

# Nanopulver und Nanocomposite: Grundlegende Betrachtungen und Anwendungsperspektiven

Dorothee Vinga Szabó, Dieter Vollath

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Materialforschung III

PF 3640, 76021 Karlsruhe

## 1. Einleitung

Nanomaterialien werden im Allgemeinen als Materialien mit Korngrößen unterhalb von 100 nm definiert. Eine strengere Definition bezeichnet Nanowerkstoffe als solche mit besonderen Eigenschaften, die von der Kleinheit der Korngröße abhängen. In vielen Fällen beschränkt letztere Definition Nanowerkstoffe auf solche mit Korngrößen unterhalb 10 nm.

Nanokristalline Keramiken und Nanogläser mit Korngrößen unterhalb von 10 nm zeichnen sich häufig durch interessante physikalische Eigenschaften aus [1]. Mit Ausnahme derjenigen Eigenschaften, die auf das Vorhandensein vieler Korngrenzen zurückzuführen sind, handelt es sich um Eigenschaften von einzelnen, isolierten Teilchen. Sie gehen verloren, wenn die Teilchen miteinander wechselwirken. Daher muß eine Wechselwirkung zwischen den Partikeln unterbunden oder zumindest reduziert werden, indem man die Teilchen „auf Abstand“ hält. Muß ein Tunneln von Elektronen unterbunden werden, so ist in den meisten Fällen eine Schichtdicke von etwa einem Nanometer ausreichend. Handelt es sich, um einen anderen Extremfall herauszugreifen, um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so sind wesentlich größere Abstände nötig, um die Wechselwirkung so weit zu reduzieren, daß sie nicht mehr störend wirkt. Das führt zu Nanocomposites, bei denen die erste Phase eine bestimmte Funktion hat (im folgenden als „aktive Phase“ bezeichnet), während die zweite, passive Phase als „Abstandhalter“ fungiert.

Bei der Herstellung von Nanocomposites ist das Erreichen einer idealen Verteilung, bei der sich die einzelnen aktiven Teilchen nicht berühren, problematisch. Im Allgemeinen gibt es zwei Wege, um homogene Nanocomposite herzustellen.

- Herstellung einer metastabilen Lösung und Ausscheiden der zweiten Phase durch Änderung der Temperatur [2].
- Getrennte Herstellung der einzelnen Phasen und Mischung während der Partikelherstellung. Die beste Homogenität eines solchen Produktes erzielt man durch Beschichten von Partikeln aus einem ersten Reaktionsschritt mit einer zweiten Phase [3].

Prozesse, die auf mechanischem Mischen basieren, erreichen die geforderte Homogenität auf der Nanometer-Skala nie. Die einzige Möglichkeit, Ausgangsmaterial für homogene mehrphasige Nanocomposites zu erhalten ist, die Partikel der „aktiven Phase“ mit der Abstandhalterphase zu beschichten.

Gleiter et al. [4,5] und Siegel et al. [6] entwickelten das Standardverfahren für die Herstellung von nanoskaligen Metall oder Oxidpulvern, die Inertgas-Kondensation. Modifikationen dieses Verfahrens verwenden einen Elektronenstrahl [7] für die Herstellung des Metaldampfes oder Laser Ablation zur direkten Verdampfung des Oxids [8]. Die Synthese von feinskali-

gen Oxidpulvern ist auch mit Hilfe der Flammenhydrolyse oder der Hydrothermalsynthese möglich [9]. Flammenhydrolyse, Hydrothermalsynthese und Laser Ablation führen zu hoch agglomerierten Pulvern.

Das Gas-Kondensationsverfahren [4-6] war das erste Verfahren, mit dem man nicht-agglomerierte nanoskalige Partikel herstellen konnte. Bei diesem Verfahren wird das Metall in einer inerten Atmosphäre bei verhältnismäßig niedrigem Druck verdampft. Dieser Metall-dampf verliert seine hohe thermische Energie durch zufällige Stoßprozesse in der Gasatmosphäre und bildet Nanopartikel. Im Einzelnen laufen bei der Bildung der Teilchen die folgenden Reaktionsschritte ab:

- Die Energie der Metaldampf-atome wird durch Kollisionen mit Inertgasatomen auf den thermischen Mittelwert reduziert.
- Die Kollision von zwei oder mehreren Metallatomen in der Gasphase führt zu Keimbildung.
- Zusätzliche Metallatome kondensieren an der Oberfläche dieser Keime. Das führt zu Teilchenwachstum.
- Kollisionen dieser Partikel führen durch Austausch von Oberflächenenergie zu Koagulation.
- Überschreitet die Größe der Partikel, die durch Koagulation gebildet wurden, eine kritische Größe, führen die Kollisionen mit anderen Partikeln zur Bildung von Agglomeraten. So lange dieser Prozeß bei relativ niedrigen Temperaturen vonstatten geht, werden die Agglomerate durch van der Waals Kräfte zusammengehalten. Bei höheren Temperaturen sintern die Partikel und bilden harte Agglomerate.

Diese Metallpartikel wandern durch Diffusion in einem Temperaturgradienten an einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Finger. Um Oxidpartikel zu erhalten, werden die am gekühlten Finger gesammelten Metallpartikel durch Zugabe von Sauerstoff in die Atmosphäre oxidiert. Das Reaktionsprodukt wird vom Kühlfinger mechanisch abgeschabt.

Zur Herstellung von monokristallinen Nanopartikeln müssen Bedingungen, die zu Agglomeration führen, vermieden werden. Der einzige Weg zu diesem Ziel ist eine geringe Teilchendichte in der Gasatmosphäre, was aber die Reaktionsrate signifikant reduziert. Die Inertgas-Kondensation hat zwei wesentliche Schwachpunkte: geringe Produktionsraten und eine geringe Zahl von Substanzen, die als Nanopulver herstellbar sind. Beide Probleme wurden zum ersten Mal mit dem Mikrowellenplasmaverfahren zur Synthese keramischer Nanopulver gelöst. Dieser Prozeß, von Vollath [10-13] am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt, verwendet chemische Reaktionen in einem Plasma. Die Hauptvorteile dieses Verfahrens sind niedrige Reaktionstemperaturen und Bedingungen, die eine Agglomeration von Partikeln besonders unterdrücken.

Eine spätere Variante dieses Prozesses verwendet einen Rohrofen [14] anstelle eines Mikrowellenplasmas. Mit diesem Verfahren kann aus einer Vielzahl von Vorläuferverbindungen (Precursoren) ebenfalls eine breite Palette an Nanopulvern hergestellt werden. In den meisten Fällen beträgt die Reaktionstemperatur ca. 1000°C. Diese hohe Temperatur ist notwendig, um die kinetischen Hemmungen der Reaktion zu überwinden und die Reaktionsrate zu steigern. Um Temperaturen wie in einem strömenden Gas zu erhalten, ist die Verwendung einer relativ langen beheizten Zone notwendig. Das führt zu einer längeren Aufenthaltszeit der Partikel in der heißen Zone. Hohe Temperaturen und lange Aufenthaltszeiten sind für die Reaktionskine-

tik und für hohe Reaktionsraten notwendig. Es läßt sich dabei nicht vermeiden, daß eine hohe Reaktionstemperatur die Bildungswahrscheinlichkeit von gesinterten Agglomeraten erhöht und die langen Aufenthaltszeiten in der heißen Zone die Teilchengrößenverteilung im Reaktionsprodukt sehr stark verbreitert. Beide Prozesse führen zu Produkten verminderter Qualität.

Gemeinsame Charakteristika des Mikrowellenplasmaverfahrens und der Reaktion in einem Rohrofen im Vergleich zur Inertgas-Kondensation sind:

- Das beabsichtigte Reaktionsprodukt wird bereits in der Keimbildungsstufe, und nicht in einem zweiten Verfahrensschritt gebildet.
- Das Spektrum der Reaktionsprodukte ist – zumindest theoretisch – nicht eingeschränkt. In den meisten Fällen haben die Reaktionsprodukte höhere Schmelzpunkte als die reinen Metalle. Das verringert die Bildungswahrscheinlichkeit gesinterner Agglomerate.

Die erzeugten Nanopartikel werden durch Thermophorese oder durch Filtrationssysteme gesammelt. Das Anwenden von Filtrationssystemen in Laboranlagen ist problematisch, denn es ist schwierig, den Druck im System beim Syntheseprozess konstant zu halten. Anlagen, die Nanopartikel großindustriell herstellen, können Filtrationssysteme problemlos verwenden, um die Nanopartikel aus dem Gasstrom auszuscheiden.

## 2. Das Mikrowellenplasmaverfahren

### 2.1 Grundlegende Betrachtungen

Offensichtlich stehen hohe Produktionsraten, agglomeratfreie Partikel und enge Teilchengrößenverteilung im Widerspruch zum klassischen Verfahren der Inertgas-Kondensation. Hohe Produktionsraten werden nur durch hohe Teilchendichte im Gasstrom erzielt. Eine hohe Teilchendichte wiederum fördert Agglomeration. Um das Sintern von Agglomeraten zu unterbinden, muß man bei der niedrigst möglichen Temperatur arbeiten. Bei diesen Temperaturen sind die Reaktionen kinetisch gehemmt. Um die notwendige hohe Reaktionstemperatur im strömenden Gas zu erhalten, ist eine lange Aufenthaltsdauer bei erhöhten Temperaturen erforderlich. Dies führt zu einer breiten Teilchengrößenverteilung.

Das Mikrowellenplasmaverfahren löst all diese Probleme. Dissoziation und Ionisation der beteiligten Reaktanden verhindern kinetische Hemmungen. Aus diesem Grund sind die Reaktionstemperaturen signifikant niedriger. Des weiteren führt die Reaktion in einem Plasma zu ionisierten Teilchen. Da diese Teilchen alle gleichartig geladen sind, stoßen sie sich gegenseitig ab. Das begrenzt das Teilchenwachstum und verhindert die Agglomeration.

Um die Vorteile des Mikrowellenplasmaverfahrens zu verdeutlichen, ist es notwendig, die Physik dieses Prozesses zu erklären.

In einem Mikrowellenplasma sind die Temperaturen deutlich niedriger als in einem Gleichstrom- oder Wechselstromplasma. Die Energie  $E$ , die in einem oszillierenden elektrischen Feld auf ein geladenes Teilchen übertragen wird ist umgekehrt proportional zu seiner Masse  $m$  und zum Quadrat der Frequenz  $f$ :

$$E \propto \frac{1}{m \cdot f^2} \quad (1)$$

Da die Masse von Elektronen sehr viel kleiner ist als die Masse von Ionen, wird bei hohen Frequenzen deutlich mehr Energie auf die Elektronen als auf die Ionen übertragen. Neben den

Ionen und freien Elektronen enthält ein Mikrowellenplasma neutrale Gasteilchen sowie dissoziierte Gas- und Precursor-Moleküle. Deshalb beeinflussen Stöße zwischen den Teilchen die Energieübertragung auf geladene Teilchen. Die Stoßfrequenz  $z$  ist proportional zum Gasdruck. Daher muß die gaskinetische Stoßfrequenz  $z$  berücksichtigt werden:

$$E \propto \frac{1}{m} \cdot \frac{z}{f^2 + z^2} \quad (2)$$

Die Massenabhängigkeit der Energieübertragung ändert sich nicht, die zusätzliche Abhängigkeit von der Stoßfrequenz hängt im wesentlichen vom Gasdruck ab. Folglich ist also die Energie (die „Temperatur“) von freien Elektronen, den Teilchen mit der geringsten Masse deutlich höher als die „Temperatur“ der schweren Ionen [15]. Zusätzlich ist die „Temperatur“ von neutralen Gasmolekülen, die ihre Energie aus Stoßprozessen mit geladenen Teilchen beziehen, noch geringer. Daher ist die „mittlere Temperatur“ eines Gases, das durch ein Mikrowellenplasma strömt, deutlich geringer als in einem Gleichstrom- oder Wechselstromplasma, wo Temperaturen von 5000 bis 15000°C erreicht werden. Wie aus Gleichung (2) ersichtlich, hat der Gasdruck einen signifikanten Einfluß auf die Synthese, da Stöße zwischen geladenen und ungeladenen Elementarteilchen die Energieübertragung beeinflussen. Ist  $f < z$  steigt die Energieübertragung, ist  $f > z$  sinkt die Energieübertragung mit steigendem Gasdruck. Die Temperatur kann daher, abhängig von der Mikrowellenleistung und dem Gasdruck, in einem Bereich von 150 bis 900°C eingestellt werden. Sie wird unmittelbar nach der Plasmazone gemessen. Gasdruck und Mikrowellenleistung sind somit die Werkzeuge, um die Synthesebedingungen einzustellen, die für die erforderliche Reaktion und das gewünschte Produkt optimal sind.

Anders als bei der Synthese in einem konventionellen Rohrreaktor wird der Mechanismus der Nanoteilchenbildung in einem Mikrowellenplasma folgendermaßen erklärt [3]:

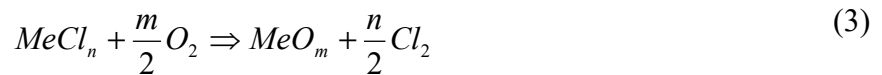
- Ionisation und Dissoziation der reaktiven Komponenten im Plasma.
- Reaktion der dissoziierten Spezies zu Molekülen der gewünschten Verbindung.
- Homogene Keimbildung der Partikel durch zufällige Stöße von zwei oder mehreren Molekülen.
- Keimwachstum durch weitere Stoßprozesse mit Molekülen.
- Weiteres Wachstum durch Koagulation der Partikel. Die Koagulation wird durch die Zunahme an elektrischer Ladung bei steigender Teilchengröße begrenzt.

Die Nanopartikel verlassen die Plasmazone agglomeratfrei und sind elektrisch gleichsinnig geladen. Daher ist es möglich, die Nanopartikel in einem zweiten Reaktionsschritt einzeln zu beschichten.

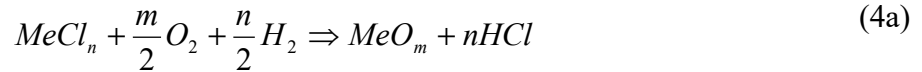
## 2.2 Chemische Reaktionen bei der Synthese

Für die Synthese werden Ausgangskemikalien (Precursoren) verdampft und in die Reaktionszone transportiert. Sie reagieren dort mit dem Reaktionsgas. Will man z.B. ein Oxid herstellen, verwendet man ein Argon-Sauerstoff Gasmisch. Ein zentrales Problem der Synthese ist die Auswahl eines geeigneten Precursors. Wenn möglich werden wasserfreie Chloride oder Carbonyle verwendet. Gibt es keine entsprechende Verbindung oder ist sie nicht flüchtig

genug, muß man auf metall-organische Verbindungen zurückgreifen. Mit einem Metallchlorid  $MeCl_n$  und Sauerstoff als Precursoren wird folgende Reaktion im Plasma durchgeführt:



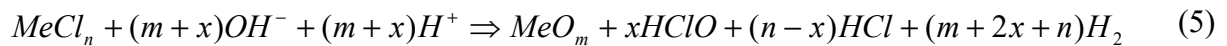
Die Zugabe von Wasser verschiebt das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. In diesem Fall dissoziiert das Wasser im Plasma und bildet  $H^+$  und  $OH^-$  Ionen. Unter diesen Bedingungen sind zwei Reaktionswege möglich. Die erste Möglichkeit ist:



Der Wasserstoff für diese Reaktion bildet sich bei der Rekombination der Protonen und der freien Elektronen im Plasma:

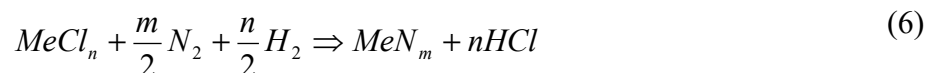


Die zweite Reaktionsmöglichkeit mit dissoziiertem Wasser, unter Annahme von  $x \ll n$ , ist:



Die Zugabe von Wasser hat zwei Effekte: Die Reaktionsenthalpie erhöht sich durch die Bildung von  $HCl$  und gegebenenfalls  $HClO$ . Die Wasserzugabe wirkt als Katalysator, der die Dissoziation erhöht. Die Temperatur des Plasmas, die nach der Reaktionszone gemessen wird, ist bei Reaktionen mit Wasserzusatz im Allgemeinen höher als ohne Wasser. Zusätzlich werden die positiv geladenen Nanopartikel durch Stoßprozesse mit  $OH^-$ -Ionen neutralisiert. Dadurch wird der Mechanismus, der das Teilchenwachstum beschränkt, unterbunden. Es entsteht eine breite Teilchengrößenverteilung.

Für die Synthese von Nitriden wird Stickstoff als Reaktionsgas verwendet. Da Chloride stabiler sind als Nitride, muß dem System Wasserstoff zugesetzt werden. Dadurch wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte (Nitride und  $HCl$ ) verschoben. Abgesehen vom Problem der  $NH_4Cl$ -Bildung empfiehlt sich die Verwendung von Ammoniak als Wasserstoffträger.



Ähnliche chemische Reaktionen laufen bei der Herstellung von Sulfiden, Seleniden oder Carbiden, und in Sonderfällen von metallischen Nanopartikeln ab.

### 2.3 Die Beschichtung

Die Nanopartikel verlassen die Plasmazone gleichsinnig elektrisch geladen, was eine Agglomeration unterdrückt. Daher können diese Teilchen in einem zweiten Reaktionsschritt mit einer weiteren Phase beschichtet werden [3]. Dabei kann es sich z.B. um ein Oxid des Metalles  $Ma$ ,  $MaO_n$ , beschichtet mit Oxid des Metalles  $Mb$ ,  $MbO_m$  handeln. Das Beschichten funktioniert dann, wenn die Materialkombination folgende Voraussetzungen erfüllt:

- die Komponenten dürfen keine gegenseitige Löslichkeit haben
- und die Komponenten dürfen keine Verbindung bilden.

Dazu führt man einfach ein Reaktionsrohr durch zwei unmittelbar nacheinander geschaltete Plasmareaktoren. Jede Plasmazone ist mit eigener Precursor-Zufuhr ausgestattet. In der zweiten Plasmazone laufen prinzipiell die gleichen chemischen Reaktionen ab wie in der ersten Zone. In der ersten Stufe wachsen die Nanoteilchen  $MaO_n$  auf homogen gebildeten Keimen auf. In der zweiten Stufe wirken die Teilchen, die im ersten Prozeßschritt entstanden sind, als Kondensationskeime für die zweite Phase  $MbO_m$ . Der gaskinetische Wirkungsquerschnitt der Nanoteilchen  $MaO_n$  ist um mehr als zwei Größenordnungen größer als der eines Moleküls. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß  $MbO_m$  Moleküle auf  $MaO_n$  Teilchen kondensieren ebenfalls um mindestens zwei Größenordnungen höher. Daher wird eine hohe Ausbeute an beschichteten Teilchen  $MaO_n / MbO_m$  erwartet. Es ist natürlich unvermeidlich, daß geringe Anteile von reinen  $MbO_m$  Partikeln entstehen. Die Entstehung von unbeschichtetem  $MaO_n$  ist nicht möglich. Es entstehen somit Teilchen vom Typ Kern/Hülle. Die Größe der Kerne sowie die Dicke der Beschichtung sind durch die Verfahrensparameter einstellbar. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernen kann durch die Art und Dicke der Beschichtung gezielt eingestellt werden.

#### 2.4 Der experimentelle Aufbau

Für die industrielle Anwendung stehen nur zwei Frequenzen, 0.915 und 2.45 GHz (Frequenz der Haushaltsmikrowelle) zur Verfügung. Eine Experimentieranlage für die Synthese von keramischen Nanopulvern kann mit beiden Frequenzen realisiert werden. Will man größere Mengen herstellen, so wird man bestrebt sein, den Durchmesser des Reaktionsrohres so groß wie möglich zu wählen. Das hat Grenzen, da aus Sicherheitsgründen keine Mikrowellen austreten dürfen. Diese Forderungen legen die Verwendung einer möglichst niedrigen Frequenz – also großer Wellenlänge – nahe, da die Größe der zulässigen Öffnungen mit größer werdender Wellenlänge zunimmt. Für die höhere Frequenz ist der Durchmesser des Reaktionsrohres auf 30 mm beschränkt, während bei 0.915 GHz die Verwendung eines Reaktionsrohres mit 80 mm Durchmesser problemlos möglich ist. Für die Herstellung größerer Mengen Nanopulver ist daher die niedrigere Frequenz wegen des größeren Reaktionsrohres generell von Vorteil. Neben der Menge muß natürlich die Synthesetemperatur betrachtet werden. Aus Gleichung (1) geht hervor, daß die Energieübertragung bei 2.45 GHz geringer ist als bei 0.915 GHz. Es lassen sich also mit der höheren Frequenz niedrigere Synthesetemperaturen erreichen, so daß man die höhere Frequenz wählen wird, wo hohe Synthesetemperaturen kritisch sind.

Die einfachste experimentelle Realisierung einer Syntheseeinrichtung bei 0.915 GHz besteht aus einem Hohlleiter vom Typ IEC 153 R9, der an seiner Breitseite vom Reaktionsrohr durchdrungen wird. In diesem Fall bildet sich ein  $TE_{01}$ -Schwingungsmodus der elektrischen Welle aus, bei der das Maximum des elektrischen Feldes genau in der Mittelachse des Reaktionsrohres liegt. Dieses System wird mit einem Dreischraubentransformator (Tri-Stub-Tuner) und einem Kurzschlußschieber abgestimmt. Diese Konstruktion hat schwerwiegende Nachteile:

- Hat man das System sehr genau abgestimmt, so kann es passieren, daß das Plasma bei geringsten Änderungen der Betriebsbedingungen sofort verlöscht. Um das zu vermeiden, betreibt man eine  $TE_{01}$ -Kavität immer in der Justierung, die für die Zündung optimal ist. Das reduziert den Wirkungsgrad unter Betriebsbedingungen ganz erheblich. Abbildung 1 zeigt die unter Betriebsbedingungen reflektierte Leistung eines auf Zün-

dung optimierten Systems als Funktion des Gasdruckes. Der Betriebsdruck liegt üblicherweise im Bereich zwischen 20 und 50 mbar.

- Die Länge der Reaktionszone ist genau auf die kurze Seite des Wellenleiters beschränkt.

Eine zweite, wesentlich fortgeschrittenere Konstruktion benützt einen rotierende  $TE_{11}$ -Mode [16,17]. Diese Konstruktion wird nur mit einem Dreischraubentransformator abgestimmt. Der Kurzschlußschieber ist nicht mehr nötig. Die Vorteile dieser Konstruktion sind:

- Die Länge der Reaktionszone ist in Vielfachen der langen Seite des Wellenleiters frei wählbar. Zusätzlich erlaubt diese Konstruktion einen größeren Durchmesser des Reaktionsrohres. Ohne besonders aufwendige Schutzmaßnahmen kann bei dieser Konstruktion ein Außendurchmesser des Reaktionsrohres von 80 mm zugelassen werden.
- Die Zündung des Plasmas ist in nahezu jeder Einstellung möglich.
- Der Wirkungsgrad der Kavität ist über einen sehr breiten Druckbereich relativ gut. Es besteht daher nicht die Gefahr, daß das Plasma bei geringen Änderungen der Betriebsparameter erlischt. Diese Verhältnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Sie zeigt die reflektierte Leistung als Funktion des Gasdruckes bei brennendem Plasma. So ergibt eine für 40 mbar optimierte Einstellung einen guten Wirkungsgrad im Druckbereich von 20 bis ca. 60 mbar.
- Die Verwendung einer optimierten Kavität mit rotierendem  $TE_{11}$ -Mode reduziert den Bedarf an Mikrowellenleistung und damit den Investitionsaufwand erheblich. Sieht man für jede Reaktionsstufe eine Leistung von 2,5 kW vor, so hat man für alle Fälle eine hinreichend große Leistungsreserve zur Verfügung.

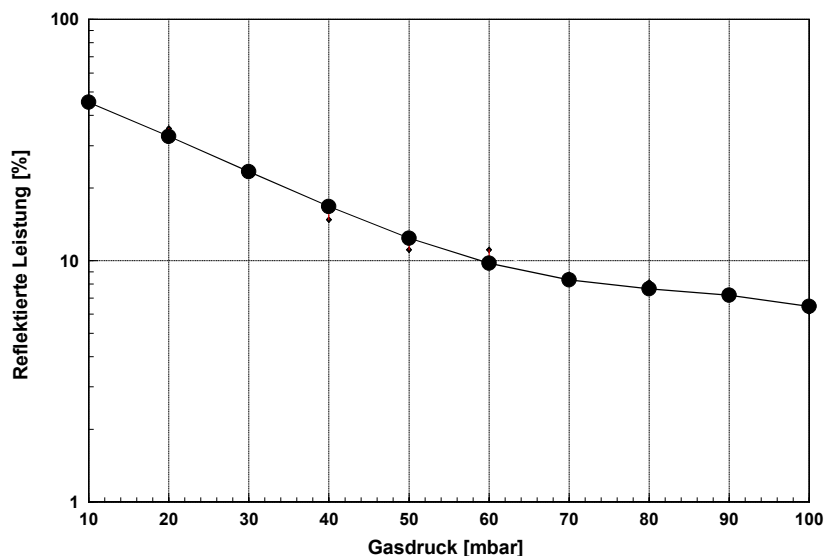


Abb. 1: Reflektierte Leistung in einer  $TE_{01}$ -Kavität, abgestimmt für „Zündung“.

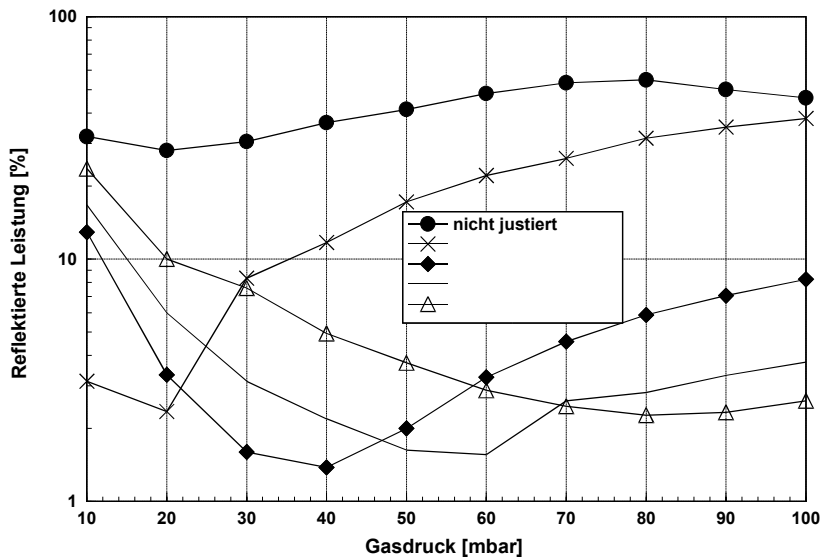


Abb. 2: Reflektierte Leistung in einer  $TE_{11}$ -Kavität, abgestimmt für verschiedene Betriebszustände.

Abbildung 3 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau einer Mikrowellenanlage mit  $TE_{11}$  Kavität für die Synthese von beschichteten Teilchen. Ein Generator erzeugt die Mikrowellen. Diese passieren einen Isolator, der nur die vorwärts gerichtete Welle durchläßt und die reflektierte Welle absorbiert. Dann wird die Welle mittels eines 3 dB Koppler oder einem Leistungsteiler in zwei Zweige aufgeteilt. Der Power Variator ermöglicht es, die Leistung unterhalb der minimalen Leistung des Magnetrons einzustellen [18]. Die Mikrowellenkavität befindet sich jeweils am Ende der Hohlleiteranordnung. Mit einem Dreischraubentransformator wird die Welle auf Resonanz im Reaktionsrohr eingestellt. Jeder Zweig ist zusätzlich mit einem Richtkoppler zur Messung der Vorwärts- und Rückwärtsleistung ausgestattet. Isolatoren in jedem Zweig entkoppeln die Zweige, so daß in jedem Zweig stabile Plasmabedingungen einstellbar sind.

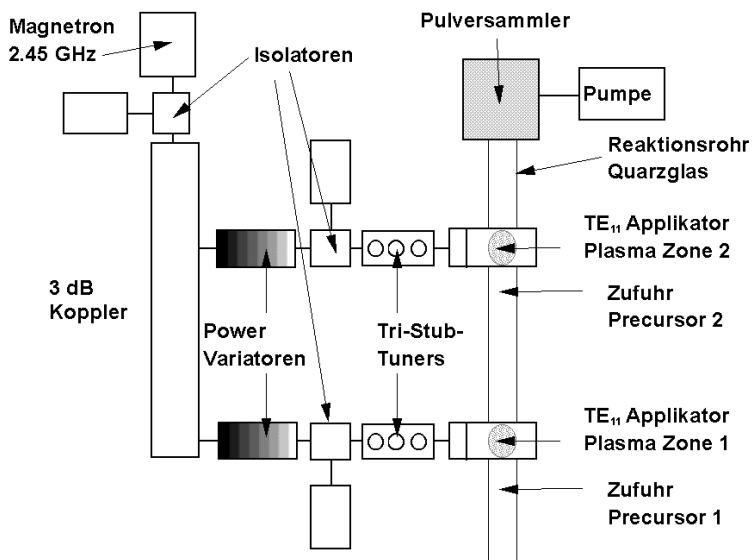


Abb.: 3 Schematische Darstellung einer Mikrowellenanlage zur Herstellung beschichteter Nanoteilchen unter Verwendung einer  $TE_{11}$ -Kavität.

Der Dampf der Precursoren wird außerhalb des Reaktionsraumes hergestellt und unmittelbar vor der Plasmazone in das System eingeführt. Die Zuführung fester Precursoren in geeignete Verdampfer erfolgt für kleine Mengen mit Hilfe eines Vibrationsspatels. Für den vergrößerten Labormaßstab wird eine gravimetrische Dosiereinrichtung der Fa. Dosier + Wägetech-



nik Engelhardt, Berlin, mit großem Erfolg eingesetzt. Das System kann Kleinstmengen bis zu 50 g/h herab gleichmäßig zuführen. Das Besondere an diesem System ist eine vakuumfeste Wägezelle. Die hohe Dosiergenauigkeit wird durch ein Nullsetzen des Systems vor jeder einzelnen Messung erreicht. Flüssige Precursoren werden mit Hilfe von Spritzenpumpen in den Verdampfer eingetropfelt. Bei kleinen Volumenströmen haben diese Pumpen den Vorteil, daß sie kontinuierlich und pulsationsfrei fördern. Für größere und große Mengen stehen die verschiedensten Systeme kommerziell zur Verfügung.

Das Reaktionsgas und das Gas, das den Precursordampf transportiert, werden aufgeheizt, um einen Niederschlag vor der Plasmazone zu vermeiden, da jeder Niederschlag bzw. Ausscheidung unmittelbar zu großen Partikeln führt. Wird Wasser zugegeben, muß das Wasser ebenfalls verdampft sein, bevor der Precursor eingeführt wird, da sonst Wassertröpfchen als Kondensationskeime für den Precursor wirken. Die wiederum hätte große Teilchengrößen zur Folge. Im nächsten Schritt passiert die Gasmischung aus Reaktionsgas, verdampften Precursoren und eventuell Wasserdampf die Plasmazone, in der sich die Nanoteilchen bilden. Der schwierigste Schritt ist die Abscheidung des synthetisierten Pulvers aus dem Gasstrom. Solange man nur kleine Mengen herstellt, wie sie für physikalische Experimente benötigt werden, reicht die thermophoretische Abscheidung an einem gekühlten Glasrohr aus. Dieser Abscheideprozeß kann jedoch nicht für kontinuierlich arbeitende Anlagen eingesetzt werden. Darüber hinaus ist der Abscheidewirkungsgrad, der im Bereich zwischen 50 und 60 % liegt, sehr gering. Der Wirkungsgrad läßt sich durch Abscheidung an einer oder zwei rotierenden, gekühlten Walzen deutlich verbessern. Da das Reaktionsprodukt von den rotierenden Walzen abgeschabt wird, sind solche Vorrichtungen für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet. Zu einer Anlage, in der doppelt beschichtete Teilchen hergestellt werden können, wurde ein Abscheider gebaut, der mit zwei gegenläufigen Walzen arbeitet. Unter Verwendung der beschriebenen Dosieranlagen werden zur Zeit 100 g-Chargen hergestellt. Mengen in dieser Größenordnung sind ausreichend, um das Material einer industriellen Prüfung zu unterziehen. Abbildung 4 zeigt eine Anlage, die zur Herstellung doppelt beschichteter Nanoteilchen geeignet ist. Neben den Teilen zur Synthese (Kavitäten und Reaktionsrohr) sind auch zwei Feststoffdosierer (links), eine Spritzenpumpe (Mitte) sowie der Walzenabscheider (rechts) erkennbar.

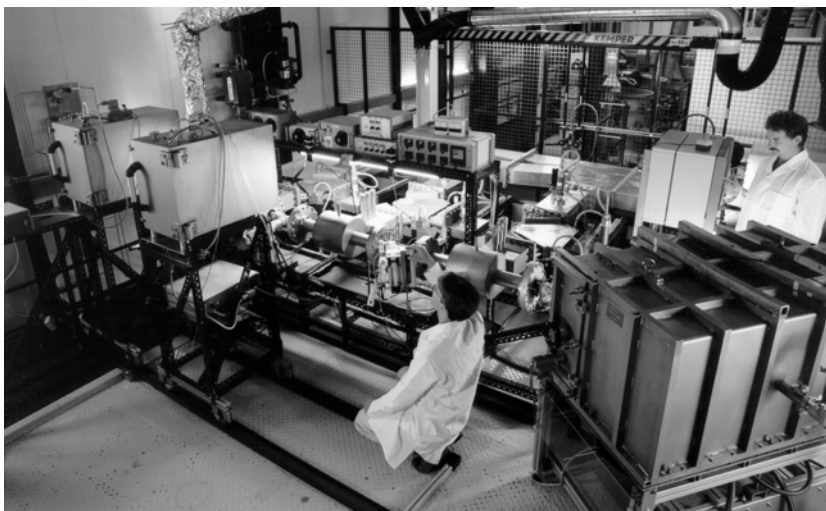


Abb. 4: Anlage (915 MHz 15 kW) zur Synthese großer Mengen doppelt beschichteter Nanoteilchen.

Nicht für jede Anwendung sind vollkeramische Körper notwendig. Bei vielen Anwendungen werden die Bauteile weder thermisch noch mechanisch ernsthaft belastet. In solchen Fällen ist das Umhüllen mit einem Polymer ausreichend. Dazu wird, wie in Abbildung 5 schema-

tisch gezeigt, ein geeignetes Monomer verdampft und nach der Plasmazone zugeführt [19,20]. Das Monomer kondensiert auf den Nanopartikeln und polymerisiert durch die UV-Strahlung des Plasmas. Neben anderen haben sich die Monomere Methacrylsäure (MA) oder Methylmethacrylsäure (MMA) bewährt. Als keramische Kerne können nur Materialien verwendet werden, die nicht katalytisch wirken. Die Verwendung von Aluminiumoxid,  $Al_2O_3$  oder Eisenoxid,  $Fe_2O_3$  ist problemlos, wohingegen z.B. Titandioxid,  $TiO_2$  das Polymer durchaus zersetzen kann. Wie in den vorher beschriebenen Fällen wird das Reaktionsprodukt an gekühlten Flächen abgeschieden. Das entstandene Pulver kann bei etwa  $120^\circ C$  zu einem Formkörper gepresst werden.

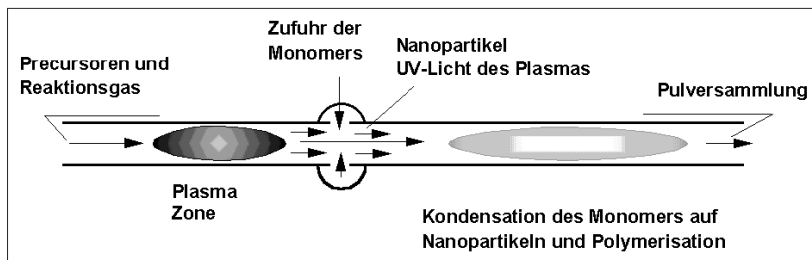


Abb. 5: Schematische Darstellung des Polymerbeschichtungsprozesses.

### 3. Morphologie der Produkte

#### 3.1. Einphasige keramische Nanopulver

Einphasige keramische Nanopartikel sind entweder kristallin oder glasartig. Oberflächenenergie und Schmelzenthalpie kontrollieren das Kristallisationsverhalten. Es gibt für jede Keramik eine kritische Teilchengröße, die den Übergang glasartig – kristallin bestimmt. Für Zirkonoxid,  $ZrO_2$ , liegt die kritische Partikelgröße unterhalb von 1 nm. Abbildung 6 zeigt als Beispiel ein elektronenmikroskopisches Hochauflösungsbild von  $ZrO_2$ . Die Partikel sind nahezu sphärisch, kristallin und um die 5 nm groß. Die Teilchengrößenverteilung wurde mittels Partikel-Massenspektrometrie [21-25] bestimmt und ist, wie in Abbildung 7 zu sehen, sehr eng.

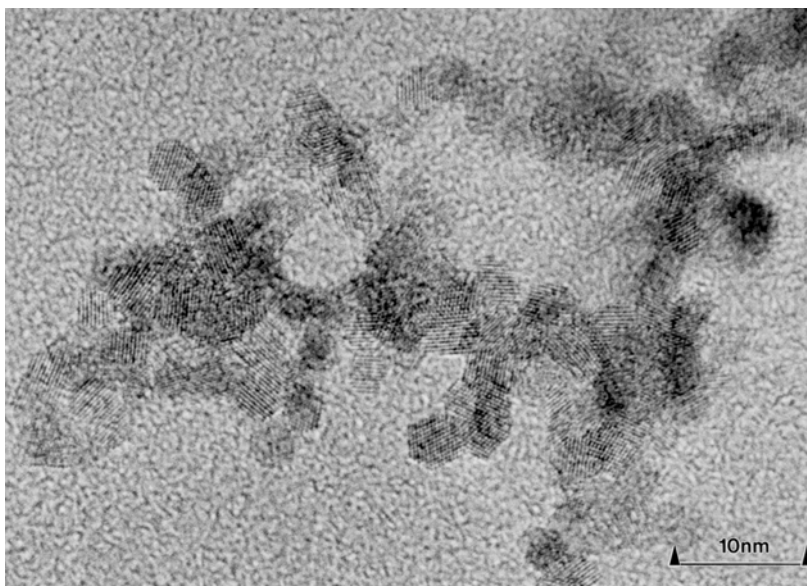


Abb. 6: Elektronenmikroskopische Aufnahme von nanokristallinem  $ZrO_2$ . Die Teilchen haben Durchmesser um 3 nm und sind monokristallin.

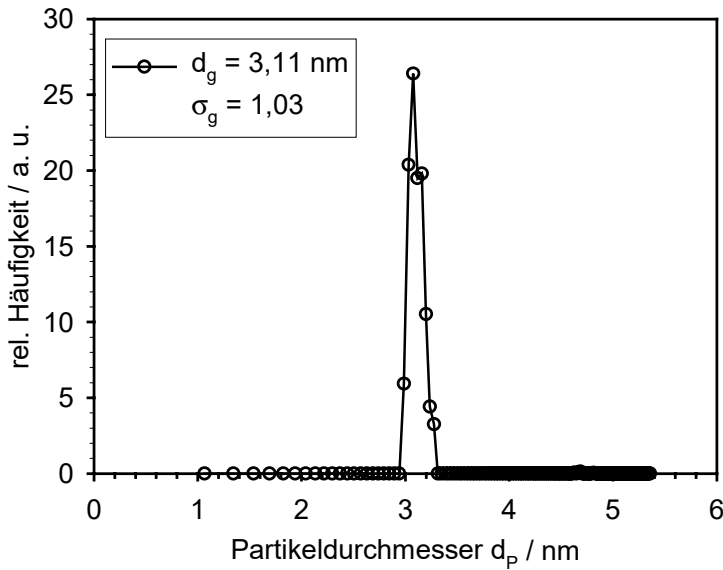


Abb. 7: Teilchengrößenverteilung von  $ZrO_2$  Nanopartikeln, gemessen mit Partikel-Massenspektrometrie [21].

Durch Zugabe von Wasser kann, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, die Teilchengröße sowie die Teilchengrößenverteilung verändert werden. Dies ist in Abbildung 8 am Beispiel von Titandioxid,  $TiO_2$  gezeigt. Es ist offensichtlich, daß die Wasserzugabe zu einem dramatischen Partikelwachstum geführt hat: es sind Teilchen von 20 bis 50 nm Größe zu sehen. Zusätzlich ist zu erkennen, daß die Teilchengrößenverteilung breiter geworden ist. Die einzelnen Partikel sind nach wie vor monokristallin.

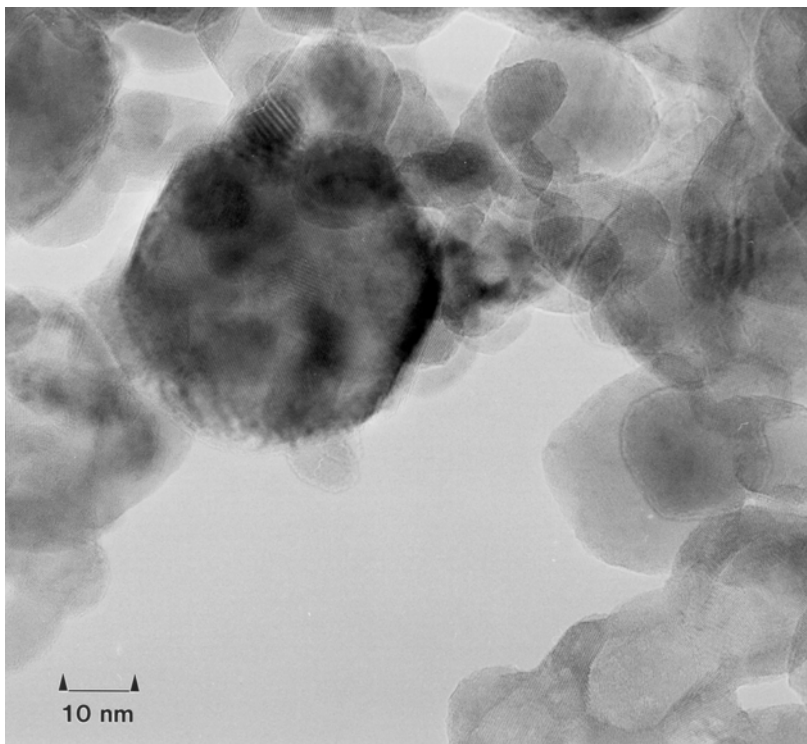


Abb. 8: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines mit Wasserzugabe hergestellten Titanoxid-Pulvers. Die Teilchengröße liegt zwischen 10 und 50 nm. Die Nanopartikel sind nach wie vor monokristallin.

Bei reinem Aluminiumoxid,  $Al_2O_3$ , sind Partikel unterhalb einer Teilchengröße von 7 – 8 nm glasartig, größere Teilchen kristallisieren in der  $\gamma$ -Struktur [26].

### 3.2. Keramisch beschichtet Nanopartikel: Keramik/Keramik Nanocomposite

Wie bereits in Kapitel 2.1 und 2.3 beschrieben, verlassen die Teilchen die Plasmazone elektrisch geladen und können in einem weiteren Reaktionsschritt mit einer zweiten Keramik beschichtet werden, unter der Voraussetzung, daß beide Komponenten keine oder nur minimale Löslichkeit und keine Verbindungsbildung aufweisen. Dann entstehen Partikel vom Typ Kern/Hülle [3]. Abbildung 9 zeigt als Beispiel für Teilchen dieses Typs Hafniumoxid Nanoteilchen,  $HfO_2$ , die mit 0.5 – 1 nm dickem, amorphem  $Al_2O_3$ , beschichtet sind. Ist die Schicht dicker (2 – 3 nm), kristallisiert sie, wie in Abbildung 10 am Beispiel eines  $ZrO_2/Al_2O_3$  Nanoteilchens zu sehen. Hier erkennt man Gitterlinien des  $\gamma-Al_2O_3$  und in der Bildmitte eine eingeschobene Halbebene. Diese Halbebene wird benötigt, um die Gitterfehlpassung zwischen  $ZrO_2$  und  $Al_2O_3$  auszugleichen. Mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse in einem dedizierten STEM wurde nachgewiesen, daß es sich bei dieser Art von Teilchen tatsächlich um beschichtete Nanoteilchen handelt [27].

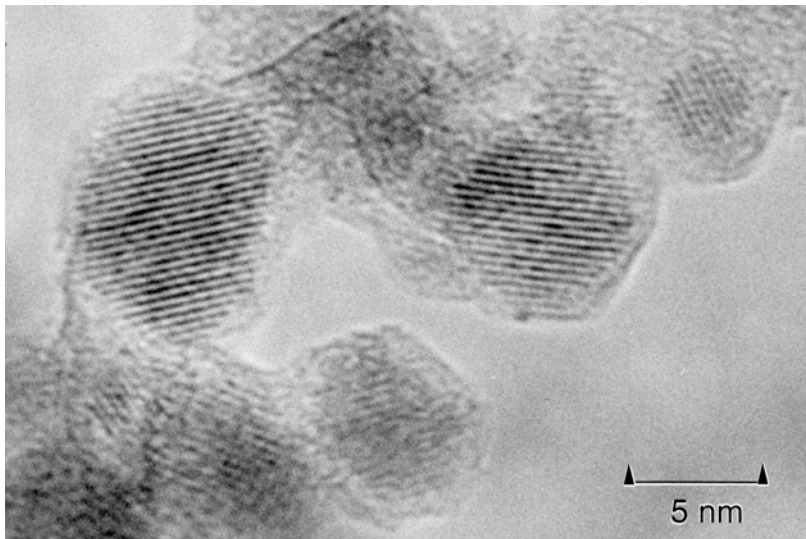


Abb. 9: Elektronenmikroskopische Aufnahme von  $Al_2O_3$ -beschichteten  $HfO_2$ -Nanoteilchen. Das kristallisierte, kubische  $HfO_2$  ist an der Gitterabbildung zu erkennen, der amorphe Saum um die kristallinen Partikel ist  $Al_2O_3$ .

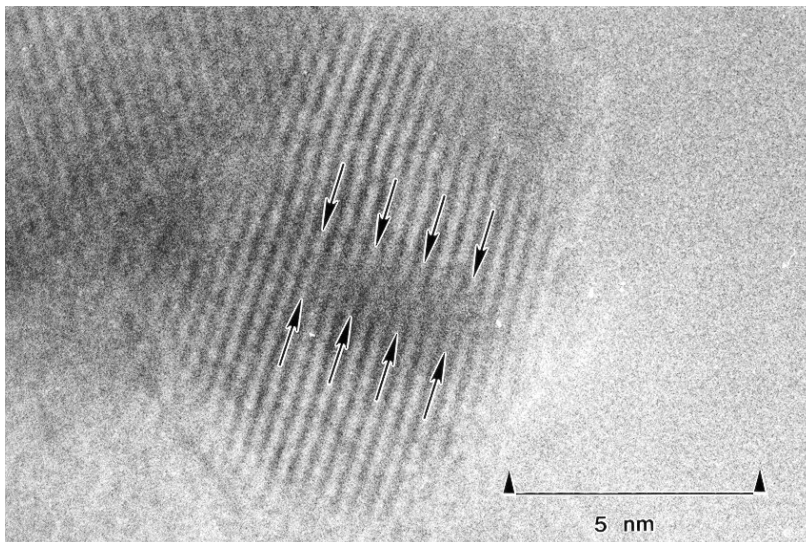


Abb. 10:  $ZrO_2$  Teilchen, das mit ca. 2 nm dickem, kristallinem  $Al_2O_3$  beschichtet ist. In der Bildmitte ist der  $ZrO_2$  Kern (dunkel) zu erkennen. Die Gitterabbildung stammt von  $\gamma-Al_2O_3$ . In der Bildmitte erkennt man ebenfalls eine eingeschobene Halbebene (Pfeile).

Verdichtet und sintert man ein Ausgangsmaterial, wie es z.B. in Abbildung 10 gezeigt ist, erkennt man in der Durchstrahlungselektronenmikroskopie, daß die  $ZrO_2$ -Kerne kaum wachsen und „auf Abstand“ bleiben, während  $Al_2O_3$ , das einmal die Beschichtung der Kerne war, zusammengewachsen ist und in der  $\alpha$ -Phase kristallisiert. Die Struktur eines solchen Produk-

tes ist in Abbildung 11 gezeigt. Sie kommt der idealen Verteilung in einem Nanocomposite sehr nahe.

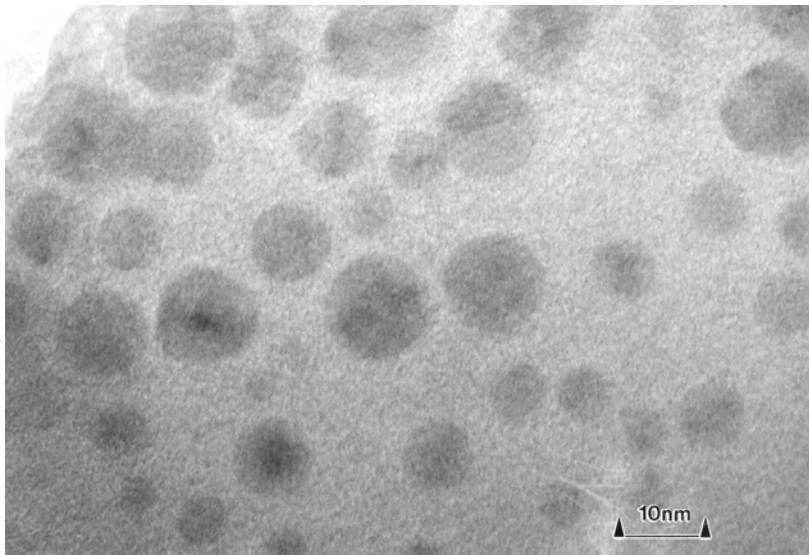


Abb. 11: Gefüge eines  $ZrO_2/Al_2O_3$  Formkörpers, gesintert aus einem Pulver, wie in Abbildung 10 gezeigt. Die dunklen Bereiche stellen die nahezu unveränderten  $ZrO_2$ -Kerne dar.

### 3.3. Polymer beschichtete Nanopartikel: Keramik/Polymer Nanocomposite

Die Morphologie von polymer beschichteten Nanoteilchen und Keramik/Polymer Nanocomposites wird am Beispiel von Eisenoxid,  $Fe_2O_3$  erklärt. Abbildung 12 zeigt Maghämite,  $\gamma-Fe_2O_3$  Nanoteilchen, die mit Polymethacrylsäure (PMA) beschichtet sind. Deutlich sind die dunklen, 5 – 8 nm großen Maghämite Kerne zu sehen, die von einem hellen Polymersaum mit etwa 3 nm Dicke umgeben sind. Es ist gut zu erkennen, daß die Maghämite Kerne einzeln beschichtet sind. Dieses Material enthält ca. 20 vol% Keramik und 80 vol% Polymer.

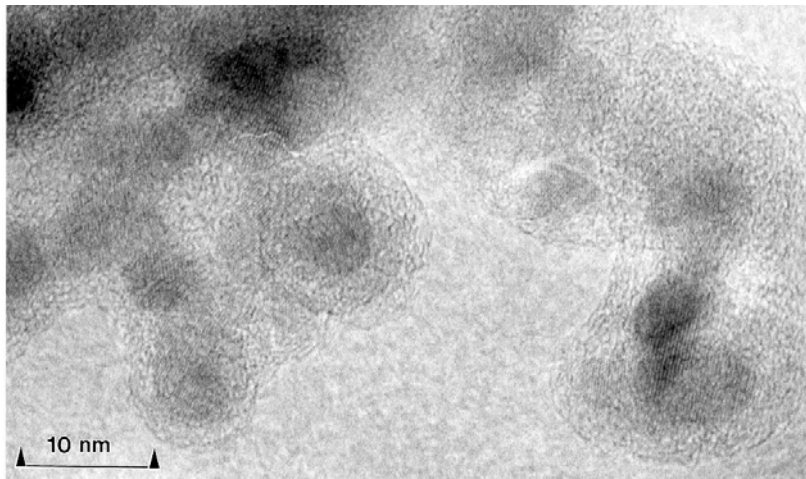


Abb. 12: Elektronenmikroskopische Aufnahme von polymerumhüllten Maghämite-Nanopartikeln. Die dunklen Bereiche sind die  $\gamma-Fe_2O_3$  Kerne, der helle Saum um die Teilchen herum ist die Polymerbeschichtung.

Ein solches Pulver kann bei etwa  $120^\circ\text{C}$  und  $0.7 - 1 \text{ MPa}$  zu einem Formkörper gepreßt werden. Will man das Gefüge eines solchen Presslings sehen, schneidet man mit Hilfe eines Ultramikrotoms dünne Schnitte für die Elektronenmikroskopie. Als typisches Beispiel zeigt Abbildung 13 eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines 20 nm dünnen Schnittes eines Maghämite/Polymer Nanocomposites mit etwa 50 vol% Keramik und 50 vol% Polymer. Die Größe der Keramiktteilchen liegt, bis auf eine Ausnahme, in einem sehr engen Band um 6 nm. Die in der Abbildung sichtbare Schichtenstruktur ist ein Artefakt des Schnittvorganges mit dem Ultramikrotom.

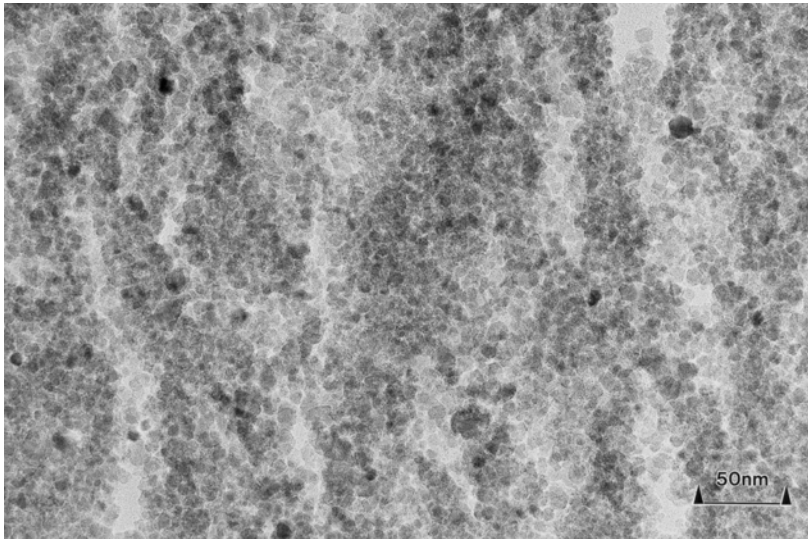


Abb. 13: Gefüge eines Presslings, der aus polymerumhüllten  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  besteht. Es ist die sehr enge Teilchengrößenverteilung der  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Kerne zu sehen. Die in der Abbildung sichtbare Schichtenstruktur ist ein Artefakt des Schnittvorganges mit dem Ultramikrotom.

#### 4. Superparamagnetische Werkstoffe – Anwendungstechnisch interessante Nanocomposites

Die Notwendigkeit und die Probleme von Nanocomposites lassen sich gut am Beispiel der superparamagnetischen Werkstoffe darstellen. Solche Werkstoffe lassen sich hysteresefrei ummagnetisieren. Der Superparamagnetismus ist eine Eigenschaft einzelner isolierter Teilchen. Sobald sich zwei oder mehrere solcher Partikel zu nahe kommen, setzt eine Wechselwirkung ein, die den Superparamagnetismus stört. Will man superparamagnetische Bauteile herstellen, so müssen die einzelnen Teilchen so weit auf Abstand gehalten werden, daß deren Wechselwirkung hinreichend vermindert ist. Das ist eine typische Anwendung für beschichtete Nanoteilchen, wobei die Beschichtung aus einer Keramik oder einem Polymer bestehen kann. Superparamagnetische Werkstoffe lassen sich am besten mit Ferriten realisieren. Dort setzt der Superparamagnetismus – stark abhängig von der Zusammensetzung – bei Teilchengrößen ein, die unterhalb von 10 nm liegen.

Ein einzelnes Teilchen ist superparamagnetisch, wenn der Magnetisierungsvektor thermisch fluktuiert. Das tritt auf, wenn die thermische Energie des Teilchens  $kT$  größer wird als die Anisotropieenergie  $Kv$ .

$$Kv < kT \quad (7)$$

Dabei ist  $K$  die materialspezifische Anisotropiekonstante des Werkstoffes,  $v$  das Volumen des Teilchens,  $k$  die Boltzmann Konstante und  $T$  die Temperatur. Die Temperatur  $T_B = Kv/k$ , bei der diese beiden Energien gleich sind, wird Blockingtemperatur genannt. Oberhalb der Blockingtemperatur folgt die Magnetisierung von superparamagnetischen Werkstoffen der Langevin-Funktion. Daraus ergibt sich für die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  bei kleinen Feldern:

$$\chi = \frac{nm^2}{3kT} \quad (8)$$

Dabei ist  $n$  die Zahl der Teilchen und  $m$  das magnetische Moment eines Teilchens. Das Moment eines Teilchens ist proportional zum Volumen. Will man eine hohe Suszeptibilität errei-

chen, benötigt man große Volumina. Um dennoch die Bedingung (7) erfüllen zu können, muß der Ferrit eine möglichst kleine Anisotropiekonstante aufweisen. Diese Bedingung ist bei Ferriten mit Spinellstruktur erfüllt, bei denen Mn, Mg, oder Zn als zweiwertiges Metall zugegeben wird.

Die Zeitkonstante  $\tau$  der thermischen Fluktuationen ist nach Néel [28]

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(Kv/kT) \quad (9)$$

$\tau_0$  liegt im Bereich zwischen  $10^{-9}$  und  $10^{-13}$  s. Bei geeigneter Wahl des Werkstoffes sind also Relaxationsfrequenzen weit über 1 GHz erreichbar. Das eröffnet neue Aspekte für die Anwendung. Nach Aharoni [29] ist  $\tau_0$  dem Verhältnis

$$\tau_0 \propto M / K = nm / K \quad (10)$$

proportional ( $M$  ... Sättigungsmagnetisierung). Will man also einen Werkstoff, der für hohe Frequenzen geeignet ist,  $\tau_0$  also klein ist, muß entweder  $M$  klein oder  $K$  groß sein. Beides führt zu einer Verminderung der Anfangsuszeptibilität. Ähnlich wie bei den „klassischen“ Ferriten, müssen superparamagnetische Ferrite für die jeweilige Anwendung, entweder hohe Suszeptibilität oder hohe Betriebsfrequenz, optimiert werden.

Abbildung 14 zeigt die Magnetisierungskurve eines Formkörpers aus Ferrit/Polymer Nanoteilchen, gemessen bei 300 K. Der Keramikanteil dieses Materials beträgt etwa 50 vol%. Das Material ist völlig hysteresefrei.

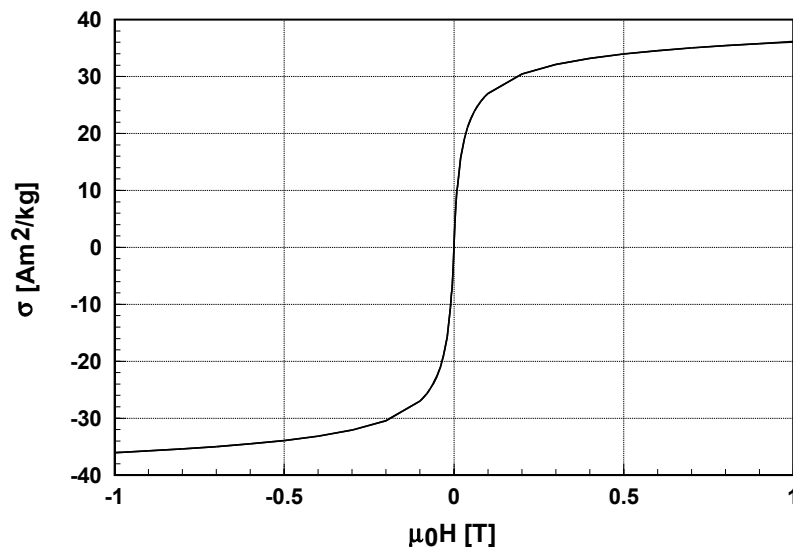


Abb. 14: Statische Magnetisierungskurve eines superparamagnetischen Nanocomposites aus Ferrit / Polymer. Die Probe hat einen Durchmesser von 5 mm und eine Höhe von 1mm. Der Anteil des Polymers beträgt ca. 50 vol%. In der Magnetisierungskurve ist keine Hysterese zu sehen.

Die in Abbildung 14 gezeigte Magnetisierungskurve ist quasistatisch gemessen. Die Frage ist, ob diese Verlustfreiheit auch im dynamischen Fall vorliegt. Die Prüfung dieser Frage erfolgt mit Hilfe des Mößbauereffektes. Eine eisenhaltige, nichtmagnetische Substanz zeigt bei einer Mößbauermessung ein Dublett infolge einer Quadrupolaufspaltung. Bei einem Ferro- oder Ferrimagneten findet sich ein Sextett von Linien. Es ist für einen Superparamagneten charakteristisch, daß er nur die Quadrupolaufspaltung zeigt. Um dies zu verdeutlichen zeigt Abbildung 15 als Beispiel das Mößbauerspektrum eines teilweise superparamagnetischen Materials. In diesem Spektrum sind sowohl Dublett als auch Sextett zu sehen. Im Vergleich zeigt Abbildung 16 das Mößbauerspektrum eines reinen superparamagnetischen Kera-

mik/Polymer Nanocomposites. In diesem Spektrum erkennt man nur das von der Quadrupolspaltung herrührende Dublett. Auch die Mößbauer-Spektren zeigen, daß diese Nanocomposite „ideale“ Superparamagnete sind. In diesem Zusammenhang muß nochmals darauf hingewiesen werden, daß sämtliche physikalischen Eigenschaften nicht an stark verdünnten Pulvern sondern an polymer gebundenen Festkörpern mit etwa 50 vol% Keramikanteil gemessen wurden.

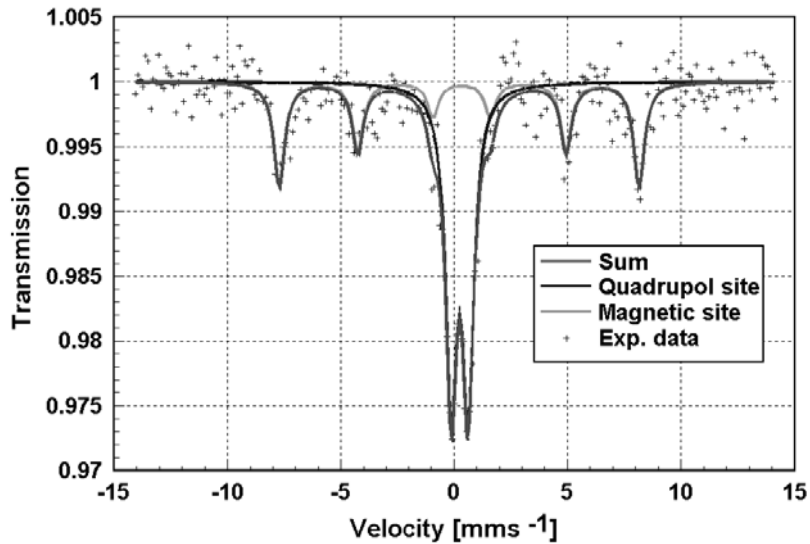


Abb. 15: Mößbauerspektrum einer nur teilweise superparamagnetischen Probe. Die Probe zeigt das für normale Ferrite charakteristische Sextett und das für einen Superparamagneten typische Dublett.

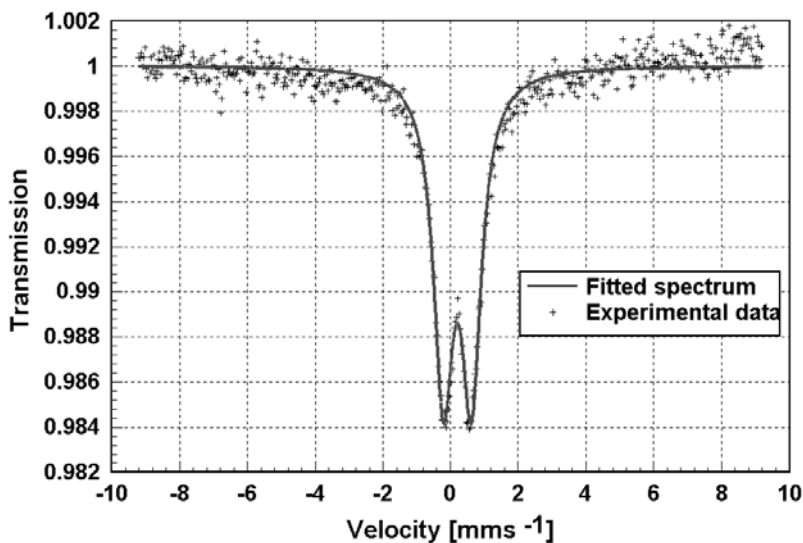


Abb. 16: Mößbauerspektrum eines vollständig superparamagnetischen Nanocomposites.

Abbildung 17 zeigt die Suszeptibilität von superparamagnetischen Ferriten im Vergleich zu einem kommerziellen Mikrowellenferriten im Bereich niederer Frequenzen von 1 bis 1000 Hz. Man erkennt, daß die Suszeptibilität der superparamagnetischen Ferrite im Bereich der heute üblichen kommerziellen Ferrite liegt, obwohl bei den Nanocomposites etwa die Hälfte des Volumens aus einem Polymer besteht. Typisch für superparamagnetische Ferrite ist der leichte Abfall der Suszeptibilität mit der Frequenz. Von großer Bedeutung ist das Verhalten bei höchsten Frequenzen. Bei klassischen Ferriten endet die Verwendbarkeit vor der Resonanzfrequenz der Blochwände. Diese liegt im Bereich zwischen einigen 10 und einigen 100 MHz [30]. Da superparamagnetische Nanoteilchen keine Blochwände enthalten, entfällt dieser begrenzende Mechanismus. Die Anwendbarkeit der Superparamagnete endet bei der



Frequenz der Elektronenspinresonanz, die im Gigahertzbereich liegt. Daß man bei so hohen Frequenzen tatsächlich noch meßbare Werte der Suszeptibilität vorfindet, zeigt Abbildung 18. Hier sind der Real- ( $m'$ ) und Imaginärteil ( $m''$ ) der Suszeptibilität als Funktion der Frequenz im Bereich zwischen 20 kHz und 2 GHz aufgetragen. Der Realteil gibt Auskunft über die Magnetisierbarkeit eines Materials, während der Imaginärteil ein Maß für die Verluste des Materials in einem Wechselfeld ist. Man erkennt stark streuende Meßwerte für den Realteil  $m'$ , die mit steigender Frequenz tendenziell abnehmen. In ähnlicher Weise erkennt man ein Zunehmen des Imaginärteiles  $m''$  bei Frequenzen über einem Gigahertz.

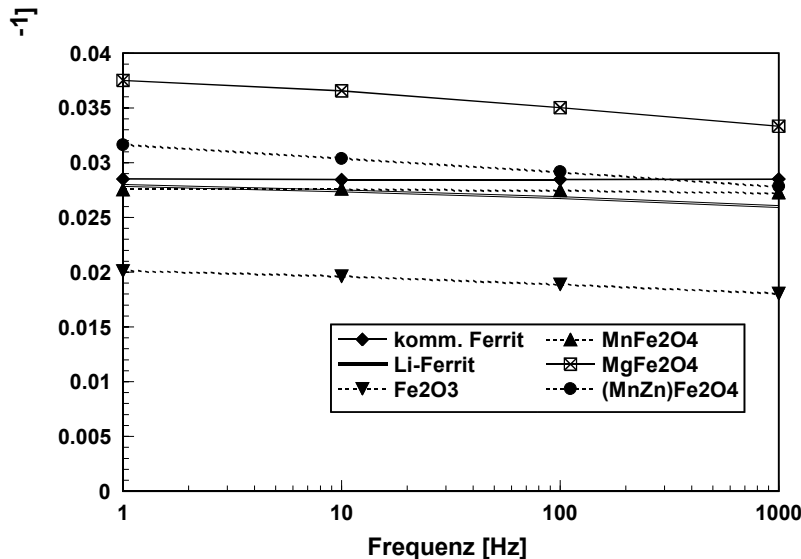


Abb. 17: Suszeptibilität verschiedener Ferrit/Polymer Nanocomposite in Abhängigkeit der Frequenz im Bereich niedriger Frequenzen, gemessen bei Raumtemperatur.

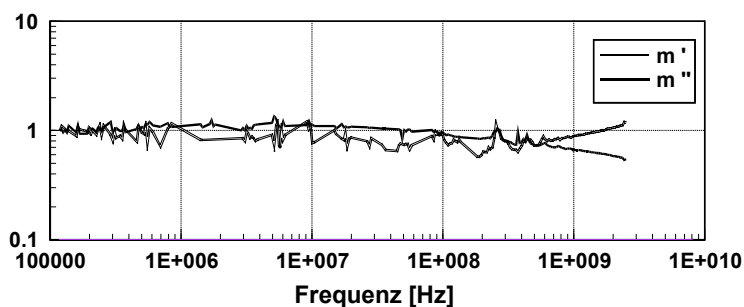


Abb. 18: Komplexe Suszeptibilität eines  $MnFe_2O_4$ / Polymer- Nanocomposites in Abhängigkeit von der Frequenz, gemessen bei Raumtemperatur.

Parallel dazu zeigt sich, daß adsorbiertes Wasser an der Oberfläche des Materials einen starken Einfluß auf die frequenzabhängige, komplexe Suszeptibilität hat. Abbildung 19 vergleicht die komplexen Suszeptibilitäten eines direkt nach der Herstellung gemessenen und eines vorsichtig bei 300 °C getrockneten  $Co_{0.8}Fe_{2.2}O_4/SiO_2$ -Nanocomposites miteinander. Das adsorbierte Wasser reduziert den Realteil  $m'$  und erhöht den Imaginärteil  $m''$  der Suszeptibilität. Um die Verluste gering zu halten, müssen derartige Nanocomposites durch Trocknen wasserfrei gehalten werden.

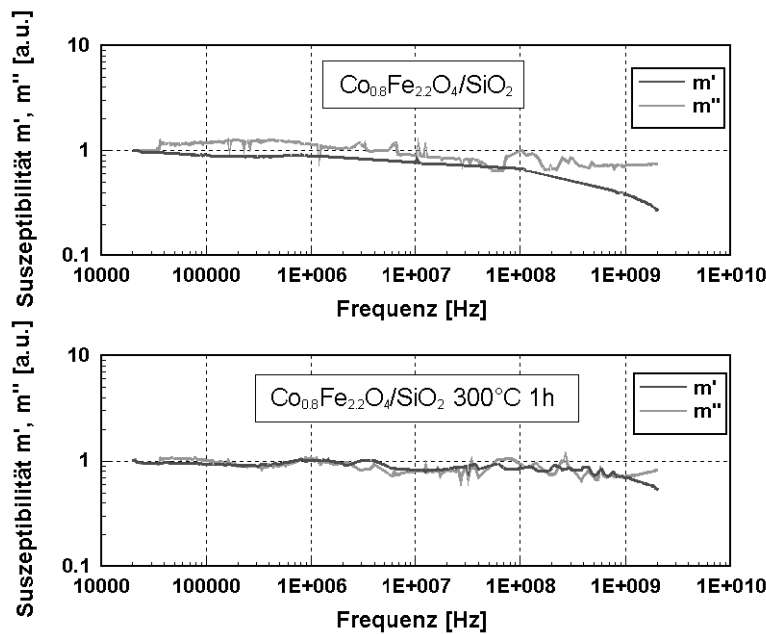


Abb. 19: Vergleich der komplexen Suszeptibilität eines Ferrit/SiO<sub>2</sub>- Nanocomposites gemessen unmittelbar nach der Herstellung und nach Sintern bei 300°C.

Die Abbildungen 14 – 19 legen nahe, daß superparamagnetische Ferrite, die als Nanocomposites aufgebaut sind, schon heute Eigenschaften haben, die für eine technische Anwendung besonders interessant sind. Mögliche Einsatzgebiete für Materialien dieses Typs sind vor allem in der Telekommunikation bei hohen Frequenzen zu sehen. Ein weiteres Anwendungsgebiet für superparamagnetische Ferrite ist die Medizintechnik [31,32]. Hier werden diese Pulver z.B. als Kontrastmittel für Kernspintomographie oder in der lokalen Hyperthermie verwendet.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde eine Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln aus der Gasphase gegeben. Es wurde gezeigt, daß das am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelte Mikrowellenplasmaverfahren in der Lage ist, unagglomerierte und einzeln beschichtete Partikel vom Typ Kern/Hülle in größeren Mengen herzustellen. Dabei kann die Beschichtung entweder eine Keramik oder ein Polymer sein. Die Vorteile solcher beschichteter Teilchen ist darin zu sehen, daß bei einem Verarbeitungsprozeß das Wachstum der Kerne weitgehend vermieden werden kann.

In vielen Fällen sind die besonderen Eigenschaften von Nanowerkstoffen teilchengrößenabhängige Eigenschaften von isolierten Teilchen. Um diese speziellen Eigenschaften auch in einem technischen Bauteil zu erhalten, ist es unbedingt notwendig, die Teilchen so weit zu trennen, daß deren Wechselwirkung minimiert wird. Auch das kann mit Hilfe von beschichteten Nanoteilchen erreicht werden. Als Beispiel für eine besonders interessante physikalische Eigenschaft wurde die Entwicklung von superparamagnetischen Ferriten vorgestellt, deren Anwendungsbereich sich bis in den Gigahertzbereich erstreckt.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, sind Nanocomposites, die aus umhüllten Nanoteilchen bestehen, eine – wenn nicht die einzige – Möglichkeit, Bauteile herzustellen, bei denen man die besonderen, von der Teilchenkleinheit abhängigen Eigenschaften technisch verwerten kann.

## Literatur

1. H. Gleiter, "Nanocrystalline materials", *Prog. in Mat. Science* **33** (1989) 223-315.
2. D. Vollath, D. V. Szabó, "Synthesis of ceramic nanocomposites in a microwave plasma", In *Advances in Science and Technology, Vol. 3B Ceramics: Charting the Future*, ed. by P. Vincencini, Florenz 1995, S. 1261-1268.
3. D. Vollath, D. V. Szabó, "Nanocoated particles: a special type of ceramic powder", *Nanostructured Materials* **4** (1994) 927-938.
4. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, "Ceramics ductile at low temperature", *Nature* **330** (1987) 556-558.
5. H. Gleiter, "Materials with ultrafine microstructures: retrospectives and perspectives", *Nanostructured Materials* **1** (1992) 1-19.
6. H. Hahn, J. A. Eastman, R. W. Siegel, "Processing of nanophase ceramics", *Ceramic Transactions* **B1** (1988) 1115-1122.
7. B. Günther, A. Kumpmann, "Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation", *Nanostructured Materials* **1** (1992) 27-30.
8. K. LaiHing, P. Y. Cheng, M. A. Ducan, "Ultraviolet photolysis in a laser vaporization cluster source: synthesis of novel mixed-metal clusters", *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 6521-6525.
9. G. W. Kriechbaum, P. Kleinschmit, "Superfine oxide powders-flame hydrolysis and hydrothermal synthesis", *Angew. Chem. Adv. Mater.* **101** (1989) 1446-1453.
10. D. Vollath, K. E. Sickafus, R. Varma, "Synthesis of nanocrystalline powders for oxide ceramics by microwave plasma pyrolysis", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **269** (1992) 379-384.
11. D. Vollath, K. E. Sickafus, "Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reactions", *Nanostructured Materials* **1** (1992) 427-437.
12. D. Vollath, K. E. Sickafus, "Synthesis of ceramic oxide powders in a microwave plasma device", *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2978-2984.
13. D. Vollath, K. E. Sickafus, "Synthesis of nanosized ceramic nitride powders by microwave supported plasma reactions", *Nanostructured Materials* **2** (1993) 451-456.
14. W. Chang, G. Skandan, H. Hahn, S. C. Danforth, B. H. Kear, "Chemical Vapor condensation of nanostructured ceramic powders", *Nanostructured Materials* **2** (1994) 345-351.
15. A. D. McDonald, *Microwave Breakdown in Gases*. John Wiley & Sons, New York, 1966.
16. A. Möbius, M. Mühleisen, Deutsches Patent Nr. 195 28 343.0-35 (1995)
17. D. Vollath, A. Möbius, "Design and Application of a TE<sub>11</sub> Cavity for Microwave Plasma Processing", 1<sup>st</sup> World Congress on Microwave Processing, Florida (1997) paper XVII-4
18. D. V. Szabó, D. Vollath, W. Arnold, "Microwave Plasma Synthesis of Nanoparticles: Application of Microwaves to Produce New Materials", eingereicht bei Ceramic Transactions, herausgegeben von der American Ceramic Society, (2000).

19. D. Vollath, D. V. Szabó, B. Seith, Deutsches Patent 196 38 601.2-43 (1997).
20. D. Vollath, D. V. Szabó, J. Fuchs, "Synthesis and Properties of Ceramic-Polymer Composites", *Nanostructured Materials*, **12** 443-438 (1999).
21. P. Roth, private Mitteilung (2000).
22. A. Hospital, P. Roth, "In-situ Mass Growth Measurements of Charged Soot Particles from Low Pressure Flames", *23<sup>rd</sup> Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp. 1573 – 1579, (1990).
23. P. Roth, A. Hospital, "Mass Growth and Coagulation of Soot Particles in Low Pressure Flames", *24<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, pp. 981 – 989, (1992).
24. P. Roth, A. Hospital, "Design and Test of a Particle Mass Spectrometer (PMS)", *J. Aerosol Science*, **25**, 1, 61-73, 1994
25. D. Lindackers, M. G. D. Strecker, P. Roth, C. Janzen, S. E. Pratsinis, "Formation and growth of SiO<sub>2</sub> particles in low pressure H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames doped with SiH<sub>4</sub>", *Combust. Sci. and Tech.* **123** (1997) 287-315.
26. D. Vollath, "Synthese nanokristalliner Keramikpulver in einem Mikrowellenplasma", *KfK Nachrichten* **25** (1993) 139-144.
27. D. V. Szabó, H. Müllejans, "Characterization of nanocomposites by electron microscopy methods", In *Proceedings of the ICEM 13*, **Vol. 2B** (1994) 379-380, Les Éditions de Physique, Paris.
28. L. Néel, *Compt. Rend.* **228** (1949) 664
29. A. Aharoni, *Phys. Rev. A* **135** (1964) 4471
30. J. Smit, H. P. J. Win, "Ferrite", Philips Technische Bibliothek, 1962, S. 305 ff.
31. D. Pfefferer, S. Wagner, M. Kresse, M. Taupitz W. Ebert, "MR-Aniography with Superparamagnetic Iron Oxide Particles: Optimisation of Particle Size and Physico-chemical Properties", *ECR '95, Wien (A)*, 05.-10.03.95
32. A. Jordan, P. Wust, H. Föhling, W. Jahn, A. Hinz, R. Felix, "Inductive heating of ferromagnetic particles and magnetic fluids: physical evaluation of their potential for hyperthermia", *Int. J. Hyperthermia* **9** (1993) 51-68.