, *Applied Physics A* **93**, 471 – 475 (2008).
- 282 W. Yang, Z. Xie, J. Li, H. Miao, L. Zhang, L. An, *Ultra-Long Single-Crystalline α -Si₃N₄ Nanowires: Derived from a Polymeric Precursor*, *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 1647 – 1650 (2005).
- 283 W. Han, S. Fan, Q. Li, B. Gu, X. Zhang, D. Yu, *Synthesis of silicon nitride nanorods using carbon nanotube as a template*, *Applied Physics Letters* **71**, 2271 – 2273 (1997).
- 284 Y. H. Gao, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Si₃N₄/SiC interface structure in SiC-nanocrystal-embedded α -Si₃N₄ nanorods*, *Journal of Applied Physics* **91**, 1515 – 1519 (2002).
- 285 G. Gundiah, G. V. Madhav, A. Govindaraj, M. M. Seikh, C. N. R. Rao, *Synthesis and characterization of silicon carbide, silicon oxynitride and silicon nitride nanowires*, *Journal of Materials Chemistry* **12**, 1606 – 1611 (2002).
- 286 X. C. Wu, W. H. Song, W. D. Huang, M. H. Pu, B. Zhao, Y. P. Sun, J. J. Du, *Simultaneous Growth of α -Si₃N₄ and β -SiC nanorods*, *Materials Research Bulletin* **36**, 847 – 852 (2001).
- 287 W. Yang, L. Zhang, Z. Xie, J. Li, H. Miao, L. An, *Growth and optical properties of ultra-long single-crystalline α -Si₃N₄ nanobelts*, *Applied Physics A* **80**, 1419 – 1423 (2005).
- 288 W. Yang, Z. Xie, H. Miao, L. Zhang, L. An, *Simultaneous growth of Si₃N₄ nanobelts and nanodendrites by catalyst-assisted crystallization of amorphous SiCN*, *Journal of Crystal Growth* **276**, 1 – 6 (2005).
- 289 W. Yang, Z. Xie, J. Li, H. Miao, L. Zhang, L. An, *Growth of platelike and branched single-crystalline Si₃N₄ whiskers*, *Solid State Communications* **132**, 263 – 268 (2004).

- 290 F. Wang, G.-Q. Jin, X.-Y. Guo, *Sol-gel synthesis of Si₃N₄ nanowires and nanotubes*, Materials Letters **60**, 330 – 333 (2006).
- 291 L. C. Chen, K. H. Chen, S. L. Wei, P. D. Kichambare, J. J. Wu, T. R. Lu, C. T. Kuo, *Crystalline SiCN: a hard material rivals to cubic BN*, Thin Solid Films **355-356**, 112 – 116 (1999).
- 292 C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, *The affinity of Si-N and Si-C bonding in amorphous silicon carbon nitride (a-SiCN) thin film*, Diamond and Related Materials **14**, 1126 – 1130 (2005).
- 293 L. C. Chen, C. K. Chen, S. L. Wei, D. M. Bhusari, K. H. Chen, Y. F. Chen, Y. C. Jong, Y. S. Huang, *Crystalline silicon carbon nitride: A wide band gap semiconductor*, Applied Physics Letters **72**, 2463 – 2465 (1998).
- 294 C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen, W. F. Su, *Optical properties and photoconductivity of amorphous silicon carbon nitride thin film and its application for UV detection*, Diamond and Related Materials **14**, 1010 – 1013 (2005).
- 295 C. H. Hsieh, Y. S. Huang, P. F. Kuo, Y. F. Chen, L. C. Chen, J.-J. Wu, K. H. Chen, K. K. Tiong, *Piezoreflectance study of silicon carbon nitride nanorods*, Applied Physics Letters **76**, 2044 – 2046 (2000).
- 296 F. G. Tarntair, C. Y. Wen, L. C. Chen, J.-J. Wu, K. H. Chen, P. F. Kuo, S. W. Chang, Y. F. Chen, W. K. Hong, H. C. Cheng, *Field emission from quasi-aligned SiCN nanorods*, Applied Physics Letters **76**, 2630 – 2632 (2000).
- 297 L. C. Chen, S. W. Chang, C. S. Chang, C. Y. Wen, J.-J. Wu, Y. F. Chen, Y. S. Huang, K. H. Chen, *Catalyst-free and controllable growth of SiC_xN_y nanorods*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **62**, 1567 – 1576 (2001).
- 298 L. Liao, Z. Xu, K. H. Liu, W. L. Wang, S. Liu, X. D. Bai, E. G. Wang, J. C. Li, C. Liu, *Large-scale aligned silicon carbonitride nanotube arrays: Synthesis, characterization, and field emission property*, Journal of Applied Physics **101**, 114306/1-4 (2007).
- 299 H. L. Chang, C. M. Hsu, C. T. Kuo, *Forming silicon carbon nitride crystals and silicon carbon nitride nanotubes by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Applied Physics Letters **80**, 4638 – 4640 (2002).
- 300 K. Cai, L. Huang, A. Zhang, J. Yin, H. Liu, *Synthesis, Characterization, and Electrical Properties of SiCN Nanowires*, Crystal Growth & Design **8**, 2144 – 2149 (2008).
- 301 M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, K. Kurashima, *Synthesis of nanotubes and nanowires of silicon oxide*, Journal of Materials Science Letters **18**, 1911 – 1913 (1999).
- 302 S. Singh, S. B. Krupanidhi, *Synthesis and structural characterization of the antiferroelectric lead zirconate nanotubes by pulsed laser deposition*, Applied Physics A87, 27 – 30 (2007).
- 303 Z. Yang, Y. Huang, B. Dong, H.-L. Li, S.-Q. Shi, *Densely packed single-crystal Bi₂Fe₄O₉ nanowires fabricated from a template-induced sol-gel route*, Journal of Solid State Chemistry **179**, 3324 – 3329 (2006).
- 304 S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, Y. Wu, T. P. Chou, C. Nguyen, G. Cao, *Electrophoretic Growth of Lead Zirconate Titanate Nanorods*, Advanced Materials **13**, 1269 – 1272 (2001).
- 305 M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *Silicon dioxide nanotubes prepared by anodic alumina as templates*, Journal of Materials Research **15**, 387 – 392 (2000).
- 306 K. Jin, B. Yao, N. Wang, *Structural characterization of mesoporous silica nanowire arrays grown in porous alumina templates*, Chemical Physics Letters **409**, 172 – 176 (2005).
- 307 W. Zhu, Y. Han, L. An, *Synthesis of ordered mesostructured silica nanotubal arrays*, Microporous and Mesoporous Materials **84**, 69 – 74 (2005).
- 308 Z. Yang, Y. Huang, B. Dong, H.-L. Li, S.-Q. Shi, *Sol-gel template synthesis and characterization of LaCoO₃ nanowires*, Applied Physics A84, 117 – 122 (2006).
- 309 A. Yamaguchi, F. Uejo, T. Yoda, T. Uchida, Y. Tanamura, T. Yamashita, N. Teramae, *Self-assembly of a silica-surfactant nanocomposite in a porous alumina membrane*, Nature Materials **3**, 337 – 341 (2004).

- 310 B. Yao, D. Fleming, M. A. Morris, S. E. Lawrence, *Structural Control of Mesoporous Silica Nanowire Arrays in Porous Alumina Membranes*, *Chemistry of Materials* **16**, 4851 – 4855 (2004).
- 311 Q. Lu, F. Gao, S. Komarneni, T. E. Mallouk, *Ordered SBA-15 Nanorod Arrays Inside a Porous Alumina Membrane*, *Journal of the American Chemical Society* **126**, 8650 – 8651 (2004).
- 312 M. C. Hsu, I. C. Leu, Y. M. Sun, M. H. Hon, *Template synthesis and characterization of PbTiO₃ nanowire arrays from aqueous solution*, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1421 – 1425 (2006).
- 313 K.-S. Chang, Y.-H. Park, S.-D. Bu, B. A. Hernandez, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Second harmonic generation of template synthesized PbTiO₃ nanostructures*, *Optical Materials* **30**, 132 – 134 (2007).
- 314 X. Y. Zhang, X. Zhao, C. W. Lai, J. Wang, X. G. Tang, J. Y. Dai, *Synthesis and piezoresponse of highly ordered Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ nanowire arrays*, *Applied Physics Letters* **85**, 4190 – 4192 (2004).
- 315 J. Kim, Y. C. Choi, K.-S. Chang, S. D. Bu, *Lead Zirconate Titanate Nanowire Growth Via Spin Coating in Conjunction with Sol-Gel Process*, *Ferroelectrics* **356**, 230 – 235 (2007).
- 316 A. Nourmohammadi, M. A. Bahrevar, S. Schulze, M. Hietschold, *Electrodeposition of lead zirconate titanate nanotubes*, *Journal of Materials Science* **43**, 4753 – 4759 (2008).
- 317 G. Zhang, X. Lu, T. Zhang, J. Qu, W. Wang, X. Li, S. Yu, *Microstructure and superconductivity of highly ordered YBa₂Cu₃O_{7-δ} nanowire arrays*, *Nanotechnology* **17**, 4252 – 4256 (2006).
- 318 Y.-K. Zhou, J. Huang, H.-L. Li, *Synthesis of highly ordered LiMnO₂ nanowire arrays (by AAO template) and their structural properties*, *Applied Physics A76*, 53 – 57 (2003).
- 319 Y. Zhou, C. Shen, H. Li, *Synthesis of high-ordered LiCoO₂ nanowire arrays by AAO template*, *Solid State Ionics* **146**, 81 – 86 (2002).
- 320 Y. Zhou, J. Huang, C. Shen, H. Li, *Synthesis of highly ordered LiNiO₂ nanowire arrays in AAO templates and their structural properties*, *Materials Science & Engineering A335*, 260 – 267 (2002).
- 321 A. Güntherschulze, H. Betz, *Elektrolytkondensatoren*, M. Krayn Verlag, Berlin (1937).
- 322 M. M.Lohrengel, *Thin anodic oxide layers on aluminum and other valve metals: high field regime*, *Materials Science & Engineering R11*, 243 – 294 (1993).
- 323 C. Pollak, *Anodised Electrical Condensers und Current Directing Devices*, Britisches Patent Nr. 933 (1898).
- 324 G. B. Bengough, J. M. Stuart, *The Article as The Anode in A Bath of Aqueous Solution of 3% Chromic Acid*, Britisches Patent Nr. 223994 (1923).
- 325 F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum*, *Journal of the Electrochemical Society* **100**, 411 – 419 (1953).
- 326 W. Lee, K. Nielsch, U. Goesele, *Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) in malonic acid anodization*, *Nanotechnology* **18**, 475713/1-8 (2007).
- 327 F. Li, L. Zhang, P. M. Metzger, *On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide*, *Chemistry of Materials* **10**, 2470 – 2480 (1998).
- 328 O. Jessensky, F. Müller, U. Goesele, *Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina*, *Journal of the Electrochemical Society* **145**, 3735 – 3740 (1998).
- 329 O. Jessensky, F. Müller, U. Goesele, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, *Applied Physics Letters* **72**, 1173 – 1175 (1998).

- 330 W. Lee, R. Ji, C. A. Ross, U. Goesele, K. Nielsch, *Wafer-Scale Ni Imprint Stamps for Porous Alumina Membranes Based on Interference Lithography*, *Small* **2**, 978 – 982 (2006).
- 331 M. Jaafar, D. Navas, M. Hernandez-Velez, J. L. Baldonado, M. Vazquez, A. Asenjo, *Nanoporous alumina membrane prepared by nanoindentation and anodic oxidation*, *Surface Science* **603**, 3155 – 3159 (2009).
- 332 J. Choi, R. B. Wehrspohn, U. Goesele, *Moiré Pattern Formation on Porous Alumina Arrays Using Nanoimprint Lithography*, *Advanced Materials* **15**, 1531 – 1534 (2003).
- 333 T. S. Kustandi, W. W. Loh, H. Gao, H. Y. Low, *Wafer-Scale Near-Perfect Ordered Porous Alumina on Substrates by Step and Flash Imprint Lithography*, *ACS Nano* **4**, 2561 – 2568 (2010).
- 334 R. Ozao M. Ochiai, N. Ichimura, H. Takahashi, T. Inada, *DSC study of alumina materials – applicability of transient DSC (Tr-DSC) to anodic alumina (AA) and thermoanalytical study of AA*, *Thermochimica Acta* **352-353**, 91 – 97 (2000).
- 335 J. J. Schneider, J. Engstler, K. P. Budna, C. Teichert, S. Franzka, *Freestanding, Highly Flexible, Large Area, Nanoporous Alumina Membranes with Complete Through-Hole Pore Morphology*, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2352 – 2359 (2005).
- 336 J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun, X. H. Xia, *A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane*, *Chemistry of Materials* **16**, 1841 – 1844 (2004).
- 337 K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Goesele, *Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule*, *Nano Letters* **2**, 677 – 680 (2002).
- 338 S. M. Liu, W. D. Zhang, Z. L. Liu, L. H. Liu, *Chemical fabrication of Al₂O₃ nano-trilobes*, *Applied Catalysis A* **287**, 108 – 115 (2005).
- 339 A. Bai, C.-C. Hu, Y.-F. Yang, C.-C. Lin, *Pore diameter control of anodic aluminum oxide with ordered array of nanopores*, *Electrochimica Acta* **53**, 2258 – 2264 (2008).
- 340 G. E. Thompson, G. C. Wood, *Porous anodic film formation on aluminum*, *Nature* **290**, 230 – 232 (1981).
- 341 P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mukhurov, A. M. Rzhevskii, R. Paterson, *New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes*, *Journal of Membrane Science* **98**, 131 – 142 (1995).
- 342 P. P. Mardilovich, A. N. Govyadinov, N. I. Mazurenko, R. Paterson, *New and modified anodic alumina membranes. Part II. Comparison of solubility of amorphous (normal) and polycrystalline anodic alumina membranes*, *Journal of Membrane Science* **98**, 143 – 155 (1995).
- 343 R. Ozao, M. Ochiai, H. Yoshida, Y. Ichimura, T. Inada, *Preparation of γ -Alumina Membranes from Sulphuric Electrolyte Anodic Alumina and Its Transition to α -Alumina*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **64**, 923 – 932 (2001).
- 344 R. Ozao, H. Yoshida, T. Inada, *Morphological and Structural Change of Nano-Pored Alumina Membrane Above 1200 K*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **69**, 925 – 931 (2002).
- 345 A. Boumaza, L. Favaro, J. Ledion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, R. Tetot, *Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study*, *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 1171 – 1176 (2009).
- 346 Z. Li, K. Huang, *The effect of high-temperature annealing on optical properties of porous anodic alumina formed in oxalic acid*, *Luminescence* **22**, 355 – 361 (2007).
- 347 H. J. T. Ellingham, *Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes*, *Journal of the Society of Chemical Industry* **63**, 125 – 133 (1944).

- 348 A. Popp, V. Siozios, J. J. Schneider, *Highly Aligned Carbon Nanotubes Sandwiched Between Facially Arranged Ceramic Alumina Layers*, Journal of the American Ceramic Society **93**, 638 – 641 (2010).
- 349 S. Frey, M. Kemell, J. Carstensen, S. Langa, H. Foell, *Fast pore etching*, Physica Status Solidi **A202**, 1369 – 1373 (2005).
- 350 V. Cimalla, J. Pezoldt, O. Ambacher, *Group III nitride and SiC based MEMS and NEMS: materials properties, technology and applications*, Journal of Physics **D40**, 6386 – 6434 (2007).
- 351 K. Chen, H. Jin, H. Zhou, J. M. F. Ferreira, *Combustion synthesis of AlN-SiC solid solution particles*, Journal of the European Ceramic Society **20**, 2601 – 2606 (2000).
- 352 H. Xue, Z. A. Munir, *Synthesis of AlN-SiC Composites and Solid Solutions by Field-Activated Self-Propagating Combustion*, Journal of the European Ceramic Society **17**, 1787 – 1792 (1997).
- 353 G. Magnani, L. Beaulardi, *Long term oxidation behaviour of liquid phase pressureless sintered SiC-AlN ceramics obtained without powder bed*, Journal of the European Ceramic Society **26**, 3407 – 3413 (2006).
- 354 A. Zangvil, R. Ruh, *Phase Relationships in the Silicon Carbide-Aluminum Nitride System*, Journal of the American Ceramic Society **71**, 884 – 890 (1988).
- 355 L.-C. Chen C.-K. Wang J.-B. Huang L.-S. Hong, *A nanoporous AlN layer patterned by anodic aluminum oxide and its application as a buffer layer in a GaN-based light-emitting diode*, Nanotechnology **20**, 085303/1 – 4 (2009).
- 356 T. Suehiro, J. Tatami, T. Meguro, S. Matsuo, K. Komeya, *Morphology-retaining synthesis of AlN particles by gas reduction-nitridation*, Materials Letters **57**, 910 – 913 (2002).
- 357 T. Suehiro, N. Hirosaki, K. Komeya, *Synthesis and sintering properties of aluminum nitride nanopowder prepared by the gas-reduction-nitridation method*, Nanotechnology **14**, 487 – 491 (2003).
- 358 Y. Zhang, J. Liu, R. He, Q. Zhang, X. Zhang, J. Zhu, *Synthesis of Aluminum Nitride Nanowires from Carbon Nanotubes*, Chemistry of Materials **13**, 3899 – 3905 (2001).
- 359 A. Tsuge, H. Inoue, M. Kasori, K. Shinozaki, *Raw material effect on aluminum nitride powder synthesis from aluminum oxide carbothermal reduction*, Journal of Materials Science **25**, 2359 – 2361 (1990).
- 360 T. Yamakawa, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, *Synthesis of AlN powder from Al(OH)₃ by reduction-nitridation in a mixture of NH₃-C₃H₈ gas*, Journal of the European Ceramic Society **26**, 2413 – 2418 (2006).
- 361 L. C. Pathak, A. K. Ray, S. Das, C. S. Sivaramakrishnan, P. Ramachandrarao, *Carbothermal Synthesis of Nanocrystalline Aluminum Nitride Powders*, Journal of the American Ceramic Society **82**, 257 – 260 (1999).
- 362 R. Fu, H. Zhou, L. Chen, Y. Wu, *Morphologies and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers synthesized by carbothermal reduction*, Materials Science & Engineering **A266**, 44 – 51 (1999).
- 363 J. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, R. He, J. Zhu, *Novel synthesis of AlN nanowires with controlled diameters*, Journal of Materials Research **16**, 3133 – 3138 (2001).
- 364 S. Colque, P. Grange, *Proposal for a new mechanism for the transformation of alumina into aluminum nitride*, Journal of Materials Science Letters **13**, 621 – 622 (1994).
- 365 T. Suehiro, J. Tatami, T. Meguro, S. Matsuo, K. Komeya, *Synthesis of spherical AlN particles by gas-reduction-nitridation method*, Journal of the European Ceramic Society **22**, 521 – 526 (2002).
- 366 Q. Zhang, L. Gao, *Synthesis of Nanocrystalline Aluminum Nitride by Nitridation of δ -Al₂O₃ Nanoparticles in Flowing Ammonia*, Journal of the American Ceramic Society **89**, 415 – 421 (2006).
- 367 J. Li, M. Nakamura, T. Shirai, K. Matsumaru, C. Ishizaki, K. Ishizaki, *Mechanism and Kinetics of Aluminum Nitride Powder Degradation in Moist Air*, Journal of the American Ceramic Society **89**, 937 – 943 (2006).

- 368 M. E. Galvez, M. Halmann, A. Steinfeld, *Ammonia Production via a Two-Step Al_2O_3/AlN Thermochemical Cycle. 1. Thermodynamic, Environmental, and Economic Analyses*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**, 2042 – 2046 (2007).
- 369 S. Fukumoto, T. Hookabe, H. Tsubakino, *Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions*, *Journal of Materials Science* **35**, 2743 – 2748 (2000).
- 370 C.-D. Young, J.-G. Duh, *Corrosion of aluminum nitride substrates in acid, alkaline conditions and water*, *Journal of Materials Science* **30**, 185 – 195 (1995).
- 371 M. Lei, H. Yang, Y. F. Guo, B. Song, P. G. Li, W. H. Tang, *Synthesis and optical property of high purity AlN nanowires*, *Materials Science & Engineering B* **143**, 85 – 89 (2007).
- 372 Q. Zhao, S. Feng, Y. Zhu, X. Xu, X. Zhang, X. Song, J. Xu, L. Chen, D. Yu, *Annealing effects on the field emission properties of AlN nanorods*, *Nanotechnology* **17**, S351 – S354 (2006).
- 373 H. Nakano, K. Watari, H. Hayashi, K. Urabe, *Microstructural Characterization of High-Thermal-Conductivity Aluminum Nitride Ceramic*, *Journal of the American Ceramic Society* **85**, 3093 – 3095 (2002).
- 374 K. Tonisch, V. Cimalla, C. Foerster, H. Romanus, O. Ambacher, D. Dontsov, *Piezoelectric properties of polycrystalline AlN thin films for MEMS application*, *Sensors and Actuators A* **132**, 658 – 663 (2006).
- 375 B. Tieke, *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2005).
- 376 W. H. Carothers, *Polymers and Polyfunctionality*, *Transactions of the Faraday Society* **32**, 39 – 53 (1936).
- 377 S. H. Pinner, *Functionality of Non-Equivalent Mixtures*, *Journal of Polymer Science* **21**, 153 – 157 (1956).
- 378 W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. Van Natta, *Polymerization and Ring Formation. X. Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters*, *Journal of the American Chemical Society* **54**, 761 – 772 (1932).
- 379 J. E. Drake, R. T. Hemmings, E. Henderson, *Characterisation of Bis-methylgermanium and Bis-methylsilicon Carbodiimides and their Reactivity with Protic Reagents*, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **4**, 366 – 371 (1976).
- 380 K. Taga, T. Yoshida, H. Okabayashi, K. Ohno, H. Matsuura, *Vibrational Spectra and Conformational Analysis of Dichloromethylvinylsilane*, *Journal of Molecular Structure* **192**, 63 – 71 (1989).
- 381 M. Scarlete, S. Brienne, I. S. Butler, J. F. Harrod, *Infrared Spectroscopic Study of Thin Films of Poly(methylsilane), Its Oxidation, and Its Transformation into Poly(carbosilane) on the Surfaces of Silicon Single-Crystal Wafers*, *Chemistry of Materials* **6**, 977 – 982 (1994).
- 382 M. Alcolea Palafox, J. E. Boggs, *Theoretical prediction of the vibrational spectrum, geometry, and scaled quantum mechanical (SQM) force field of phenylsilane, $C_6H_5SiH_3$* , *Journal of Molecular Structure* **103**, 23 – 35 (1993).
- 383 Y.-S. Li, K. Le, *Vibrational spectroscopic studies in the hydrolysis and condensation of chlorotrimethylsilane*, *Spectrochimica Acta* **A60**, 927 – 931 (2004).
- 384 G. Rajca, J. Weidlein, *Reactions of tantalum pentachloride, molybdenum pentachloride, and tungsten hexachloride with bis(trimethylsilyl)carbodiimide*, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **538**, 36 – 44 (1986).
- 385 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 5. Auflage, (1995).
- 386 T. A. Blinka, B. J. Helmer, R. West, *Polarization transfer NMR spectroscopy for silicon-29: the INEPT and DEPT techniques*, *Advances in Organometallic Chemistry* **23**, 193 – 218 (1984).
- 387 H. Marsmann, *^{29}Si -NMR Spectroscopic Results*, *NMR*, Springer, Grundlagen und Fortschritte, (1981).
- 388 R. Brückner, *Reaktionsmechanismen: Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*, Spektrum, Akademischer Verlag, 2. Auflage, (2003).

- 389 R. Riedel, E. Kroke, A. Greiner, A. O. Gabriel, L. Ruwisch, J. Nicolich, P. Kroll, *Inorganic Solid-State Chemistry with Main Group Element Carbodiimides*, *Chemistry of Materials* **10**, 2964 – 2979 (1998).
- 390 HTT 1800 Product Bulletin, *HTT 1800 Heat Curable, High Temperature Coating Resin*, <http://www.kioncorp.com/datasheets>.
- 391 Starfire Process Guide, *Storage and Handling Instruction SMP-10, SMP-25, SMP-75*, <http://www.starfiresystems.com>.
- 392 H. Fleischer, D. C. McKean, *Ab Initio Studies of Disilazanes: Structures and Vibrational Properties of Hexachloro-, Hexamethyl-, and Tetrachlorodisilazane*, *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 727 – 738 (1999).
- 393 Y.-S. Li, N. E. Vecchio, Y. Wang, C. McNutt, *Vibrational spectra of metals treated with allyltrimethoxysilane sol-gel and self-assembled monolayer of allyltrichlorosilane*, *Spectrochimica Acta A* **67**, 598 – 603 (2007).
- 394 L. Zhang, W. Yang, H. Jin, Z. Zheng, Z. Xie, H. Miao, L. An, *Ultraviolet photoluminescence from 3C-SiC nanorods*, *Applied Physics Letters* **89**, 143101/1 – 3 (2006).
- 395 W. Cheng, M. Steinhart, U. Goesele, R. B. Wehrspohn, *Tree-like alumina nanopores generated in a non-steady-state anodization*, *Journal of Materials Chemistry* **17**, 3493 – 3495 (2007).
- 396 R. Feige, *Sintereigenschaften von Aluminiumoxid in Abhängigkeit von seiner thermischen und mechanischen Vorbehandlung*, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* **48**, 390 – 393 (1971).
- 397 R. Fratzscher, W. Storm, *Der Einfluss der mechanischen und thermischen Vorbehandlung von Tonerde auf das Dichtbrandverhalten*, *Silikatechnik* **27**, 165 – 166 (1976).
- 398 S.-M. Koo, D.-P. Kim, K.-T. Kim, C.-I. Kim, *The etching properties of Al₂O₃ thin films in N₂/Cl₂/BCl₃ and Ar/Cl₂/BCl₃ gas chemistry*, *Materials Science & Engineering B* **118**, 201 – 204 (2005).
- 399 K. R. Williams, R. S. Muller, *Etch rates for micromachining processing*, *Journal of Microelectromechanical Systems* **5**, 256 – 269 (1996).
- 400 K. R. Williams, K. Gupta, M. Wasilik, *Etch rates for micromachining processing-part II*, *Journal of Microelectromechanical Systems* **12**, 761 – 778 (2003).
- 401 E. Makino, T. Shibata, Y. Yamada, *Micromachining of fine ceramics by photolithography*, *Sensors and Actuators A* **75**, 278 – 288 (1999).
- 402 J. Kriegesmann, *Handbuch der Technischen Keramischen Werkstoffe*, 56. Ergänzungslieferung, ISSN 09372830 (2000).
- 403 T. Sawitowski, *Neue Nanokompositee, Goldcluster, Goldkolloide und Silicium in Aluminiumoxidmembranen-Struktur und Eigenschaften*, Universität-GH Essen, Dissertation (1999).
- 404 VWR-International, Hauptkatalog 2011 - 2013, https://at.vwr.com/app/catalog/Product?article_number=514-0521.
- 405 Whatman®, Katalog 2012, <http://www.whatman.com/CycloporePolycarbonateandPolyesterMembranes.aspx>.
- 406 R. Fu, H. Zhou, L. Chen, Y. Wu, *Synthesis of aluminum nitride fibers from aluminum silicate fibers by carbo thermal reduction method*, *Journal of Materials Science* **34**, 3605 – 3608 (1999).
- 407 H.-K. Chen, C.-I. Lin, C. Lee, *Kinetics of the Reduction of Carbon/ Alumina Powder Mixture in a Flowing Nitrogen Stream*, *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 1753 – 1756 (1994).
- 408 H. K. Chen, C. I. Lin, *Mechanism of the reduction of carbon/alumina powder mixture in a flowing nitrogen stream*, *Journal of Materials Science* **29**, 1352 – 1357 (1994).
- 409 R. G. O'Donnell, M. B. Trigg, *The Mechanism of Konversion of Al₂O₃ to AlN via Carbothermal Synthesis*, *Micron* **25**, 575 – 579 (1994).

-
- 410 L. Yawel, L. Nan, Y. Runzhang, *Effect of raw materials on carbothermal reduction synthesis of γ -aluminum oxynitride spinel powder*, Journal of Materials Science **34**, 2547 – 2552 (1999).
- 411 <http://www.mawi.tu-darmstadt.de/df/dispersefeststoffe/serviceleistungen/apparativeausstattung/cnobestimmung/noundcanalysator.de.jsp>.
- 412 R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 1. Auflage, (1993).
- 413 J. Zheng, X. Song, Y. Zhang, Y. Li, X. Li, Y. Pu, *Nanosized aluminum nitride hollow spheres formed through a self-templating solid-gas interface reaction*, Journal of Solid State Chemistry **180**, 276 – 283 (2007).
- 414 K. Nakahigashi, H. Ishibashi, S. Minamigawa, *Electron density distribution in AlN from powder X-ray diffraction data by the maximum-entropy method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **54**, 445 – 452 (1993).
- 415 V. Y. Davydov, Y. E. Kitaev, I. N. Goncharuk, A. N. Smirnov, J. Graul, O. Semchinova, D. Uffmann, M. B. Smirnov, A. P. Mirgorodsky, R. A. Evarestov, *Phonon dispersion and Raman scattering in hexagonal GaN and AlN*, Physical Review **B58**, 12899 – 12907 (1998).
- 416 Y. G. Cao, X. L. Chen, Y. C. Lan, J. Y. Li, Y. P. Xu, T. Xu, Q. L. Liu, J. K. Liang, *Blue emission and Raman scattering spectrum from AlN nanocrystalline powders*, Journal of Crystal Growth **213**, 198 – 202 (2000).
- 417 M. Kuball, J. Gleize, S. Tanaka, Y. Aoyagi, *Resonant Raman scattering on self-assembled GaN quantum dots*, Applied Physics Letters **78**, 987 – 989 (2001).
- 418 C. Xu, L. Xue, C. Yin, G. Wang, *Formation and photoluminescence properties of AlN nanowires*, Physica Status Solidi **A198**, 329 – 335 (2003).
- 419 P. Wie, Y. Qing, C. Juan, *Mechanism of carbothermal synthesis of aluminium nitride*, Thermochemica Acta **325**, 89 – 93 (1999).
- 420 P. Lefort, M. Billy, *Mechanism of AlN Formation through the Carbothermal Reduction of Al_2O_3 in a Flowing N_2 Atmosphere*, Journal of the American Ceramic Society **76**, 2295 – 2299 (1993).
- 421 T. K. Sherwood, E. R. Gilliland, S. W. Ing, *Hydrogen Cyanide Synthesis from its Elements and from Ammonia and Carbon*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry **52**, 601 – 604 (1960).
- 422 R. Rodiger, *Preparation of Hydrocyanic Acid by Use of a Newly Designed Electric Oven for Endothermic Gas Reactions*, Chemische Technik **10**, 135 – 137 (1958).
- 423 Y. Wang, S. Shimada, Y. Yamamoto, N. Miyaura, *Preparation of b-BN nano-tubes, -bamboos, and -fibers from borazine oligomer with alumina porous template*, Materials Research Bulletin **43**, 251 – 256 (2008).
- 424 W.-R. Chang, Y.-K. Fang, S.-F. Ting, S.-F. Chen, C.-Y. Lin, S.-B. Hwang, C.-N. Chang, *The Contact Characteristics of SiCN Films For Opto-Electrical Devices Applications*, Journal of Electronic Materials **33**, 181 – 184 (2004).
- 425 C.-O. Jang, T.-H. Kim, S.-Y. Lee, D.-J. Kim, S.-K. Lee, *Low-resistance ohmic contacts to SiC nanowires and their applications to field-effect transistors*, Nanotechnology **19**, 345203/1 – 5 (2008).
- 426 A. Virshup, L. M. Porter, D. Lukco, K. Buchholt, L. Hultman, A. L. Spetz, *Investigation of Thermal Stability and Degradation Mechanisms in Ni-Based Ohmic Contacts to n-Type SiC for High-Temperature Gas Sensors*, Journal of Electronic Materials **38**, 569 – 573 (2009).
- 427 B. P. Downey, J. R. Flemish, B. Z. Liu, T. E. Clark, S. E. Mohny, *Current-Induced Degradation of Nickel Ohmic Contacts to SiC*, Journal of Electronic Materials **38**, 563 – 568 (2009).
- 428 F. C. K. Au, K. W. Wong, Y. H. Tang, Y. H. Zhang, I. Bello, S. T. Lee, *Electron field emission from silicon nanowires*, Applied Physics Letters **75**, 1700 – 1702 (1999).

-
- 429 P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Soraru, *Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics*, Journal of the American Ceramic Society **93**, 1805 – 1837 (2010).
- 430 J. J. Niu, J. N. Wang, *A Novel Self-Cleaning Coating with Silicon Carbide Nanowires*, Journal of Physical Chemistry **B113**, 2909 – 2912 (2009).
- 431 D. Kim, J. Kim, H.-C. Park, K.-H. Lee, W. Hwang, *A superhydrophobic dual-scale engineered lotus leaf*, Journal of Micromechanics and Microengineering **18**, 015019/1 – 5 (2008).
- 432 W. Zhao, H. Y. Low, P. S. Suresh, *Cross-Linked and Chemically Functionalized Polymer Supports by Reactive Reversal Nanoimprint Lithography*, Langmuir **22**, 5520 – 5524 (2006).
- 433 B. Yan, G. Zhou, W. Duan, J. Wu, B.-L. Gu, *Uniaxial-stress effects on electronic properties of silicon carbide nanowires*, Applied Physics Letters **89**, 023104/1 – 3 (2006).
- 434 R. Y. Rich, S. Stelmakh, J. Patyk, M. Wieligor, T. W. Zerda, Q. Guo, *Bulk modulus of silicon carbide nanowires and nanosize grains*, Journal of Materials Science **44**, 3010 – 3013 (2009).
- 435 S. Perisanu, V. Gouttenoire, P. Vincent, A. Ayari, M. Choueib, M. Bechelany, D. Cornu, S. T. Purcell, *Mechanical properties of SiC nanowires determined by scanning electron and field emission microscopies*, Physical Review **B77**, 165434/1 – 12 (2008).
- 436 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities*, Journal of Organic Chemistry **62**, 7512 – 7515 (1997).
- 437 J. Lipowitz, H. A. Freeman, R. T. Chen, E. R. Prack, *Composition and structure of ceramic fibers prepared from polymer precursors*, Advanced Ceramic Materials **2**, 121 – 128 (1987).
- 438 Y.-L. Li, R. Riedel, J. Steiger, H. Von Seggern, *Novel transparent polysilazane glass: synthesis and properties*, Advanced Engineering Materials **2**, 290 – 293 (2000).
- 439 ABCR, *Silicon Compounds: Silanes & Silicons*, Gelest Catalog 3000-A, (2004).
- 440 K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, zweite Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995).

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel am Fachgebiet Disperse Feststoffe des Fachbereichs Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt in der Zeit von Dezember 2005 bis Juni 2009 durchgeführt.

Inhalte dieser Arbeit sind veröffentlicht:

A. Popp, V. Siozios, J. J. Schneider, *Highly Aligned Carbon Nanotubes Sandwiched Between Facially Arranged Ceramic Alumina Layers*, Journal of the American Ceramic Society **93**, 638 – 641 (2010).

M. Pashchanka, J. Engstler, J. J. Schneider, V. Siozios, C. Fasel, R. Hauser, I. Kinski, R. Riedel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, S. Flege, W. Ensinger, *Polymer-Derived SiOC Nanotubes and Nanorods via a Template Approach*, European Journal of Inorganic Chemistry **23**, 3496 – 3506 (2009).

V. Siozios, M. Pashchanka, J. J. Schneider, R. Riedel, *SiC and SiCN Materials in Oxidic Nanoreactors: Synthesis and Functional Materials Properties of 2-D Arranged SiC and SiCN Materials in Oxidic Nanoreactors*, Öffentlicher Bericht, DFG SCHN 375/15-1 & Ri 510/26-2 (2009).



Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel danke ich recht herzlich für die Aufnahme in seinen interdisziplinären Arbeitskreis und für die Überlassung dieser interessanten und durchaus spannenden wissenschaftlichen Herausforderung. Die uneingeschränkten Freiheitsgrade, die ich während der Promotionszeit genießen durfte und Ihr Lächeln als Zeichen der Zufriedenheit und der Zuversicht kamen meiner selbständigen Arbeitsweise sehr entgegen und wirkten motivierend. Lieber Herr Riedel, ich werde in Zukunft auf diese Zeit sehr gerne zurückblicken und freue mich sehr Ihre Frage „...und warum machen Sie das?“ jetzt beantworten zu können.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ensinger danke ich recht herzlich für die Übernahme des Korreferats. Ihre Vorlesung „Chemische Analytik II“ war eine wertvolle Abwechslung im meinen Laboralltag und sehr Hilfreich bei der Suche nach geeigneten Analysemethoden.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel danke ich für die spontane Bereitschaft als externer Prüfer zur Verfügung zu stehen.

Meinem Diplomvater Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus danke ich für das langjährige Interesse an der Thematik meiner Dissertation. Die Grundbausteine für die Anfertigung dieser Dissertation wurden bereits durch Deine Betreuung während meiner Studienzeit gelegt. Allgemeine Vorgehensweisen und Ratschläge bei Problembehandlungen haben sich als hilfreich und weise erwiesen. Besonders die Feiern und die regelmäßigen Treffen auf dem „Biergarten Lichtwiese“ mit Gesprächen, Fußball-Public viewing und Bier während meiner Promotionszeit werden in Erinnerung bleiben.

Ein besonderer Dank gebührt den Mitarbeitern anderer Arbeitskreise, die Ihre Expertisen, Kenntnisse und analytische Instrumente bei der Untersuchung meiner Nanomaterialien einsetzten. An dieser Stelle sind Dr. Stefan Lauterbach (TEM-EELS/EDS), Dr. Stefan Flege (SIMS & ESMA) und Dr.-Ing. David Enslin (XPS) zu nennen. Erst die Ergebnisse dieser Untersuchungen und die damit verbundenen Diskussionen lenkten die Aufgabenstellung dieser Arbeit in die richtige Richtung.

Für die lithographische Prozessierung, die Charakterisierung des elektrischen Verhaltens der Nanostrukturen und die zahlreichen Diskussionen möchte ich Dr. Oktay Yilmazoglu besonders danken.

Die Durchführung von Messungen an hochempfindlichen Messinstrumenten habe ich gerne meinen Kollegen mit den entsprechenden Expertisen überlassen. Hierfür bedanke ich mich für die uneingeschränkte Unterstützung bei Dipl.-Ing. Claudia Fasel (STA-MS/FTIR, Heißgasextraktion und Verbrennungsanalyse), Dr.-Ing. Thorsten Enz (BET und Rietfeld-Analyse), Dr. Lars Giebeler (RAMAN) und Dr. Alexandra Inayat (Hg-Porosimetrie).

Für die Einarbeitung in der Rasterelektronenmikroskopie und der Röntgenbeugung danke ich Dr.-Ing. Jörg Zimmermann und Dipl.-Ing. Jean-Christophe Jaud. Die mechanische Werkstatt des Fachbereichs und der

Glasbläserei Heinz in Bensheim danke ich für spezielle Anfertigungen, erst durch diese konnten wichtige Experimente durchgeführt werden.

Den Verlagen Shaker, Springer, John Wiley and Sons, Royal Society of Chemistry, Cambridge University Press, Elsevier, IOP Publishing, AIP Publishing LLC, American Chemical Society und The Ceramic Society of Japan danke ich für Ihre Zustimmung und Freigabe zur Verwendung von Bildmaterial im Kapitel 2 der vorliegenden Niederschrift.

Die vorliegende Niederschrift würde ohne den Einfluss von sprachkundigen und thematikfremden Persönlichkeiten nicht in dieser Form existieren. Der mit Abstand größte Dank gilt an dieser Stelle und insgesamt Dr. rer. nat. Hans-Gerhard Bremes und M.A. Silke Witte-Bremes. Mit Fingerspitzengefühl wurde der Inhalt der Dissertation Satz für Satz sprachlich und auf Verständnis geprüft und korrigiert. Für die Durchsicht von Abschnitten danke ich Dipl.-Ing. Tobias Weyer und Dr.-Ing. Marcus Bonifer zusätzlich für die uneingeschränkte Unterstützung bei IT- Angelegenheit.

Hans-Gerhard Bremes, Claudia Fasel, Thorsten Enz, Alexander Popp, Andreas Hornik, Verena Liebau und Christoph Link danke ich besonders für die angenehmsten und lustigsten Kaffeepausen und Gespräche während der Promotionszeit. Selbst schlechte Witterung und harte Zeiten konnten im Anblick des Odenwaldes unsere gute Laune nicht verderben.

Meine Lieblingspraktikanten und Freunde Ioannis Sprenger, Aldin Radetinac, Jürgen Ziegler, Tobias Weyer, Alexandra Bobrich, Ulla Hauf und Ann-Kathrin Herold habe ich für die gemeinsamen Zigarettenpausen, Pizza- und Billardabenden sowie die zahlreichen Freizeitaktivitäten zu danken. Besonders der Kontakt und das wohlwollende Interesse für den Abschluss meiner Dissertation prägten unsere Freundschaft nach meiner Promotionszeit.

Prof. Dr. rer. nat. Martin Winter, Dr. Gerhard Hörpel, Dr. rer. nat. Hans-Gerhard Bremes, Dr. Tobias Placke und MSc. Leonie Deilmann danke ich für die gute und effiziente Zusammenarbeit im Rahmen des HeLion- und des HEA-Projektes am MEET-Batterieforschungszentrum/WWU. Die stetige und wohlgemeinte Erinnerung an meiner Hausaufgabe trug zur Fertigstellung meiner Dissertation bei.

Meine Bürokollegen am MEET-Batterieforschungszentrum/WWU und besonders Jessica Hüsker, Xin He und Mathias Reichert danke ich für die gute gemeinsame Zeit und die positive Arbeitsatmosphäre während meiner Verweilzeit in Münster und wünsche Ihnen viel Erfolg für ihre eigene Promotion und beruflichen Ziele.

Von unschätzbarem Wert für die Anfertigung dieser Dissertation ist die uneingeschränkte und unermüdliche Unterstützung meiner Eltern und meines Bruders. Sie wussten oft nicht, was ich genau machte, dennoch genoss ich Ihre Zustimmung und Vertrauen. Ohne Ihre Zuneigung und Hilfestellung während der Studien- und Promotionszeit wäre die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Σας ευχαριστώ θερμά για όλα!

Publikationen

T. Placke, V. Siozios, S. Rothermel, P. Meister, C. Colle, M. Winter, *Assessment of Surface Heterogeneity: A Route to Correlate and Quantify the 1st Cycle Irreversible Capacity Caused by SEI Formation to the Various Surfaces of Graphite Anodes for Lithium Ion Cells*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. doi: 10.1515/zpch-2015-0584 (2015).

A. Bhaskar, S. Krueger, V. Siozios, J. Li, S. Nowak, M. Winter, *Synthesis and Characterization of High-Energy, High-Power Spinel-Layered Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries*, *Advanced Energy Materials* **5**, 1401156 (2014).

P. Meister, V. Siozios, J. Reiter, S. Klamor, S. Rothermel, O. Fromm, H.-W. Meyer, M. Winter, T. Placke, *Dual-Ion Cells Based on the Electrochemical Intercalation of Asymmetric Fluorosulfonyl-(trifluoromethanesulfonyl)-imide Anions into Graphite*, *Electrochimica Acta* **130**, 625 – 633 (2014).

J. A. Krings, B. Vonhoren, P. Tegeder, V. Siozios, M. Peterlechner, B. J. Ravoo, *Light-Responsive Aggregation of beta-Cyclodextrin Covered Silica Nanoparticles*, *Journal of Materials Chemistry A2*, 9587 – 9593 (2014).

D. Buchholz, A. Moretti, R. Kloepsch, S. Nowak, V. Siozios, M. Winter, S. Passerini, *Toward Na-Ion Batteries-Synthesis and Characterization of a Novel High Capacity Na-Ion Intercalation Material*, *Chemistry of Materials* **25**, 142 – 148 (2013).

M. Gruener, V. Siozios, B. Hagenhoff, D. Breitenstein, C. A. Strassert, *Structural and Photosensitizing Features of Phthalocyanine-Zeolite Hybrid Nanomaterials*, *Photochemistry and Photobiology* **89**, 1406 – 1412 (2013).

T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, S. F. Lux, P. Bieker, C. Colle, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *Influence of Graphite Surface Modifications on the Ratio of Basal Plane to "Non-Basal Plane" Surface Area and on the Anode Performance in Lithium Ion Batteries*, *Journal of Power Sources* **200**, 83 – 91 (2012).

A. Popp, V. Siozios, J. J. Schneider, *Highly Aligned Carbon Nanotubes Sandwiched Between Facially Arranged Ceramic Alumina Layers*, *Journal of the American Ceramic Society* **93**, 638 – 641 (2010).

M. Pashchanka, J. Engstler, J. J. Schneider, V. Siozios, C. Fasel, R. Hauser, I. Kinski, R. Riedel, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, S. Flege, W. Ensinger, *Polymer-Derived SiOC Nanotubes and Nanorods via a Template Approach*, European Journal of Inorganic Chemistry **23**, 3496 – 3506 (2009).

Buchbeiträge – Öffentliche Berichte

V. Siozios, L. Deilmann, *Möglichkeiten der Thermischen Analyse bei der Entwicklung und Charakterisierung von modifizierten Anoden-Materialien für Lithium Ionen Batterien*; Produkteigenschaften gezielt verbessern mit Hilfe von thermischer Analyse, Wärmeleitfähigkeit und Rheologie, Würzburger Tage 14. Auflage, ISBN 978-3-940184-10-8 (2012).

V. Siozios, H.-G. Bremes, M. Winter, *HE-Lion - Hochenergie-Lithiumionen Batterien für die Zukunft: Design neuer Anoden für Lithiumionen Batterien basierend auf amorphem Kohlenstoff und davon abgeleiteten Kompositen und Synthese neuartiger Bindersysteme für diese sowie deren Einfluss auf die Zelldegradation*, Öffentlicher Bericht, Förderkennzeichen 03X4612O (2013).

V. Siozios, M. Pashchanka, J. J. Schneider, R. Riedel, *SiC and SiCN Materials in Oxidic Nanoreactors: Synthesis and Functional Materials Properties of 2-D Arranged SiC and SiCN Materials in Oxidic Nanoreactors*, Öffentlicher Bericht, DFG SCHN 375/15-1 & Ri 510/26-2 (2009).

Poster

V. Siozios, H.-G. Bremes, R. Moertel, H. Pannen, *Heat Capacity and Thermal Conductivity of Electrode Stacks Inside the Lithium-Ion Battery by Differential Scanning Calorimetry*, “Kraftwerk Batterie”, Aachen (2015).

V. Siozios, S. Neuenfeld, W. Kunze, *Sample Mass and Heating Rate Influence on the DSC Resolution of Hexatriacontane*, 40th GEFTA-Tagung, Berlin (2014).

V. Siozios, T. Placke, A. Heckmann, S. Passerini, M. Winter, *Surface Modification of Carbons by Elevated Temperature Gas Treatments for an Improved Solid Electrolyte Interphase Formation*, DECHEMA, 2nd International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe (2013).

V. Siozios, H.-G. Bremes, T. Placke, S. Passerini, M. Winter, *Improved Cycling Behaviour on Silicon/Carbon-Based Anode Materials by Chemical Surface Modification*, Fachtagung “Kraftwerk Batterie”, Aachen (2013).

Mit dem 1. **Posterpreis** prämiert:

H.-G. Bremes, V. Siozios, T. Placke, S. Passerini, M. Winter, *Chemical Surface Modification and Characterization of Carbons for an Optimized Artificial Solid Electrolyte Interface Formation*, Fachtagung "Kraftwerk Batterie", Aachen (2013).

S. Jeremias, S. Jeong, V. Siozios, G. Giffin, M. Winter, S. Passerini, *Ionic Liquids as Electrolyte for Mg/ Air Batteries*, Electrochemistry Conference, Portugal (2013).

S. Rothermel, T. Placke, V. Siozios, H.-W. Meyer, P. Bieker, S. F. Lux, S. Passerini, M. Winter, *Graphite Surface Modifications by Elevated Temperature Gas treatments*, Kraftwerk Batterie 2012, Münster (2012).

V. Siozios, T. Placke, H.-G. Bremes, S. Passerini, M. Winter, *Tailored Modification of Carbons with Oxidizing Agents for Optimized Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries*, GDCh-Tagung, Electrochemistry 2012, München (2012).

H.-G. Bremes, V. Siozios, T. Placke, S. Passerini, M. Winter, *Optimization and Aging Investigations on Silicon/Carbon-Based Anode Materials for High Energy Lithium-Ion Batteries*, GDCh-Tagung, Electrochemistry 2012, München (2012).

H.-W. Meyer, T. Placke, V. Siozios, P. Bieker, S. F. Lux, S. Passerini, M. Winter, C. Engelhardt, K.-E. Wirth, *Impact of Graphite Surface Modifications on Graphite Surface Properties*, Electrochemistry 2012 (GdCh), München (2012).

T. Placke, V. Siozios, S. F. Lux, P. Bieker, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *Modified Graphites for Improved Anode Performance in Lithium-Ion Batteries*, Bunsenkolloquium - Grenzflächen in Lithium(ionen)-Batterien, Goslar (2011).

C. Colle, E. Fellberg, V. Siozios, F. Schappacher, U. Rodehorst, M. Winter, *Characterization of Aged Lithium Ion Battery-Anodes by Various Analytical and Electrochemical Methods*, 12th JCF-Frühjahrssymposium, Göttingen (2010).

Vorträge

V. Siozios, *Fehlervermeidung in der Thermischen Analyse*, TA-Instruments Würzburger Tage 2014, Anwenderseminar Thermische Analyse, Würzburg (2014).

H. Koller, S. Senapati, V. Siozios, J. Ren, J. H. Yun, R. F. Lobo, *Hydrogen-Bonded Acid Sites in Zeolite beta-Preparation, Characterization and Catalytic Properties*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **247**, (2014).

V. Siozios, *Möglichkeiten der Thermischen Analyse bei der Entwicklung und Charakterisierung von modifizierten Anoden-Materialien für Lithium Ionen Batterien*, TA-Instruments Würzburger Tage 2012 Anwenderseminar: *Produkteigenschaften gezielt verbessern mit Hilfe von thermischer Analyse, Wärmeleitfähigkeit und Rheologie*, Würzburg (2012).

T. Placke, V. Siozios, R. Schmitz, P. Bieker, S. F. Lux, H.-W. Meyer, S. Passerini, M. Winter, *Influence of Surface Modifications on Graphite Surface Properties and their Impact on the Anode Performance in Lithium-Ion Batteries*, **220th** ECS Meeting, Boston MA, (2011).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Vassilios Siozios
Geburtsdatum 24.12.1977
Geburtsort Groß-Gerau
Anschrift Luisenstraße 21, 64521 Groß-Gerau

Schulbildung

1983 – 1989 Grundschule Damaskinia, Griechenland
1989 – 1992 Griechisches Gymnasium, Frankfurt/Main
1992 – 1995 Griechisches Lyzeum, Kelkheim/Taunus

Akademische Ausbildung

1995 – 1996 Chemiestudium an der Aristoteles Universität Thessaloniki
1996 – 2005 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
Diplomarbeit, Betreuung von Prof. Dr. habil Peter Claus
„Kalorimetrische Untersuchungen zur Adsorption von Wasserstoff auf Edelmetall/Träger-Katalysator“
2005 – 2009 Promotion & Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Darmstadt,
Fachbereich Material- und Geowissenschaften
Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Ralf Riedel *Nichtoxidische Siliciumkeramiken*

Beruflicher Werdegang

2009 – 2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter Westfälische Wilhelms-Universität Münster
MEET- Batterieforschungszentrum in NRW
Betreuung von Prof. Dr. rer. nat. Martin Winter *Elektrochemie und Anodenmaterialien*
Seit 2013 TA INSTRUMENTS ein Unternehmensbereich der WATERS GmbH
Anwendungsspezialist für Thermische Analyse

Promotion

Sept. 2015 *„Synthese und funktionelle Materialeigenschaften 2D-angeordneter SiC- und SiCN-Nanostrukturen“*

Groß-Gerau, den 01.12.2015



Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 01. Dezember 2015

(Vassilios Siozios)



Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 01. Dezember 2015

(Vassilios Siozios)

