



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Reaktorwerkstoffe

**Untersuchungen am Plasma
eines Wechselstrombogens in Methan**

**Beitrag zur Analyse von Pyrolyseprozessen
gasförmiger Kohlenwasserstoffe**

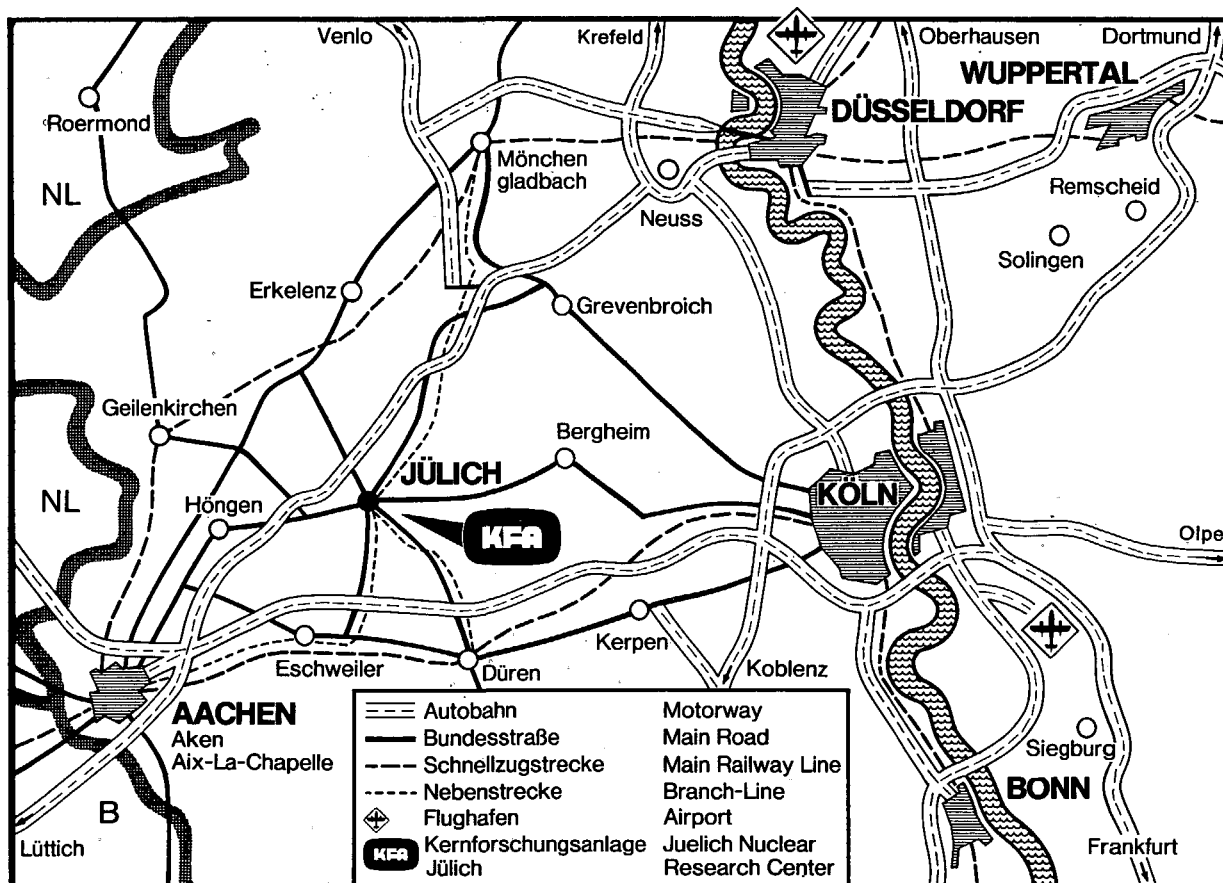
von

G. Heinrich

BIBLIOTHEK

**Jül - 1338
September 1976**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1338

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1338

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

BIBLIOTHEK

Untersuchungen am Plasma eines Wechselstrombogens in Methan

**Beitrag zur Analyse von Pyrolyseprozessen
gasförmiger Kohlenwasserstoffe**

von

G. Heinrich

D 82 (Diss. T. H. Aachen)

INVESTIGATIONS ON PLASMAS OF AN A.C.-ARC

IN METHANE

- A CONTRIBUTION TO THE ANALYSIS OF PYROLYSIS PROCESSES OF GASEOUS HYDROCARBONS -

by

Gerd Heinrich

ABSTRACT

This report presents plasma-spectroscopical investigations of an a.c.-arc in methane, which were performed within the frame of studies about pyrolysis processes leading to the formation of pyrolytic carbon.

The one- and twoatomic plasma-components are investigated in their spatial behaviour with the time. Parameters are the current strength (8 and 12 A), the electrodes' gap (2 and 4 mm) and the methane filling pressure (25, 50, 100, 170, 250 mm Hg). With the help of the concentration behaviour of C_2 and CH conclusions are available about their chemical activity.

For measuring the temperature the rotational states of appropriate radicals are investigated for a Boltzmann distribution. The measurements of the temperature are also performed in their spatial distribution with the time-dependency on the plasma parameters. The thermal state (for example at local thermal equilibrium) should give a possibility for a fundamental theoretical description of the plasma.

The electron-density as a fundamental electrical parameter will be determined in dependency on the plasma parameters from the Hg-line by line-broadening methods. Further electrical parameters are estimated there from: electrical conductivity, electron temperature, ionization temperature.

In the plasma chemical irreversible processes were detected explicitly by the deposit of pyrolytic carbon on a carbon-filament. The deposit will be characterized by the methods used in pyrolytic carbon-characterization.

UNTERSUCHUNGEN AM PLASMA EINES WECHSELSTROMBOGENS
IN METHAN
- BEITRAG ZUR ANALYSE VON PYROLYSEPROZESSEN
GASFÖRMIGER KOHLENWASSERSTOFFE -

von
Gerd Heinrich

KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über plasmaspektroskopische Untersuchungen am Wechselstrombogen in Methan berichtet, die im Hinblick auf Pyrolysevorgänge zur Bildung pyrolytischen Kohlenstoffs vorgenommen wurden.

Die in Emission nachweisbaren ein- und zweiatomigen Plasmakomponenten werden in ihrem räumlich-zeitlichen Verhalten untersucht. Als Parameter werden die Bogenstromstärke (8 und 12 A), der Elektrodenabstand (2 und 4 mm) und der Methan-Fülldruck (25, 50, 100, 170, 250 Torr) variiert. Anhand des Konzentrationsverhaltens von C_2 und CH kann auf deren chemische Aktivität geschlossen werden.

Zur Temperaturmessung werden die Rotationsniveaus geeigneter Radikale bezüglich einer Boltzmann-Verteilung untersucht. Die Temperaturbestimmungen werden ebenfalls räumlich-zeitlich in Abhängigkeit von den Plasmaparametern vorgenommen. Der thermische Zustand (z. B. bei lokalem thermischem Gleichgewicht) soll der grundlegenden theoretischen Beschreibung des Plasmas dienen.

Die Elektronendichte als elektrischer Grundparameter wird anhand der Linienverbreiterung der $H\beta$ -Linie ebenfalls in Abhängigkeit von den Plasmaparametern bestimmt. Weitere elektrische Größen werden hieraus abgeschätzt: elektrische Leitfähigkeit, Elektronentemperatur, Ionisationstemperatur.

Chemisch irreversible Vorgänge im Plasma werden explizit durch die Abscheidung pyrolytischen Kohlenstoffs auf einer Kohlenstoff-Faser nachgewiesen. Das abgeschiedene Material wird mittels der für Pyrokohlenstoff verfügbaren Methoden charakterisiert.

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

=====

		<u>Seite</u>
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2.	Versuchsbedingungen	4
2.1	Apparative Ausrüstung	4
2.1.1	Versuchsaufbau	4
2.1.2	Spektrographische Ausrüstung	4
2.1.3	Photographische Registrierung	5
2.1.4	Aufnahme der Spektren	6
2.1.5	Auswertung der Spektren	7
2.2	Optische Abbildung	7
2.3	Entladungsbedingungen	7
2.3.1	Wahl der Parameter	7
2.3.2	Anregung	7
2.4	Anordnung zur Abscheidung von Kohlenstoff im Plasma	9
3.	Spektrallinien von Molekülen im Wechselstrombogen in Methan	10
3.1	Theoretische Grundlagen zu den Moleküllinien zweiatomiger Moleküle	10
3.1.1	Allgemeines	10
3.1.2	Feinstruktur der Molekülspektren	12
3.1.2.1	Beschreibung des physikalischen Zustandes	12
3.1.2.2	Elektronenzustände	13
3.1.2.3	Schwingungszustände	14
3.1.2.4	Rotationszustände	16
3.1.2.5	Korrekturglieder durch Vektorkopplungen	18
3.1.2.6	Bandenkante und Bandenursprung	20
3.2	Emissions-Spektrum des Wechselstrombogens in Methan	22
3.2.1	Liniennachweis angeregter Moleküle	22
3.2.2	Bestimmung einzelner Rotationslinien	24

	<u>Seite</u>
3.2.2.1 C ₂ -Rotationslinien	24
3.2.2.2 CH-Rotationslinien	27
3.2.2.3 CH ⁺ -Rotationslinien	28
4. Temperaturbestimmungen im Wechselstrom- bogen in Methan	29
4.1 Theoretische Grundlagen zur Intensitäts- verteilung, insbesondere im Hinblick auf thermische Niveaubesetzung	29
4.1.1 Zur Linienintensitätsverteilung in Banden- systemen	29
4.1.2 Erscheinungen der Prädissoziation	32
4.1.3 Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande bei thermischer Niveaubesetzung	33
4.1.4 Bestimmung der effektiven Temperatur aus Bandenlinien	35
4.2 Effektive Rotationstemperaturen im Wechsel- strombogen in Methan	36
4.2.1 Untersuchungen zur Niveaubesetzung einzelner Rotationslinien von CH und C ₂	36
4.2.2 Räumliches Verhalten der effektiven Rotations- temperaturen von CH und C ₂	39
4.2.2.1 Axialer Verlauf	39
4.2.2.2 Radialer Verlauf	40
4.2.3 Abhängigkeit der effektiven Rotationstempe- raturen von den Entladungsbedingungen	42
4.2.4 Verhältnis der effektiven Rotationstempera- turen von CH und C ₂	45
4.2.5 Verhalten der Rotationstemperaturen von CH und C ₂ bei Zufuhr eines Inertgases	46
4.2.6 Folgerungen aus dem Verhalten der effektiven Rotationstemperatur für das Plasma	47
5. Intensitätsverhalten nachweisbarer Plasma- komponenten im Wechselstrombogen in Methan	49
5.1 Theoretisch mögliche Reaktionsmechanismen der nachgewiesenen Plasmakomponenten	49
5.2 Intensitätsverhalten der in Emission nachge- wiesenen Plasmakomponenten	53

	<u>Seite</u>
5.2.1 Räumliches Verhalten der Linienintensitäten	53
5.2.1.1 Axiale Intensitätsverteilung	53
5.2.1.2 Radiale Intensitätsverteilung	60
5.2.1.3 Relatives Intensitätsverhalten	64
5.2.2 Linien-Intensitätsverhalten bei verschiedenen Entladungsbedingungen	66
5.2.3 Einfluß auf das Intensitätsverhalten bei Argon-Zugabe	68
5.2.4 Folgerungen aus den Untersuchungen zum Intensitätsverhalten	69
6. Elektrische Parameter des Wechselstrombogen-Plasmas in Methan	71
6.1 Theoretische Grundlagen	71
6.1.1 Plasmaschwingung, Debye'sche Wellenzahl, Elektronendichte	71
6.1.1.1 Bestimmung der Elektronendichte durch die Verbreiterung der H_{β} -Linie	72
6.1.2 Elektrische Leitfähigkeit, Elektronenbeweglichkeit und mittlere freie Weglänge der Elektronen	75
6.1.3 Ionisation	76
6.2 Experimentelle Untersuchungen	78
6.2.1 Bogenbrennspannung	78
6.2.2 Elektronendichte	79
6.2.3 Mittlere freie Weglänge der Elektronen, Elektronenbeweglichkeit, elektrische Leitfähigkeit	84
6.2.4 Temperatur des Ionisationsprozesses, Ionisationsgrad	88
6.2.5 Ergänzende abgeleitete Variablen des Plasmas	90
7. Abscheidung und Charakterisierung von Kohlenstoff, der im Wechselstrombogen-Plasma in Methan entsteht	91
7.1 Eigenschaften und Charakterisierung von pyrolytischem Kohlenstoff	91
7.1.1 Zur Struktur des Kohlenstoffs, der im Fließbett abgeschieden wird	91

	<u>Seite</u>
7.1.2 Charakterisierungsmethoden	92
7.1.2.1 Schwebedichte	92
7.1.2.2 Röntgen-Kleinwinkelstreuung zur Mikroporositätsmessung	92
7.1.2.3 Orientierungsanisotropie	93
7.1.2.4 Keramographische Aufnahmen	94
7.1.2.5 Untersuchungen mit dem Transmissions- elektronenmikroskop (TEM)	95
7.1.2.6 Untersuchungen durch paramagnetische Spinresonanz (ESR)	95
7.1.2.7 Scheinbare Kristallitgröße und mittlerer Schichtabstand	95
7.2 Abscheidung von pyrolytischem Kohlenstoff im Wechselstrombogen	96
7.2.1 Phänomenologisches zur Abscheidung von Kohlenstoff auf einer Faser im Wechsel- strombogen-Plasma	96
7.2.2 Charakterisierung des im Wechselstrombogen- Plasma abgeschiedenen Kohlenstoffs	100
7.2.2.1 Schwebedichte	100
7.2.2.2 Mikroporosität	102
7.2.2.3 Scheinbare Kristallitgröße und Schicht- ebenenabstand	104
7.2.2.4 Orientierungsanisotropie	105
7.2.2.5 Keramographische Untersuchungen	106
7.2.2.6 Untersuchungen mit Transmissionselektronen- mikroskop	107
7.2.2.7 Untersuchungen durch Elektronenspinresonanz	110
8. Zusammenfassung	111
9. Anhang	115
10. Literatur	117

1. Einleitung und Aufgabenstellung =====

1.1 Einleitung

Die Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe hat auf dem Gebiet der Reaktorwerkstoffe eine entscheidende Bedeutung erlangt. Bei diesem Prozeß werden durch thermische Zersetzung von vorwiegend Methan, Propen, Äthin beziehungsweise Mischgasen in Fließbetten im Temperaturbereich zwischen 1200° und 2000°C die kugelförmigen, einige Zehntel mm großen Brenn- und Brutstoffpartikel mit pyrolytischen Kohlenstoffhüllschichten umgeben. Diese sogenannten 'coated particles' genügen den hohen Anforderungen von Technik und Sicherheit und haben die Voraussetzungen zum Betrieb von Hochtemperatur-Reaktoren mitgeschaffen¹⁻³⁾.

Aufgrund dieser Bedeutung der Pyrolyseprozesse wurde bereits eine große Anzahl von Untersuchungen durchgeführt, die zur Aufklärung einzelner Mechanismen beigetragen haben. Eine Literaturübersicht haben z.B. Sütterlin⁴⁾ bzw. Avni und Nickel⁵⁾ gegeben, ferner sei noch auf die Arbeiten anderer Autoren zu dieser Fragestellung verwiesen⁶⁻²⁰⁾.

Das Hauptinteresse der Untersuchungen, soweit sie sich auf den Pyrolyseprozeß beziehen, galt dabei den Produktbildungen, dem Verhalten bei Zusatz von Radikalfängern oder der Beimischung organischer Verbindungen, die einen Einfluß auf den Pyrolyseprozeß haben können. Des weiteren wurden Bildungsrate und Eigenschaften des pyrolytischen Kohlenstoffs untersucht.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß eine lückenlose Erklärung des Kohlenstoff-Entstehungsprozesses aus der Gasphase anhand der bisherigen Versuchsergebnisse nicht möglich ist. Ferner liegen über den eigentlichen Abscheidungsmechanismus in der Literatur nur wenige, teilweise widersprüchliche Angaben vor. Daher wurden am Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH weiterführende Untersuchungen zu diesem Problembereich vorgenommen.

Mit Hilfe der früheren Ergebnisse aus Experimenten mit der statischen Abscheidung wurde eine Modellvorstellung zur pyrolytischen Kohlenstoffbildung entwickelt^{4,21-23)}.

Diese geht, zumindest was die statische Abscheidung auf einem erhitzten Draht anbelangt, davon aus, daß sich um diesen vor der eigentlichen Abscheidung ein Plasma mit ganz spezifischen Eigenschaften ausbildet. Insbesondere durch vertiefte Kenntnisse solcher Plasmazonen scheinen weitere Erklärungen möglich.

In Ermangelung umfassender Methoden zur Plasmadiagnostik ergeben sich jedoch zusätzliche, stark erschwerende Hindernisse. Um kontaktfrei arbeitende Untersuchungsmethoden anwenden zu können, müßten beispielsweise die Plasmakomponenten angeregt werden. Eine Anregung würde seinerseits jedoch den Pyrolyseprozeß selbst wieder entscheidend beeinflussen. Daher erscheint es zweckmäßiger, durch bekannte Methoden Kohlenwasserstoff-Plasmen direkt zu erzeugen und daraus Ergebnisse zu gewinnen. Im Hinblick darauf wurden Untersuchungen vorgenommen durch

- Mikrowellenentladungen, bei denen etwa der gleiche Temperaturbereich wie bei den statischen und Fließbett-Abscheidungen betrachtet wird, und
- Lichtbogenentladungen, die im Druckbereich der statischen Abscheidungsexperimente beziehungsweise des Pyrolyse-gas-Partialdruckes in Fließbetten bei Brennstoffteilchen-Beschichtungen möglich sind.

Während die erste Methode von Avni, Nickel et al.⁵⁾ angewandt wurde, bildet die zweite Gegenstand dieser Arbeit.

1.2 Aufgabenstellung

Für die Entladung wurde der Wechselstrombogen angewendet. Damit sollten ungünstige Einflüsse, wie sie bei Gleichstrombögen infolge von Ionisierungseffekten durch überthermische Elektronen in den Elektrodenfallgebieten bevorzugt auftreten, gering gehalten werden.

Von den nachweisbaren Plasmakomponenten ausgehend sollte deren Verhalten bei unterschiedlichen Entladungsbedingungen mittels spektroskopischer Methoden untersucht werden.

Dazu wurden die folgenden Parameter variiert:

- Methan-Fülldruck
- Entladungsdauer
- Elektrodenabstand
- Stromstärke.

Die Untersuchung der räumlichen Verteilung der Plasmakomponenten sollte zur eingehenderen Klärung der die Eigenschaften und Zusammensetzung der Plasmasäule betreffenden Fragen beitragen. Diese sind andererseits in Zusammenhang mit physikalischen Zustandsgrößen des Plasmas zu interpretieren. Verschiedene Temperaturmessungen anhand von Moleküllinien sollten daher des weiteren ergeben, ob ein (lokales) thermisches Gleichgewicht angenommen werden kann. Neben der Frage des thermischen Ausgleichs und der damit verbundenen Möglichkeit zur Definition einer Gastemperatur ist die des energetischen Gleichgewichts von nicht minderer Bedeutung. Insbesondere sollte sich in diesem Zusammenhang zeigen, ob im Plasma vorwiegend chemische Reaktionen stattfinden, diese jedoch gegebenenfalls einen detaillierten Gleichgewichtszustand anstreben. Sollten sich anhand der experimentellen Ergebnisse derlei günstige Bedingungen finden lassen, so wäre das Plasma in seinen wichtigsten Eigenschaften durch ein Modell darzustellen. Auf diese Weise würde eine auf eine geringe Anzahl begrenzte Parameterzahl zur Charakterisierung genügen.

Neben den thermodynamischen Grundparametern wurde auch das Verhalten der wichtigsten elektrischen untersucht. Durch Meßmethoden der Linienverbreiterung wurde dies für die freien Elektronen durchgeführt, von denen man im vorliegenden Plasma annehmen könnte, daß sie neben ihren Eigenschaften als Ladungsträger zur Aufrechterhaltung des Wechselstrombogens auch als Reaktionsträger bei den Entladungen teilnehmen. Auch hierbei sollte sich der Einfluß der oben angegebenen Parameter bei verschiedenen Änderungen zeigen. Des weiteren sollten von der Elektronendichte ableitbare Größen diskutiert werden.

Zur Feststellung, ob im Wechselstrombogen ein latenter Zustand vorliegt, aufgrund dessen bei Einbringen eines festen Gegenstandes in das Plasma eine Abscheidung durch Pyrolyseprozesse einsetzt, wurde in Versuchen eine Kohlenstoff-Faser quer durch die Bogensäule gespannt. Eine hierauf abgeschiedene Kohlenstoffschicht wurde anhand der verschiedenen Charakterisierungsmethoden untersucht, die in der Werkstoffuntersuchung von Pyrokohlenstoff verfügbar sind.

2. Versuchsbedingungen =====

2.1 Apparative Ausrüstung

2.1.1 Versuchsaufbau

Die wesentlichen Bestandteile der apparativen Ausrüstung zur Versuchsdurchführung sind in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Entladungskammer enthält eine drehbare Elektrodenanordnung, die bis zu fünf Elektrodenpaare aufnehmen kann. Vor jeder Entladung wurde bis zu einem Druck von maximal 10^{-2} Torr evakuiert und anschließend zweimal mit Argon und einmal mit Methan gespült. Für Korrekturmessungen und ähnliches standen eine Hg-Dampflampe und eine Wolframlampe zur Verfügung.

2.1.2 Spektrographische Ausrüstung

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mittels eines 2m-Plangitter-Spektrographen (Fa. RSV) in Ebert-Aufstellung durchgeführt. Seine technischen Daten sind:

Spaltbreite: 30 μ m
Spalthöhe: 2-16 mm
Gitter: 2160 und 1200 Linien/mm

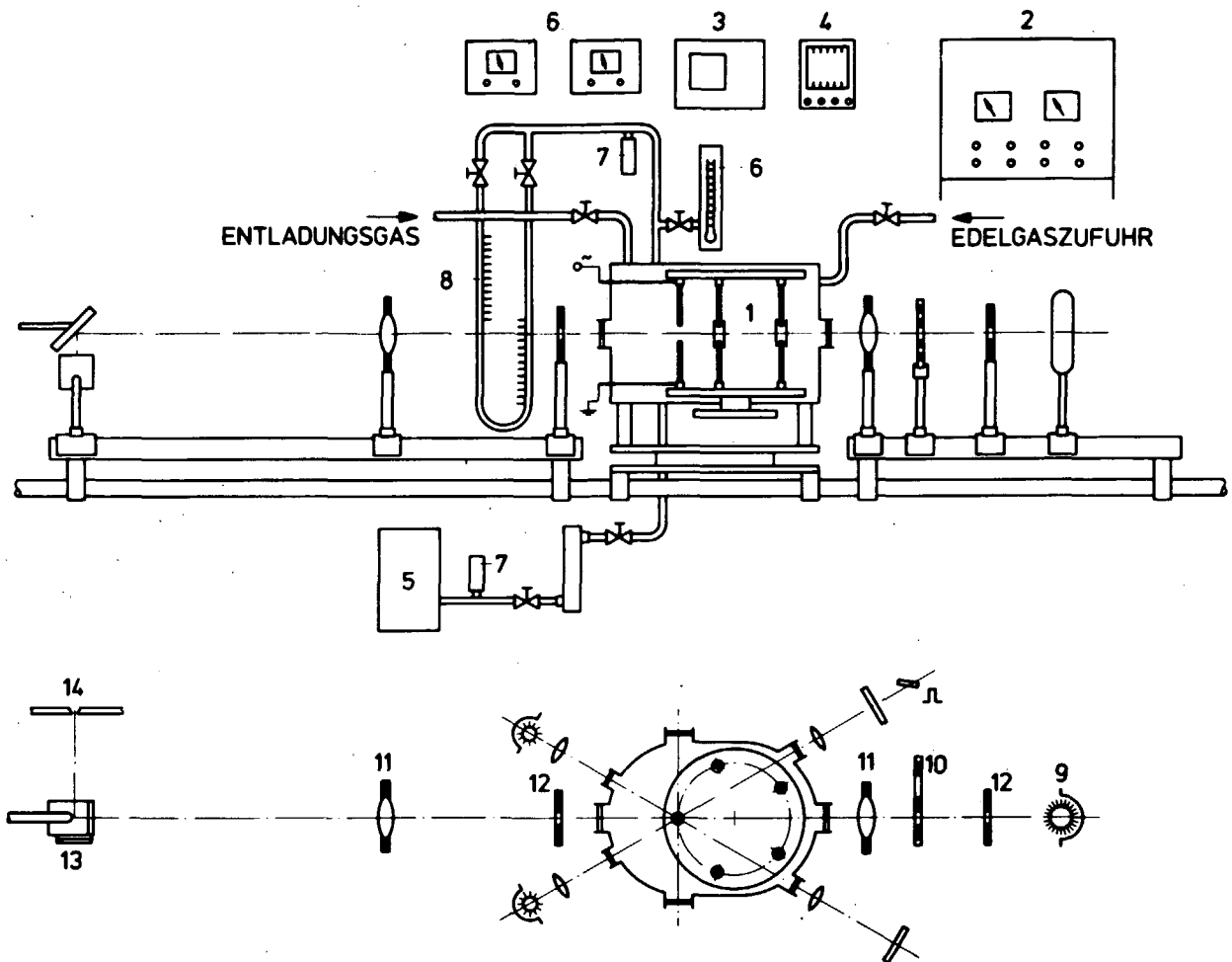


Abb. 1: Schematischer Versuchsaufbau

1. Entladungskammer	8. U-Rohr-Manometer
2. Anregungsgerät	9. Eichlampen
3. Oszilloscope	10. rotierender Sektor
4. Schreiber	11. Sammellinsen
5. Diffusionspumpe	12. Blende
6. Vakuum-Meßgeräte	13. Umlenkspiegel
7. Meßröhre	14. Eintrittsspalt des Spektrographen

2.1.3 Photographische Registrierung

Als Photomaterial wurden Kodak SA-1 und SA-3-Platten verwendet. Sie wurden bei 20°C 4 min lang in Kodak D-19-Entwickler behandelt. Die Plattenkonstanten (γ -, $\mathcal{K}$ -Werte) wurden für den benutzten Spektralbereich mittels Eichlampen ermittelt; sie sind im Anhang (A2) aufgetragen.

2.1.4 Aufnahme der Spektren

Hier wurden die Intensitätsverteilungen der Linien in axialer Richtung (Längsspektren) und - in den in Abb. 2 eingezeichneten Bogengebieten - in radialer Richtung (Querspektren) untersucht.

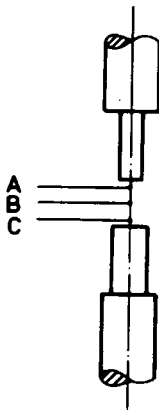


Abb. 2:

Untersuchte Bogenzonen bei Querspektrogrammen (schematisch)

A = Bogengebiet vor der auf hohem elektrischen Potential liegenden Elektrode

B = Gebiet der Bogenmitte

C = Bogengebiet vor der auf Masse liegenden Elektrode

Bei den Querspektren konnte durch einen zweiten Spiegel (in Abb. 1 angedeutet) die Drehung der Bildebene um 90 Grad erreicht werden. Die anderen optischen Abbildungsbedingungen waren für Längs- und Querspektren identisch. Jedes Spektrum besteht aus drei bis sieben Einzelbelichtungen. Die Spektren wurden in folgenden Zeitintervallen analysiert: 5-15 s, 25-35 s, 55-65 s.

Die Elektroden wurden aus Grafitstäben (6 mm Durchmesser, Fa. Ringsdorff, RW-0) angefertigt und hatten, wie Abb. 2 zeigt, unterschiedliche Durchmesser, nämlich 1,8 mm bei der oberen und 3,2 mm bei der unteren Elektrode.⁺⁾

⁺⁾ Ursprünglich wurden die Entladungen zwischen W-Elektroden gleicher Durchmesser vorgenommen; die Spektren wurden mit denen reiner C-Elektroden verglichen. Da zwar die gleichen Banden gefunden wurden, sich jedoch einige Schwierigkeiten bei der Ausführung mit W-Elektroden ergaben (störende W-Linien im Spektrum, störende W-Einlagerungen in Abscheidungen von Kohlenstoff im Plasma), wurden schließlich nur noch Grafitelektroden benutzt.

2.1.5 Auswertung der Spektren

Schwärzungsmessungen und Linienprofilzeichnungen wurden am Doppelprojektor (Fa. Steinheil) mit selbstregistrierendem Photometer oder Schnellphotometer (Fa. Jenoptik) durchgeführt.

2.2 Optische Abbildung

Der Lichtbogen wurde auf den Eintrittsspalt des Spektrographen abgebildet. Die optische Anordnung zeigt Abb. 1. Die Gegenstandsweite betrug 275 mm, die Bildweite 890 mm. Die Linsenbrennweite wurde experimentell durch Abbildung von Airy-Scheibchen zu 210.1 mm bestimmt. Hieraus ergab sich bildseitig eine Lateralvergrößerung von 3.16. Das Strahlenbündel hatte objektseitig einen Gesamtöffnungswinkel von 3.7 Grad.

2.3 Entladungsbedingungen

2.3.1 Wahl der Parameter

Für die Untersuchungen wurden die makroskopischen Plasma-parameter Druck, Stromstärke und Elektrodenabstand folgendermaßen variiert:

Methan-Fülldruck: 25, 50, 100, 170, 250 Torr

Bogen-Impulsstrom: 8 und 12 A.

Elektrodenabstand: 2 und 4 mm.

2.3.2 Anregung

Wie eingangs gesagt, erfolgte die Entladung in einem Wechselstrombogen. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung der elektrischen Anordnung.

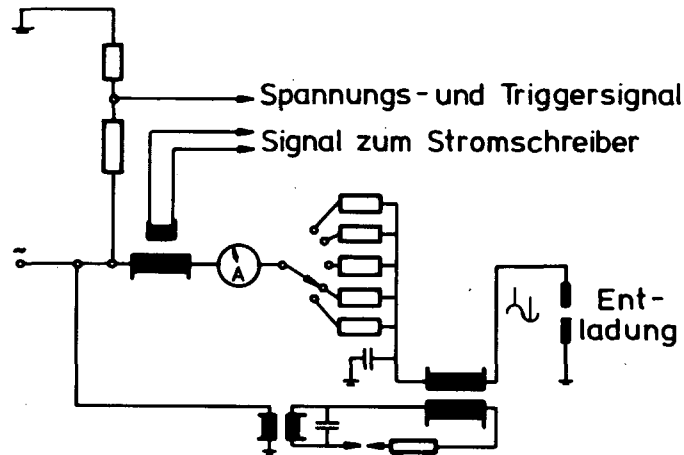


Abb. 3: Schematische Darstellung der Bogen-Anregung

Eine sinusförmige Spannung lag mit Netzfrequenz an der oberen Elektrode mit einem Scheitelwert von ± 150 V gegen die auf Masse liegende untere Elektrode. Ein überlagerter Hochspannungsfunke konnte mittels einer Verzögerungseinheit in mehreren, gleichen Schritten relativ zu ihrer Phase verschoben werden. Vorversuche ergaben, daß ein maximaler Phasenabbau erzielt wurde, wenn die Zündung bei einem Phasenwert von $5\pi/12$ bzw. $17\pi/12$ erfolgte. Die Charakteristik der Bogenspannung wird durch die Abb. 4 verdeutlicht:

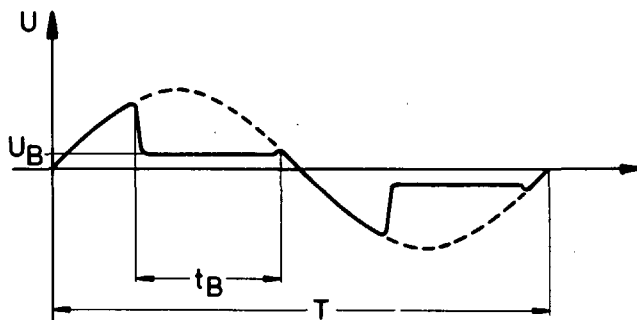


Abb. 4: Charakteristik der Bogenspannung

der Hochspannungsfunke liegt bei jeder Halbwelle an, so daß sich nach Zündung des Bogens während einer Betriebszeit $t_B = 8 \text{ ms}$ eine Betriebsspannung U_B von etwa $\pm 25 \text{ Volt}$ gegen Masse einstellt. Die Entladung erlischt vor jedem Nulldurchgang, so daß eine pulsierende Bogenentladung vorliegt.

2.4 Anordnung zur Abscheidung von Kohlenstoff im Plasma

Die Abscheidung von Kohlenstoff aus der Gasphase durch Pyrolyse wurde durch Verwendung einer Kohlenstoff-Faser gemäß Abb. 5 untersucht:

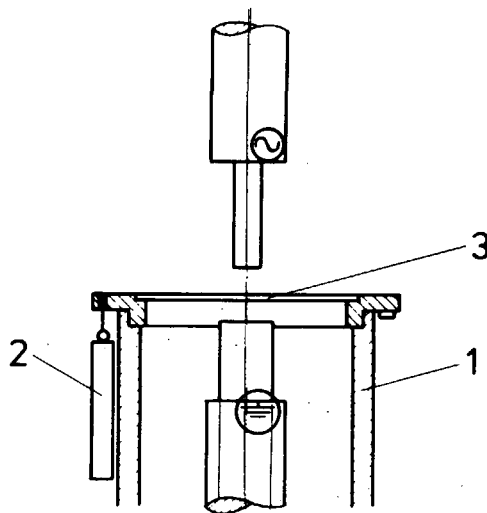


Abb. 5:

Versuchsanordnung zur Beschichtung einer Kohlenstoff-Faser mit Kohlenstoff, der im Plasma durch Pyrolysereaktionen in Methan abgeschieden wird.

- 1- Isolierkörper
- 2- Gewicht zur Straffung des Kohlefadens
- 3- Kohlefaden

Ein zylindrischer Isolationskörper umgibt die untere Elektrode. Darauf befindet sich ein Ring mit feinen Bohrungen, durch die die Kohlenstoff-Faser (ca. $0.2 - 0.3 \text{ mm}$ Durchmesser) geführt und mittels eines Gewichts gestrafft wird. Bei den hier beschriebenen diesbezüglichen Versuchen verlief der Faden in der Mitte zwischen den Elektroden.

3. Spektrallinien von Molekülen im Wechselstrombogen in Methan =====

Wie einleitend bereits vorausgeschickt, beziehen sich die spektroskopischen Untersuchungen vorwiegend auf Moleküllinien. In diesem Abschnitt sollen deshalb nach einer kurzen Darstellung der wichtigsten theoretischen Grundlagen die Molekülspektren im untersuchten Spektralbereich dargestellt und diskutiert werden. Ferner sollen diejenigen hinsichtlich der Feinstruktur näher analysiert werden, die für die weiteren Untersuchungen am Plasma zur Anwendung gelangen.

3.1 Theoretische Grundlagen zu den Moleküllinien zweiatomiger Moleküle

3.1.1 Allgemeines

Während bei der Anregung eines Atoms normalerweise eine einzige Linie (abgesehen von Linienaufspaltungen) bei einem bestimmten Übergang ausgesandt wird, treten bei Molekülen Liniengruppen auf (siehe z.B. Spektrum im Anhang (A1)). Diese Spektren werden meist als Banden bezeichnet, da sie bei ungenügender Auflösung ein strukturloses, bandförmiges Aussehen haben.

Die nähere Betrachtung zweiatomiger Molekülspektren läßt eine dreifache Struktur erkennen, die von einer Aufteilung der Gesamtenergie des Moleküls in drei gequantelte Energiestufen herrührt. Es sind dies:

1. die Elektronenanregungsenergie E_e , die bei stationärem Zustand der Kerne die Gesamtenergie ausmachen würde,
2. die Schwingungsenergie E_v , welche in der gegenseitigen Schwingung der Atome bzw. Atomkerne im Molekül enthalten ist, und
3. die Rotationsenergie E_r als kinetische Energie der Molekülrotation um eine zur Kernverbindungsline senkrechte Achse.

Somit läßt sich für die Gesamtenergie der Ansatz schreiben:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (1)$$

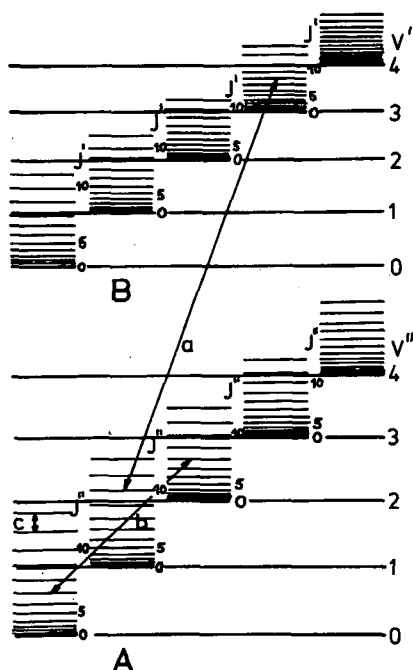


Abb. 6:

Schwingungs-Rotationsniveaus zweier angeregter Elektronenzustände eines zweiatomigen Moleküls (nach 24)

In Abb. 6 sind zur Verdeutlichung einige Schwingungs- und Rotationsniveaus für zwei Elektronenzustände dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile deuten die grundsätzlich möglichen Übergangsformen an. Fall c) entspricht einem reinen Rotationsspektrum und b) dem Übergang bei gleichzeitiger Änderung der Schwingungs- und Rotationsniveaus. Die ausgesandten Wellenlängen liegen hierbei im fernen Infrarot ($\approx 100 \mu\text{m}$) bzw. nahen Infrarot und kommen für die hier beschriebenen Untersuchungen nicht in Betracht. Nur der energiereichste Übergang a) mit gleichzeitiger Elektronenanregung wird ausgenutzt; die Spektren liegen im Sichtbaren bis Ultraviolett.

3.1.2 Feinstruktur der Molekülspektren

3.1.2.1 Beschreibung des physikalischen Zustandes

Aufgrund der Aussagen des vorangegangenen Abschnitts kann der physikalische Zustand eines zweiatomigen Moleküls durch die Bewegung der Elektronen und der Kerne ausgedrückt werden, so daß die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für dieses System die Form hat:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \Delta_k \Psi + \sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \Delta_l \Psi + (E - V) \Psi = 0 \quad (2)$$

Der Operator Δ_k wirkt auf die Koordinaten der Elektronen mit der Masse m und Δ_l auf die Kerne mit den Massen M_l . Eine Auflösung (2) zur Bestimmung der Eigenfunktionen gemäß der Energieaufteilung (1) ist näherungsweise möglich durch den Produktansatz

$$\Psi = \Psi_e \cdot \frac{1}{r} \Psi_v \cdot \Psi_r \quad (3)$$

Dabei beschreibt Ψ_e die Bewegung der Elektronen im Feld ruhender Kerne, vorausgesetzt, daß sich Ψ_e mit veränderlichem Kernabstand wenig ändert. Ψ_v ist die Schwingungseigenfunktion eines linearen Oszillators (Abhängigkeit nur vom Kernabstand) und Ψ_r die Rotations-Eigenfunktion, die nur von der Orientierung des Moleküls im Raum abhängig ist. Es zeigt sich somit, daß die Energieaufteilung (1) nur dann näherungsweise gilt, wenn Wechselwirkungen verschiedener Art vernachlässigt werden. Es wurde jedoch in der Literatur²⁵⁾ gezeigt, daß auch bei Berücksichtigung von Elektronenspin und magnetischer Wechselwirkung die Näherung (3) ihre volle Gültigkeit hat.

Wie in gezielten Experimenten bewiesen werden konnte, genügen die daraus erhaltenen Ergebnisse weitgehend für Untersuchungen von Molekülspektren.

3.1.2.2 Elektronenzustände

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für Ψ_e liefert im einfachsten Fall der Bewegung eines Elektrons im Feld zweier feststehender Kerne eine unendliche Schar positiver Energiewerte, dagegen nur diskrete negative, so wie es beim Wasserstoff-Atom der Fall ist. Die quantitative Bestimmung der allein interessierenden negativen Werte, die ja den gebundenen Zuständen entsprechen, wird für den idealisierten und nur begrenzt gültigen Fall der Verbindung²⁶⁾ zweier Kerne unter Beachtung des Pauli-Prinzips vorgenommen, so daß analog zu den Atomelektronen die des Moleküls durch vier Quantenzahlen beschrieben werden können:

1. die Hauptquantenzahl n charakterisiert das Orbital des Elektrons; sie nimmt die ganzzahligen Werte 0, 1, 2, ... an.
2. Die Bahndrehimpulsquantenzahl l gibt in Einheiten von $\hbar$ den Betrag des Bahndrehimpulses $\vec{l}$ an:

$$|\vec{l}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar \approx l \hbar \quad \text{mit } l \leq n-1 \quad (4)$$

3. Die Quantenzahl λ steht für die gequantelte Komponente $\vec{\lambda}$ des Bahndrehimpulses in axialer Feldrichtung der beiden positiven Kerne:

$$|\vec{\lambda}| = \lambda \hbar, \quad \lambda = l, l-1, \dots, 0 \quad (5)$$

4. Die Quantenzahl s bezieht sich auf den Elektronenspin; sie nimmt die Werte $\pm \frac{1}{2}$ an. Für seine Orientierung ist wieder die Kernverbindungsline maßgebend.

Wie beim Atom ist das Molekülelektron gekennzeichnet durch den numerischen Wert von n , die Buchstaben s, p, d, f , zur Andeutung $l = 0, 1, 2, 3, \dots$, und die Buchstaben $\sigma, \pi, \delta, \phi, \dots$, um $\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ auszudrücken.

Bei Molekülen mit mehreren Elektronen ist die Kopplung der einzelnen Valenzelektronen mit dem axialen Feld der beiden Kerne dominant, so daß sich die $\vec{\lambda}_i$ zu $\vec{\Lambda}$ zusammensetzen mit

$$|\vec{\Lambda}| = \Lambda \hbar, \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

wobei für $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$ die Schreibweise $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ steht. Für Elektronensprünge gilt die Auswahlregel

$$\Delta \Lambda = \pm 1 \text{ oder } 0 \quad (7)$$

Der resultierende Eigendrehimpuls $\vec{S}$ der Elektronenhülle spaltet im Feld der positiven Kerne in die Komponenten $|\vec{S}| = S, S-1, \dots, -S$ in Richtung $\vec{\Lambda}$ auf. Die Anzahl der Multipletts eines zu einem bestimmten Wert von $\vec{\Lambda}$ gehörenden Termes ist $2S+1$. Diese Terme unterscheiden sich voneinander durch die Quantenzahl des resultierenden Drehimpulses

$$\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{S} \quad (8)$$

der Elektronenhülle um die Kernverbindungsline. Der durch das Elektron eines Moleküls bestimmte Zustand wird ausgedrückt, indem die Multiplizität $(2S+1)$ als oberer Index vor den die Quantenzahl charakterisierenden griechischen Buchstaben geschrieben wird, während der Wert von Ω als unterer Index dahinter gesetzt wird.

Zum Beispiel bedeutet $^3\Pi_2$ eine Dublett-Aufspaltung (Multiplizität $3 \hat{=} \text{Spin}1$), $\Lambda = 1$, $\Omega = 2$ (also $|\vec{S}| = 1$).

3.1.2.3 Schwingungszustände

Die Schwingungszustände zweiatomiger Moleküle ergeben sich näherungsweise aus der Schrödinger-Gleichung als Eigenwerte für Ψ_v durch den Ansatz eines linearen Oszillator-Potentials (bei Entfernung der Kerne aus der Gleichgewichtslage wirkt eine der Auslenkung proportionale rücktreibende Kraft).

Hierfür wird ein mit dem einen Kern fest verbundenes Koordinatensystem gewählt, um die Bewegung beider Kerne auf die eines einzelnen mit der reduzierten Masse

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (9)$$

und der Abstandsänderung

$$\rho = r - r_e \quad (10)$$

zu transformieren. Dabei ist r_e der Kernabstand im Gleichgewichtszustand.

Im einfachsten Fall des harmonischen Oszillators steht für die potentielle Energie

$$V = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2 \quad (11)$$

mit $k = 4\pi^2 \mu \nu^2 = \mu \omega^2 \quad (12)$

(ω = Schwingungsfrequenz des Oszillators)

Die Lösung wird beispielsweise bei Messiah²⁷⁾ sehr ausführlich mittels Operatormethode durchgeführt; man erhält als Energieeigenwerte

$$E_v = \hbar \omega \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (13)$$

($v = 0, 1, 2, \dots$ Schwingungsquantenzahl)

bzw. als Terme

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega' \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$
$$(\omega' = \omega / 2\pi c)$$

Danach bestehen die Energieniveauschemata der Schwingung aus äquidistanten Stufen mit dem kleinsten Wert $\hbar \nu_0 / 2$. Das Parabelpotential vermag allerdings die wahre Potentialkurve nur um das Gebiet des Minimums anzugleichen. Die Annäherung wird um so unbrauchbarer, je mehr die Extremfälle in Betracht zu ziehen sind: bei ständig sich verringerndem Kernabstand wirken insbesondere die abstoßenden Kräfte, während im entgegengesetzten Fall Dissoziation eintritt. In Ansätzen mit dem anharmonischen Oszillator-

potential (in Abb. 7 für den $^3\Pi$ Zustand des C_2 -Radikals dargestellt) konnten insbesondere Morse und Rydberg gute Näherungen erzielen. Die Eigenfunktionen ergeben sich aus denen des harmonischen Ansatzes durch zusätzliche Störglieder.

Die Lösungen führen zu den Termen

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \quad (15)$$

(ω_e entspricht infinitesimalen Schwingungen um die Gleichgewichtslage, x_e, y_e sind Molekülkonstanten; es gilt

$$\omega_e x_e \ll \omega_e, \omega_e y_e \ll \omega_e.$$

Aus (15) läßt sich leicht entnehmen, daß die Differenz zweier aufeinanderfolgender Niveaus mit wachsender Schwingungszahl abnimmt. Für den anharmonischen Oszillator gelten die Auswahlregeln $\Delta v = \pm 1$ und mit stark abnehmender Wahrscheinlichkeit $\Delta v = \pm 2, 3$.

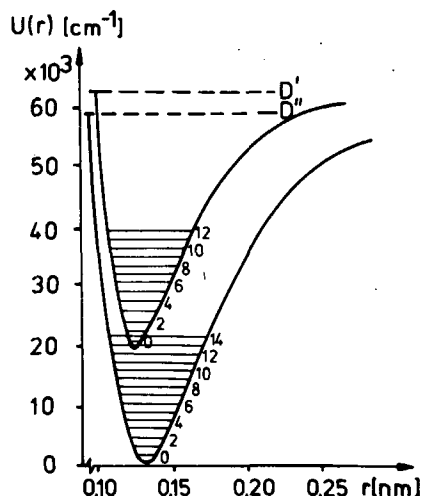


Abb. 7:

Potentialkurve der C_2 -Swan-Banden (nach 28)

3.1.2.4 Rotationszustände

Als Eigenfunktionen bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für Ψ_r ergeben sich durch Übergang in ein Kugelkoordinatensystem die Kugelfunktionen. Das liefert für die diskreten Zustände der Rotationsenergie

$$E_r = \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} J(J+1) = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) = hc B J(J+1) \quad (16)$$

(I = Trägheitsmoment; B = Molekülkonstante in cm^{-1} ; B ist geringfügig abhängig vom Elektronenzustand und der Schwingungsquantenzahl v).

Bei Berücksichtigung der auf die Kerne wirkenden Zentrifugalkraft ergibt sich noch eine zusätzliche Korrekturgröße D, so daß sich für die Terme schreiben läßt:

$$G(r) = B J(J+1) - D J^2(J+1)^2 \quad (16a)$$

$|\vec{J}|$ ist mit I verbunden durch die Beziehung

$$|\vec{J}| = I \omega_r \quad (17)$$

woraus wegen

$$\begin{aligned} |\vec{J}| &= \hbar \sqrt{J(J+1)} \quad \text{mit } J=0,1,2,3,\dots \\ \omega_r &= \frac{\hbar}{I} \sqrt{J(J+1)} \end{aligned} \quad (18)$$

folgt.

Für erlaubte optische Übergänge zwischen Rotationstermen liefert die Wellenmechanik die Auswahlregeln

$$\Delta J = \pm 1 \quad \text{oder } 0 \quad (19)$$

so daß also jeder Rotationszustand nur mit seinen beiden Nachbarzuständen kombiniert oder unverändert bleibt (mit Ausnahme von $\Sigma \rightarrow \Sigma$ -Übergängen, für die $\Delta J=0$ verboten ist). Aufgrund der Auswahlregeln (19) zerfällt eine Bande in drei Zweige von Linien, die je nach Elektronensprung mit unterschiedlichen Intensitäten auftreten.

Im einzelnen gelten die Beziehungen (s. Abb. 8):

$J+1 \rightarrow J$	: R-Zweig
$J \rightarrow J$	: Q-Zweig
$J-1 \rightarrow J$	: P-Zweig

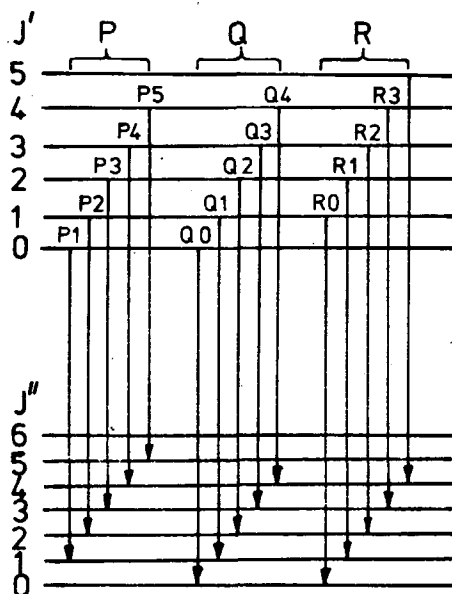


Abb. 8:

Übergänge verschiedener Rotationszustände, die in einer Schwingungsbande P-, Q- und R-Zweige bewirken (nach 28)

3.1.2.5 Korrekturglieder_durch_Vektorkopplungen

Für viele praktische Fälle (z.B. Linienbestimmungen) kann auf Korrekturglieder, die durch Berücksichtigung der Kopplung der einzelnen Bewegungsformen untereinander eingeführt werden, nicht ganz verzichtet werden. Die Wechselwirkung von Elektronenbewegung und Schwingung kann vernachlässigt werden, da die Eigenwerte der Schwingungsenergie unabhängig vom Elektronenzustand sind.

Die Berücksichtigung der Kopplung zwischen Schwingung und Rotation führt zu Störgliedern bei der Potentialfunktion (siehe ²⁹), die für kleine Schwingungsquantenzahlen unberücksichtigt bleiben können. Dagegen müssen die durch Wechselwirkung von Elektronenbewegung und Rotation bedingten Korrekturglieder beachtet werden.

Die Vektoren, entsprechend den verschiedenen molekularen Quantenzahlen, können untereinander und mit dem von der Kernrotation herrührenden Drehimpuls kombinieren:

die verschiedenen Möglichkeiten wurden von Hund²⁹⁾ untersucht und sind beispielsweise ausführlich bei Mulliken²⁹⁾ angegeben.

Der Kopplungsfall a) entspricht einer starken Spin-Bahn-Kopplung, jedoch schwacher Kopplung der Kerne mit der Elektronenbewegung. Ω bleibt eine "gute" Quantenzahl. Der Energieterm der Rotation lautet

$$E_r = B(J(J+1) - \Omega^2) \quad (20a)$$

Für den Fall b) besteht eine starke Kopplung des Spins an die Rotationsachse des Moleküls, während die an die Kernverbindungsline schwach bleibt. Die Energieniveaus werden im wesentlichen durch die Quantenzahl K festgelegt, die sich aus der Kombination von Λ mit der Rotation ergibt. Der Spin vermag lediglich zu geringen Niveaufspaltungen führen; es gilt:

$$E_r = B(K(K+1) - \Lambda^2) + \text{Terme der Spinaufsp.} \quad (20b)$$

Beim Kopplungsfall c) kombinieren die Spins und Drehimpulse der einzelnen Elektronen untereinander und bilden eine Quantenzahl Ω ; der Energieterm lautet:

$$E_r = B(J(J+1) - \Omega^2) \quad (20c)$$

Im Kopplungsfall d) sind Bahndrehimpulse und Spin nur schwach gekoppelt. Die Feinstruktur wird vorwiegend durch die Rotationsenergie des Moleküls bestimmt; hierzu wird eine Quantenzahl R (0,1,2...) eingeführt, die mit dem Bahndrehimpuls gekoppelt ist. Es treten Term aufspaltungen durch Bahndrehimpuls und Spin auf; es gilt

$$E_r = B \cdot R(R+1) + \text{Aufsp.}(2L+1) + \text{Aufsp.}(2S+1) \quad (20d)$$

Meistens treten die Fälle a) und b) auf, jedoch nicht immer streng voneinander getrennt. Bei den untersuchten Banden der vorliegenden Arbeit konnte mit Hilfe dieser beiden Fälle bei Unklarheiten bezüglich der Linienbestimmungen eine zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

3.1.2.6 Bandenkante und Bandenursprung

Wie in Abb. A1 (Anhang) anhand der C_2 -Banden besonders gut zu erkennen ist, sind die Linien eines Bandenzweiges hinsichtlich ihrer Lage im Spektrum so angeordnet, daß mit wachsender Rotationsquantenzahl eine Anhäufung (Kante) auftritt und daß für noch größere Quantenzahlen die Linien in entgegengesetzter Richtung liegen. Das kann sowohl in Richtung wachsender als auch abnehmender Wellenlänge geschehen.

Diese Erscheinung läßt sich aufgrund der Beziehung für die Wellenzahlen von Bandenlinien erklären; ohne Berücksichtigung des zweiten Terms in (15) gilt

$$\nu = \nu_0(n', \nu' - n'', \nu'') + B_{\nu'} J'(J'+1) - B_{\nu''} J''(J''+1) \quad (21)$$

wenn ν_0 die Wellenzahl der im Spektrum ausfallenden (verbotenen) Nulllinie ist.

Für das Zeitintervall des Überganges $j' \rightarrow j''$ kann $|\vec{I}\omega_r|$ als nahezu konstant angenommen werden. Gilt $\omega_r' > \omega_r''$, so folgt $I' > I''$ und somit wegen (15) $B_{\nu'} < B_{\nu''}$. Da die beiden Veränderlichen in (21) entgegengesetztes Vorzeichen haben, konvergiert bei Betrachtung von Übergängen im R-Zweig für wachsende Rotationsquantenzahlen die Wellenzahl gegen einen Grenzwert (R-Kante) und nimmt dann wieder ab (sog. 'rotabschattierte' Bande). Entsprechend gilt für $\omega' > \omega''$: $I' < I''$ und somit $B_{\nu'} > B_{\nu''}$. Die P-Linien bilden dabei ebenfalls eine Kante, die P-Kante ('violett abschattiert'). Das wird verdeutlicht in Abb. 9, wo in einem sog. Fortrat-Diagramm die Rotationsquantenzahl gegen die Wellenlängen der Linien der Bande ${}^1\Pi - {}^2\Pi(0,1)$ -Überganges von C_2 aufgetragen ist. Hier können die im Spektrum durcheinander liegenden Linien räumlich getrennt werden; der Verlauf der Parabel läßt die Entstehung der Kanten deutlich werden.

Für den Grenzfall, daß das Trägheitsmoment in den kombinierenden Zuständen konstant bleibt, entarten die Parabeln zu Geraden; die Q-Linien fallen zusammen.

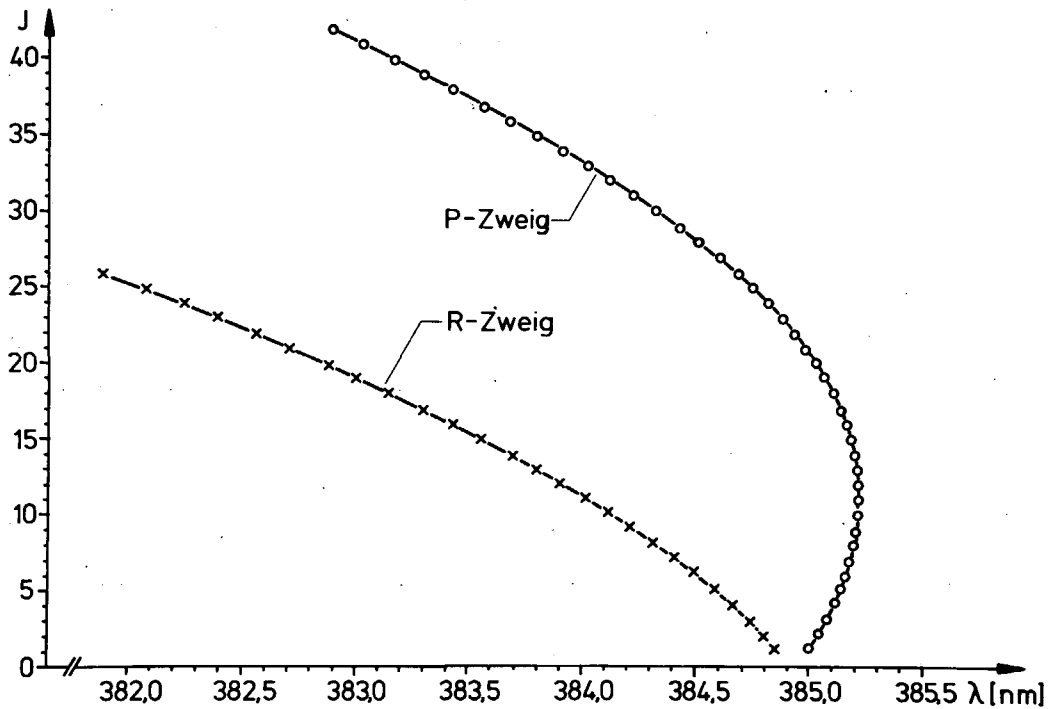


Abb. 9: Fortrat-Diagramm des $1\Pi \rightarrow 1\Pi (0,1)$ -Überganges von C_2

Nach diesen allgemeinen Betrachtungen sind im Hinblick auf praktische Anwendungen insbesondere die Beziehungen zwischen Bandenkante und Bandenursprung näher zu betrachten. Hierzu wird Gleichung (21) umgeformt in:

$$\begin{aligned} \nu &\approx \nu_0(n'_v \rightarrow n''_v) + (B_v + B_{v'})J(J+1) + (B_v - B_{v'})J^2 & (J+1 \rightarrow J) \\ \nu &\approx \nu_0(n'_v \rightarrow n''_v) - (B_v + B_{v'})J + (B_v - B_{v'})J^2 & (J-1 \rightarrow J) \end{aligned} \quad (22)$$

so daß sich die Rotationslinie J_H , die die Kante bildet, aus (22) für $d\nu/dJ = 0$ ergibt.

$$\begin{aligned} 1 + J_H(B_v + B_{v'}) / 2(B_v - B_{v'}) & & (J+1 \rightarrow J) \\ J_H(B_v + B_{v'}) / 2(B_v - B_{v'}) & & (J-1 \rightarrow J) \end{aligned} \quad (23)$$

Hieraus folgt für das Intervall zwischen Kante und Bandenursprung:

$$\begin{aligned} \nu_H(n',v' \rightarrow n'',v'') - \nu_0(n',v' \rightarrow n'',v'') &\approx 3(B_{v'} + B_{v''})^2 / 4(B_{v'} - B_{v''}) \quad (J+1 \rightarrow J) \\ \nu_H(n',v' \rightarrow n'',v'') - \nu_0(n',v' \rightarrow n'',v'') &\approx (B_{v'} + B_{v''})^2 / 4(B_{v'} - B_{v''}) \quad (J-1 \rightarrow J) \end{aligned} \quad (24)$$

Für die Bestimmung der in Kap. 3.2 angegebenen Bandenlinien erwies es sich als ausreichend, von der aus (24) bestimmten Nulllinie die einzelnen Rotationslinien theoretisch vorauszubestimmen.

Hierzu wurde im Rechenprogramm ν_0 geringfügig variiert; dadurch konnte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Linien für den Anfang der Bande erzielt werden.

3.2 Emissions-Spektrum des Wechselstrombogen-Plasmas in Methan

3.2.1 Linienachweis angeregter Moleküle

Die Emissionslinien angeregter Teilchen im Wechselstrombogen, welche zur spektroskopischen Auswertung herangezogen werden, liegen im Wellenlängenbereich zwischen 360 und 520 nm.

Abb. 10 zeigt das Emissionsspektrum innerhalb dieses Intervalls. Dabei lassen sich die Atomlinien von Kohlenstoff (C_{2478} -Linie in zweiter Ordnung) und Wasserstoff (H_{β} -Linie) identifizieren, ferner die Bandenspektren von C_2 , CH und CH^+ .

Die intensivsten CN-Bandenköpfe lassen sich schwach nachweisen, sie sind auf geringe Gasverunreinigungen zurückzuführen.

Die C_2 -Banden liegen in Singulett-($^1\Pi - ^1\Pi$ -Übergänge) und Triplett-($^3\Pi - ^3\Pi$ -Übergänge)-Zustand vor (bekannt als Deslandres-D' Azambuja bzw. Swan-Banden). Die Swan-Banden können nur bei Übergängen mit gleichbleibender oder sich verringernder Schwingungsquantenzahl nachgewiesen werden.

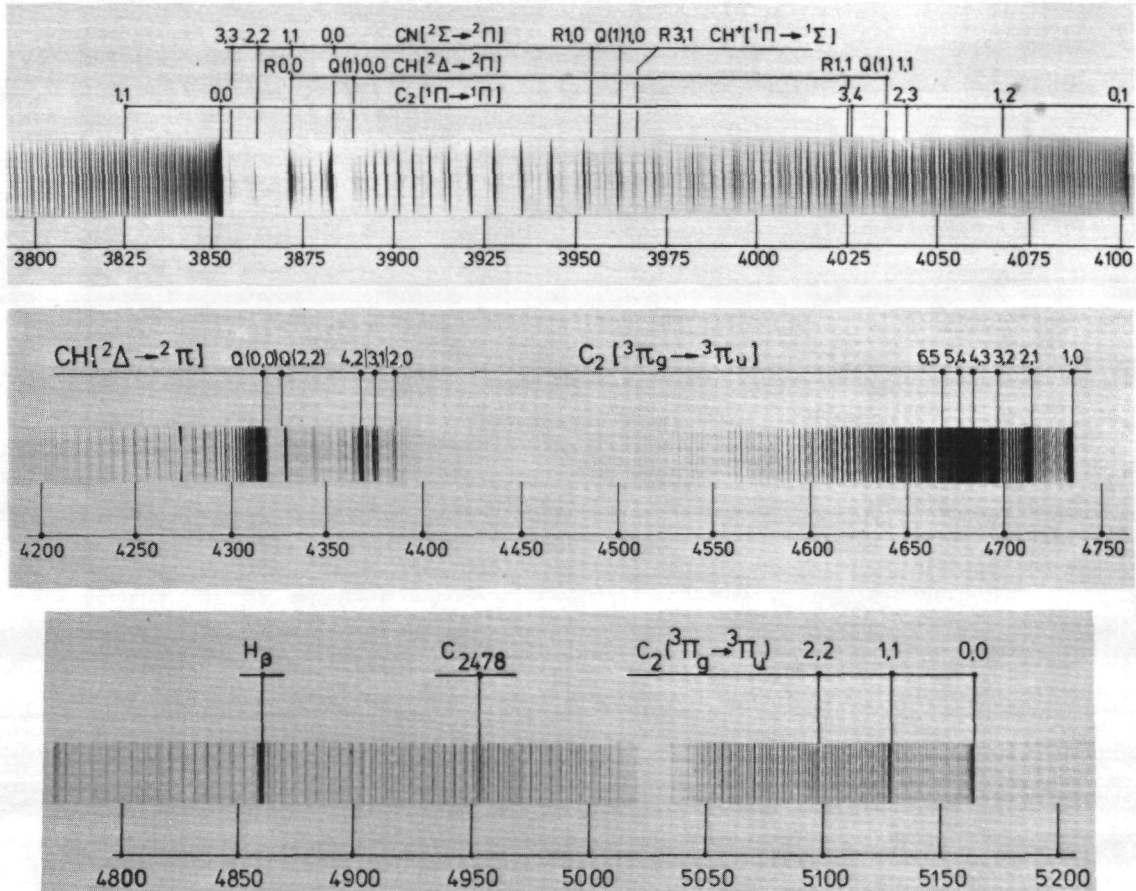
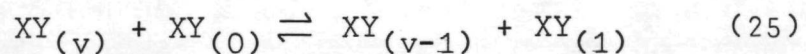


Abb. 10: Emissionsspektrum von Methan-Plasmen, erzeugt durch Entladungen im Wechselstrombogen (Wellenlängenbereich: 380-520 nm)

Dabei nimmt die Intensität für Banden wachsender Schwingungsquantenzahl stark ab. Da aufgrund der Franck-Condon-Theorie auch Übergänge zu Zuständen mit höheren Schwingungsquantenzahlen erwartet werden müßten, wird eine Boltzmann-Verteilung für die Schwingungsübergänge offenbar gestört. Würde nämlich ein Gleichgewicht der Schwingungsübergänge gemäß



v = Schwingungsquantenzahl

vorliegen, würde der Umkehrprozeß durch thermische Reaktivierung veranlaßt.

Es ist daher anzunehmen, daß die höheren Schwingungsniveaus vorwiegend kaskadenförmig in ein unteres mit der jeweiligen Änderung der Schwingungsquantenzahl $v=1$ übergehen, wie es oft in der Literatur festgestellt wurde.

Von den CH-Banden ($^2\Delta \rightarrow ^2\Pi$) lassen sich die des (0,1)- und (0,0)-Überganges nachweisen. Am intensivsten tritt der Q-Zweig hervor, was auch aufgrund der theoretischen Intensitätsgleichungen (siehe Mulliken²⁹⁾) zu erwarten ist.

Die Linien der CH⁺-Banden ($^1\Pi \rightarrow ^1\Sigma$) zeigen nur eine geringe Schwärzung; sie mußten daher gesondert mit langen Belichtungszeiten aufgenommen werden.

Von den beiden Atomlinien kann die C_{247,8}-Linie bei allen Entladungsbedingungen gemessen werden. Anders dagegen verhält sich die H_β-Linie. Bei Methandrücken > 100 Torr weist diese stets ein sehr ungünstiges Schwärzungs- zu Untergrund-Verhältnis auf, so daß sie nicht ohne weiteres zur Auswertung herangezogen werden kann.

Bandenlinien von H₂ und C₃ können nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

3.2.2 Bestimmung einzelner Rotationslinien

Abb. 10, insbesondere aber Abb. A1 (Anhang) zeigen, daß sich die verschiedenen Banden größtenteils überlappen. Um einzelne Rotationslinien eindeutig identifizieren zu können, wurden die Wellenlängen rechnerisch vorbestimmt und anschließend im Spektrum nachgeprüft. Dabei wurden nicht nur die Lage der Linien, sondern auch ihre Intensitätswerte bestimmt. Die Werte wurden in ein Fortrat-Diagramm eingezeichnet, was die Linienzuordnung erleichterte.

In der Literatur stimmen die Zahlenwerte für Molekülkonstanten nicht immer überein. Daher wurden die unterschiedlichen Werte im Rechenprogramm eingesetzt und die Ergebnisse hinsichtlich der besten Annäherung mit den gemessenen Wellenlängen überprüft.

3.2.2.1 C₂-Rotationslinien

Für die Untersuchungen an C₂-Radikalen wurden der Einfachheit halber die Rotationslinien des Singulett-Zustandes herangezogen. Insbesondere konnten die Linien der (0,0)- und (0,1)-Übergänge gut gemessen werden. In Tab. 1 und 2 sind die berechneten Wellenlängen mit den gemessenen für die einzelnen Rotationsquantenzahlen eingetragen. Für die Molekülkonstanten B bzw. Korrekturgrößen D wurden die Werte von Lochte-Holtgreven³⁰⁾ bzw. Herzberg³¹⁾ eingesetzt. Es zeigte sich, daß für beide Übergänge die Rotationslinien bis zu hohen Quantenzahlen nachweisbar sind (etwa bis J=85 für den (0,0)- und J=66 für den (0,1)-Übergang).

R (J)			P (J)			R (J)			P (J)		
J	gemessen	berechnet	J	gemessen	berechnet	J	gemessen	berechnet	J	gemessen	berechnet
1		409,84	1.		410,02	34	404,35	404,40	34	408,36	408,40
2	409,77	409,77	2		410,06	35	404,08	404,14	35	408,19	408,25
3	409,69	409,69	3		410,11	36	403,82	403,87	36	408,04	408,09
4	409,61	409,61	4		410,14	37	403,53	403,60	37	407,86	407,93
5	409,52	409,52	5		410,17	38	403,27	403,33	38	407,70	407,76
6	409,42	409,42	6		410,19	39	402,96	403,05	39	407,51	407,58
7	409,32	409,32	7		410,21	40	402,69	402,76	40	407,34	407,40
8	409,21	409,21	8		410,22	41	402,37	402,47	41	407,13	407,22
9	409,10	409,10	9		410,23	42	402,10	402,17	42	406,96	407,02
10	408,98	408,98	10		410,23	43	401,77	401,87	43	406,74	406,83
11	408,85	408,86	11		410,22	44	401,49	401,56	44		406,62
12	408,72	408,73	12	410,20	410,21	45	401,15	401,25	45	406,32	406,41
13	408,58	408,59	13	410,18	410,19	46	400,85	400,93	46	406,12	406,20
14	408,44	408,45	14	410,16	410,16	47	400,50	400,60	47	405,88	405,98
15	408,29	408,30	15	410,12	410,13	48	400,20	400,28	48	405,68	405,75
16	408,13	408,14	16	410,09	410,09	49	399,83	399,94	49	405,42	405,52
17	407,96	407,98	17	410,04	410,05	50	399,52	399,60	50	405,20	405,28
18	407,80	407,82	18	410,00	410,00	51	399,15	399,26	51	404,92	405,04
19	407,63	407,65	19	409,93	409,95	52	398,83	398,91	52	404,71	404,79
20	407,45	407,47	20	409,87	409,89	53	398,45	398,66	53	404,42	404,53
21	407,26	407,29	21	409,80	409,82	54	398,12	398,20	54	404,16	404,27
22	407,07	407,10	22	409,73	409,75	55	397,72	397,84	55	403,89	404,00
23	406,87	406,90	23	409,64	409,66	56	397,39	397,47	56	403,56	403,73
24	406,68	406,70	24	409,56	409,58	57	396,98	397,10	57	403,33	403,45
25	406,46	406,50	25	409,45	409,49	58	396,65	396,73	58		403,17
26	406,25	406,29	26	409,36	409,39	59	-	396,34	59		402,88
27	406,04	406,07	27	409,25	409,29	60	395,87	395,96	60	402,50	402,59
28	405,81	405,85	28	409,15	409,18	61	395,45	395,57	61		402,29
29	405,57	405,62	29	409,02	409,06	62	395,16	395,17	62		401,99
30	405,34	405,39	30	408,91	408,94	63	394,65	394,77	63	401,55	401,68
31	405,09	405,15	31	408,76	408,81	64	394,29	394,37	64		401,36
32	404,86	404,90	32	408,65	408,68	65	393,84	393,96	65	400,93	401,04
33	404,60	404,66	33	408,49	408,54						

Tab. 1: Vergleich der berechneten mit den gemessenen Wellenlängen (in nm) der C₂(¹Π → ¹Π)(0,1)-Rotationslinien. (Werte der Molekülkonstanten: B_{v'}=1.77; B_{v''}=1.59; D_{v'}=6.95.10⁻⁶; D_{v''}=6.80.10⁻⁶)

R(J)				P(J)				R(J)				P(J)			
J	gemessen		berechnet	J	gemessen		berechnet	J	gemessen		berechnet	J	gemessen		berechnet
	gemessen	berechnet	berechnet		gemessen	berechnet	berechnet		gemessen	berechnet	berechnet		gemessen	berechnet	berechnet
1	384,83	384,85	385,00	28	381,54	381,55	384,53	55	374,93	375,11	380,62	55	374,93	375,11	380,58
2	384,79	384,78	385,05	29	381,34	381,37	384,47	56	374,66	374,81	380,41	56	374,66	374,81	380,38
3	384,69	384,72	385,09	30	381,14	381,18	384,37	57	374,32	374,52	380,20	57	374,32	374,52	380,17
4	384,62	384,65	385,12	31	380,92	380,99	384,29	58	374,03	374,22	379,97	58	374,03	374,22	379,95
5	384,58	384,57	385,15	32	380,73	380,79	384,19	59	373,68	373,91	379,76	59	373,68	373,91	379,73
6	384,51	384,49	385,17	33	380,52	380,59	384,09	60	373,41	373,60	379,52	60	373,41	373,60	379,50
7	384,42	384,40	385,19	34	380,32	380,38	383,97	61	373,06	373,29	379,31	61	373,06	373,29	379,28
8	384,34	384,31	385,20	35	380,10	380,17	383,85	62	372,76	372,98	379,05	62	372,76	372,98	379,04
9	384,25	384,22	385,21	36	379,90	379,95	383,72	63	372,41	372,66	378,85	63	372,41	372,66	378,81
10	384,14	384,12	385,22	37	379,66	379,74	383,61	64	372,12	372,34	378,56	64	372,12	372,34	378,57
11	384,04	384,02	385,22	38	379,44	379,51	383,47	65	371,75	372,01	378,35	65	371,75	372,01	378,32
12	383,90	383,91	385,22	39	379,20	379,29	383,34	66	371,46	371,68	378,06	66	371,46	371,68	378,07
13	383,80	383,79	385,21	40	378,99	379,05	383,20	67	371,08	371,35	377,85	67	371,08	371,35	377,82
14	383,68	383,68	385,19	41	378,76	378,82	383,08	68	370,76	371,01	377,55	68	370,76	371,01	377,56
15	383,55	383,55	385,17	42	378,51	378,58	382,92	69	370,43	370,68	377,33	69	370,43	370,68	377,30
16	383,43	383,43	385,16	43	378,26	378,34	382,78	70	370,09	370,33	377,05	70	370,09	370,33	377,04
17	383,29	383,30	385,13	44	378,01	378,09	382,61	71	369,73	370,00	376,80	71	369,73	370,00	376,77
18	383,16	383,16	385,10	45	377,74	377,84	382,47	72	369,39	369,64	376,51	72	369,39	369,64	376,49
19	383,01	383,02	385,07	46	377,49	377,58	382,28	73	368,99	369,29	376,26	73	368,99	369,29	376,22
20	382,86	382,87	385,03	47	377,30	377,32	382,14	74	368,68	368,93	375,91	74	368,68	368,93	375,94
21	382,71	382,72	384,99	48	376,96	377,06	381,95	75	368,27	368,58	375,66	75	368,27	368,58	375,65
22	382,56	382,57	384,94	49	376,66	376,79	381,79	76	368,21	368,51	375,31	76	368,21	368,51	375,36
23	382,39	382,41	384,88	50	376,44	376,52	381,59	77	367,85	368,15	375,07	77	367,85	368,15	375,07
24	382,23	382,25	384,82	51	376,10	376,25	381,43	78	367,48	367,78	374,73	78	367,48	367,78	374,77
25	382,05	382,08	384,77	52	375,82	375,97	381,20	79	367,12	367,42	374,46	79	367,12	367,42	374,47
26	381,89	381,91	384,69	53	375,50	375,68	381,03	80	366,74	367,04	374,11	80	366,74	367,04	374,17
27	381,70	381,73	384,62	54	375,26	375,40	380,79								

Tab. 2: Vergleich der berechneten Wellenlängen (in nm) mit den gemessenen der P- und R-Rotationslinien des $1\Pi \rightarrow 1\Pi(0,0)$ -Überganges von C_2 .
(Werte der Molekülkonstanten: $B_v = 1.75$; $B_v'' = 1.62$; $D_v = 6.86 \cdot 10^{-6}$; $D_v'' = 6.5 \cdot 10^{-6}$)

3.2.2.2 CH-Rotationslinien

Von den CH-Rotationslinien treten die des Q-Zweiges und des P-Zweiges mit größter Intensität hervor. Daher wurden diese beiden Zweige des (0,0)-Überganges zu weiteren Betrachtungen herangezogen, während die R-Linien unberücksichtigt blieben.

Die Rotationslinien des CH haben Dublett-Charakter. Die Aufspaltung nimmt insbesondere bei den Q-Linien mit wachsender Rotationsquantenzahl ab. Daher konnte das Linienpaar nur bis $J=11$ getrennt photometriert werden. Bei den P-Linien dagegen ändert sich der Abstand der Linienpaare weniger stark, so daß auch für die höheren Rotationen die Doppellinien aufzulösen sind.

Zur rechnerischen Bestimmung der CH-Rotationslinien wurde die Dublettaufspaltung unberücksichtigt gelassen. Dagegen mußten Korrekturgrößen für die Rotationsenergien angebracht werden (siehe z.B. Mulliken²⁹). Vereinfachte Ausdrücke für den Hundschen Kopplungsfall b (Berücksichtigung der Quantenzahl Λ und Spinquantenzahl s) erbrachten für die Q-Linien gute Übereinstimmung zwischen den errechneten und gemessenen Linien.

Dagegen ergaben sich beim P-Zweig erhebliche Differenzen. Rechnungen mit anderen Kopplungstypen erbrachten ebenfalls keine befriedigende Übereinstimmung. Sicherlich hätten noch weitere Korrekturglieder bei der Bestimmung der Rotationsenergien berücksichtigt werden müssen. Da aber eine ausreichende Genauigkeit ohne Berücksichtigung irgendwelcher Kopplungsglieder erreicht werden konnte, wurden in Tab. 3 für die P-Linien diese Werte den gemessenen gegenübergestellt.

Es läßt sich feststellen, daß die Rotationslinien der CH-Bande nur bis zu einer Quantenzahl $J=17$ vorhanden sind. Die jeweiligen Zweige nehmen bis dahin ihren normalen Intensitätsverlauf und brechen dann ab. Das deckt sich mit Beobachtungen bei Flammen in Kohlenwasserstoffgasen und Entladungsröhren^{32,33}).

J	P(J)		Q(J)		J	P(J)		Q(J)	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet		gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
2	389,65 389,74	389,80	388,90 388,97	388,93	10	395,26 395,28	395,38	391,55 391,57	391,60
3	390,22 390,29	390,31	389,04 389,10	389,09	11	396,22 396,24	396,31	392,14 392,16	392,16
4	390,76 390,82	390,89	389,24 389,29	389,31	12	397,22 397,24	397,29	392,82 392,82	392,77
5	391,40 391,44	391,51	389,50 389,53	389,57	13	398,29 398,31	398,33	393,57 393,57	393,42
6	392,07 392,10	392,18	389,80 389,83	389,88	14	399,45 399,47	399,42	394,40 394,40	394,13
7	392,79 392,82	392,91	390,16 390,19	390,24	15	400,68 400,70	400,57	395,27 395,27	394,88
8	393,57 393,59	393,68	390,56 390,58	390,65	16	402,00 402,02	401,77	396,31 396,31	395,69
9	394,40 394,42	394,51	391,02 391,04	391,10	17	403,41 403,43	403,03		

Tab. 3: Vergleich der gemessenen mit den errechneten Rotationslinien (in nm) des ${}^2\Delta \rightarrow {}^2\Pi(0,0)$ -Überganges von CH bei einem Wechselstrombogen in Methan.

(Werte der Molekülkonstanten:

$$B_{v'}=12,65; B_{v''}=14,19; D_{v'}=D_{v''}=1,44 \cdot 10^{-3})$$

Dagegen wurde von Durie³³⁾ festgestellt, daß sich in einer wasserstoffangereicherten Flamme CH-Rotationslinien bis $J=20$ nachweisen lassen. Das hier genannte Verhalten könnte daher auf den noch in Kap. 4.1.2 zu diskutierenden Effekt der Prädissoziation zurückzuführen sein.

3.2.2.3 CH^+ -Rotationslinien

Von CH^+ -Banden sind nur Rotationslinien des $({}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma(1,0))$ -Überganges nachzuweisen. Sie treten mit geringer Intensität auf, die Linien der verschiedenen Zweige sind etwa gleich stark. Es können die Rotationslinien bis $J=11$ bzw. 12 ermittelt werden.

Tab. 4 enthält die berechneten Wellenlängen-Werte in nm (mit den bei (32) angegebenen Werten für die Molekülkonstanten) neben den gemessenen.

Für einige Rotationslinien zeigt der Intensitätswert einen

abweichenden Verlauf, so daß diese nicht eindeutig zu bestimmen sind.

J	R(J)		P(J)		Q(J)	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
1	395,55	395,55		396,54		396,20
2	395,44	395,44	397,10	397,08	396,42	396,42
3	395,44	395,44	397,74 ⁺	397,73	396,75	396,75
4	395,55	395,55	398,50	398,50	397,18	397,19
5	395,77	395,77	399,40	399,38	397,73 ⁺	397,74
6	396,12	396,11	400,37	400,37	398,41	398,41
7	396,57	396,58	401,47 ⁺	401,48	399,19	399,20
8	397,15 ⁺	397,16	402,70	402,70		400,10
9	397,87	397,86	404,05	404,05	401,10 ⁺	401,14
10	398,71	398,70	405,53	405,53	402,30	402,30
11	399,70	399,68	407,26	407,25	403,55	403,51
12	400,79 ⁺	400,79			404,96	404,93

+ nicht eindeutig bestimmbar

Tab. 4: Vergleich der errechneten mit den gemessenen Rotationslinien (in nm) des $(1 \square \rightarrow 1 \Sigma (1,0))$ -Überganges von CH^+ .
(Werte der Molekülkonstanten:
 $B_{v'} = 10,46$; $B_{v''} = 13,92$; $D_{v'} = 2,0 \cdot 10^{-3}$; $D_{v''} = 1,4 \cdot 10^{-3}$)

4. Temperaturbestimmungen im Wechselstrombogen in Methan =====

Die Ergebnisse des letzten Kapitels zeigen, daß insbesondere anhand von Moleküllinien die weiteren Untersuchungen am Plasma durchzuführen sind, will man nicht durch Einführen von atomaren Fremdstoffen dieses stören. Mittels Moleküllinien werden deshalb auch die Temperaturmessungen vorgenommen, worauf in diesem Kapitel eingegangen wird.

4.1 Theoretische Grundlagen zur Intensitätsverteilung, insbesondere im Hinblick auf thermische Niveaubesetzung

4.1.1 Zur Intensitätsverteilung in Bandensystemen

Die Intensitätsverteilung bei Übergängen zwischen verschiedenen Elektronenzuständen mit gekoppelter Änderung

des Schwingungszustandes wird für Bandenfolgen durch die Franck-Condon-Theorie beschrieben. Sie geht davon aus, daß wegen der im Vergleich mit den Kernen geringen Elektronenmasse eine Änderung in der Elektronenanordnung der Moleküle so schnell vor sich geht, daß die Lage und Geschwindigkeit der Kerne während der Zeit des Übergangs praktisch unverändert bleiben. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird im wesentlichen durch das Integral

$$\int \psi'(r) r \psi''(r) dr \quad (26)$$

($\psi(r)$ - radialer Teil der Wellenfkt., ψ' = Anfangs-, ψ'' = Endzustand).

bestimmt. Die Eigenfunktionen für einige Schwingungszustände eines anharmonischen Oszillators in Abb. 11 lassen erkennen, daß der $0 \rightarrow 0$ -Übergang sehr wahrscheinlich ist. Aufgrund des symmetrischen Verlaufs der beiden Glockenkurven um ihre Gleichgewichtslage (für den unteren Zustand nicht eingezeichnet) existiert ein großes r -Intervall, für das sich beide überlappen, so daß der Integrand in (26) groß wird. Übergänge $0 \rightarrow v''$ werden für großes v'' aufgrund der starken Oszillation von ψ'' innerhalb des Überlappungsgebietes mit $\psi'(r)_{v'=0}$ vernachlässigbar, wofür das Integral aus dem Produkt sehr klein ist. Übergänge von $v'=0$ zu einem Endzustand mit wesentlich unterschiedlichem Kernabstand werden mit großer Wahrscheinlichkeit zu einem solchen v'' -Niveau stattfinden, dessen Wellenfunktion ein Maximum hat, das sich mit der Gauß-Kurve überlappt. Dementsprechend besteht auch für die übrigen Übergänge von $v'=0$ aus nur eine größere Wahrscheinlichkeit, wenn die Eigenfunktionen der beiden kombinierenden Zustände im Überlappungsgebiet Maxima haben.

Anschaulich verdeutlicht wird dieser Zusammenhang durch ein Kantenschema, in dem als Abszisse die Schwingungsquantenzahl v'' und als Ordinate v' gewählt werden. Beim Koordinatenpunkt v' , v'' wird die Intensität des Überganges ($n', v' \rightarrow n'', v''$) eingetragen. In Abb. 11 ist ein

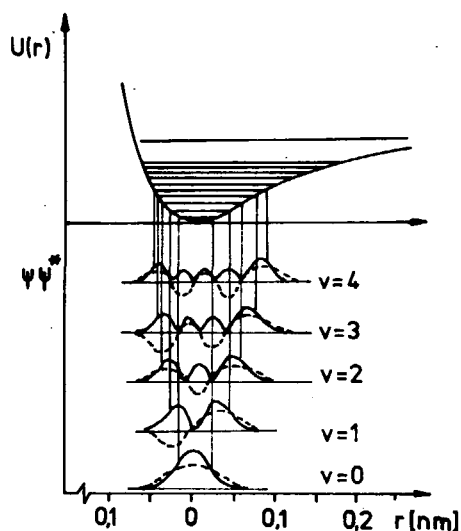


Abb. 11:

Potentialfunktion, Eigenfunktion (gestrichelt) und Wahrscheinlichkeit verschiedener Schwingungsübergänge (nach (35))

BIBLIOTHEK

solches Schema für C_2 (Swan) dargestellt; die maximale Intensität ist gleich 100 gesetzt.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	100	29	20					
1	31	31	17	14				
2	2	21	3	10	6			
3		3	18	1	8	8		
4			4	12		2	5	
5					7		2	3
6						3		1

Abb. 12 :

Kantenschema für den $C_2(^3\Pi - ^3\Pi)$ -Übergang (nach (29))

Es zeigt sich, daß bei Änderung der Schwingungsquantenzahl die intensivsten Banden auf der Diagonalen bzw. auf Parabelästen liegen.

4.1.2 Erscheinungen der Prädissoziation

Moleküle oder Radikale können dissoziieren, bevor sie ihre eigentliche Dissoziationsgrenze erreicht haben. Diese Erscheinung nennt man Prädissoziation. Dies ist möglich, wenn sich die Potentialkurven zweier angeregter Zustände schneiden. Das wird durch Abb. 13a verdeutlicht. In diesem Beispiel können die oberhalb der Dissoziationsgrenze von b gelegenen diskreten a-Niveaus strahlungslos in den Kontinuumsbereich von b übergehen.

Da sich die Wellenfunktionen beider Zustände bei Annäherung an den Schnittpunkt stärker überlappen werden, ist nach der Franck-Condon-Theorie die Wahrscheinlichkeit der Prädissoziation für die Energie-Niveaus am größten, die direkt oberhalb des Kurvenschnittpunktes liegen.

Für Energie-Niveaus hinreichend weit oberhalb des Schnittpunktes ist die Wahrscheinlichkeit eines Aufenthaltes in seiner Nähe geringer, so daß die Wahrscheinlichkeit zur Prädissoziation wieder abnimmt.

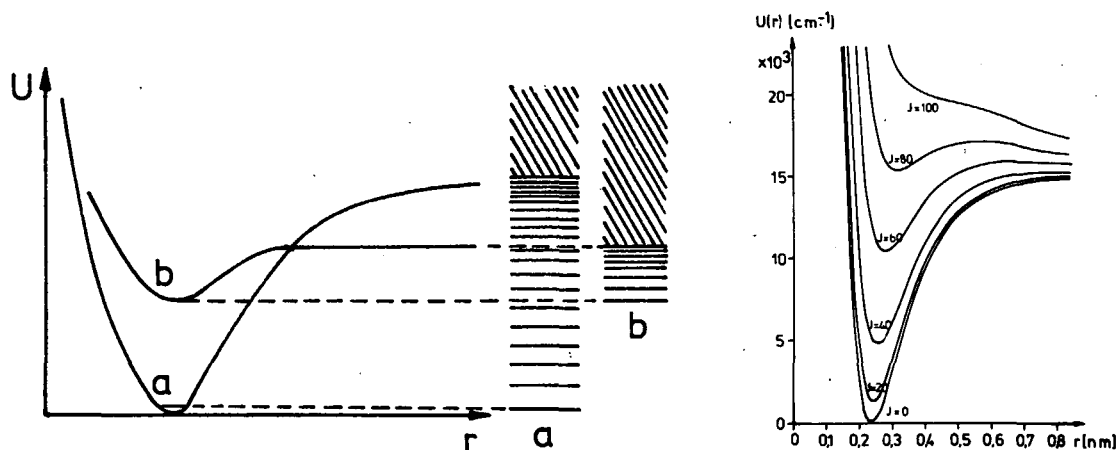


Abb. 13 : Möglichkeiten der Prädissoziation durch Schwingung (a) (nach (35)) bzw. Rotation (b) (nach (36))

Prädissoziation kann auch durch Rotation hervorgerufen werden³⁶⁾. In 3.1.2.5 wurde auf die Fehler der angenäherten Lösungen hingewiesen. Wenn die Rotation beim

Ansatz der Potentialfunktion mitberücksichtigt wird, ändert sich deren Verlauf dahingehend, daß die Mulde mit wachsender Rotationsquantenzahl immer weniger ausgeprägt ist (Abb.13b zeigt dies deutlich für RbH). Daher führt die Anregung auf hinreichend, aber nicht zu hohe Niveaus zur Dissoziation. Es zeigt sich weiter in Abb.13b, daß für $J=80$ noch ein Minimum vorhanden ist, dieses jedoch oberhalb der Dissoziationsgrenze liegt. Ein solcher Zustand ist noch stabil, wird aber durch Tunneleffekt beeinträchtigt, und zwar um so mehr, je flacher das Minimum ausgeprägt ist.

4.1.3 Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande bei thermischer Niveaubesetzung

Die Intensitätsverteilung der Bandenlinien ist vor allem von den unterschiedlichen Anfangsbesetzungen der Rotationsniveaus und den Übergangswahrscheinlichkeiten vom betreffenden Anfangs- in den Endzustand abhängig. Der häufigste und formelmäßig einfachste Fall liegt vor, wenn die anfängliche Energieverteilung durch die Temperatur gegeben ist. Dann läßt sich die Intensität einer Rotationslinie proportional zum Boltzmann-Faktor ansetzen,

$$I_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''} = C P_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''} \exp\{\Delta E_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''} / kT\} \quad (27)$$

wobei P der Intensitätsfaktor ist. Dieser ergibt sich als Produkt des statistischen Gewichtes $(2j'+1)$ und der Übergangswahrscheinlichkeit, ist somit nur von der Art des Elektronensprunges und dem speziellen Zweig der Rotationslinien abhängig (die Formeln dazu werden beispielsweise bei Johnson²⁸⁾ und Mulliken²⁹⁾ angegeben. Für den Faktor C liefert eine quantentheoretische Behandlung des elektrischen Dipols die Beziehung

$$C = h \frac{A_{\text{Bande}}}{v_{\text{Bande}}^3} N_{\text{tot}} \frac{g_{n',v' \rightarrow n'',v''}}{Z_{\text{tot}}} v_{\text{Linie}}^4 \quad (28)$$

mit

$$A_{\text{Bande}} = A_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''} \left(\frac{v_{\text{Bande}}}{v_{\text{Linie}}} \right)^3$$

$$N_{\text{tot}} = N_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''} \frac{Z_{\text{tot}}}{g_{n',v' \rightarrow n'',v''}}$$

Dabei bedeuten

$A_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''}$	= Übergangswahrscheinlichkeit
$N_{n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''}$	= Anzahl angeregter Teilchen der betrachteten Sorte
Z_{tot}	= Zustandsfunktion
v_{Bande}	= Wellenzahl der Bandenursprungslinie
v_{Linie}	= Wellenzahl der Linie des Übergangs $n',v',j' \rightarrow n'',v'',j''$
$g_{n',v' \rightarrow n'',v''}$	= stat. Gewicht des mit der Schwingung gekoppelten Elektronenübergangs.

Abb.14 zeigt einige Beispiele für den Fall thermischer Besetzung, in der die Intensität einzelner Bandenlinien, betragsmäßig durch die Strichlänge angegeben, gegen die Wellenzahl aufgetragen ist. Die Intensitäten steigen mit wachsender Rotationsquantenzahl zunächst an und fallen dann gegen Null ab. Die Abhängigkeit des Maximums von j ist durch die Temperatur bedingt, so daß umgekehrt aus der Lage des Maximums diese abzuschätzen ist.

Bei Übergängen mit der Auswahlregel $\Delta \Lambda = \pm 1$ weist der Q-Zweig die gleiche Charakteristik auf, tritt jedoch mit höherer Intensität hervor. Treten Q-Linien für $\Delta \Lambda = 0$ auf, so sind diese schwach und ihre Intensität fällt rasch gegen Null ab.

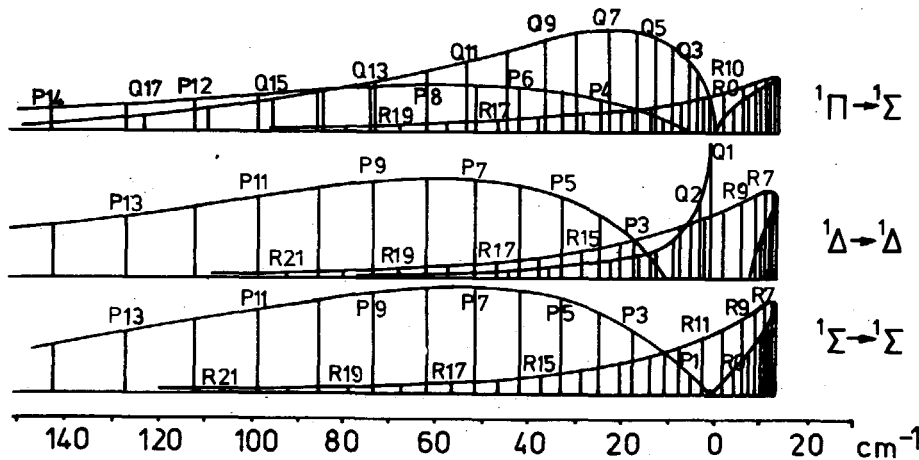


Abb. 14.: Fortrat-Diagramm von Banden verschiedener Übergänge bei gleicher Temperatur. (nach (28))

4.1.4 Bestimmung der effektiven Temperatur aus Bandenlinien

Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden bei Molekülen wird die Intensität von Rotationslinien zur Temperaturmessung ausgenutzt. Da die dadurch erhaltenen Werte nicht immer der wahren Gastemperatur entsprechen, wird die aus Linienintensitäten bestimmte Temperatur als 'effektive' Temperatur bezeichnet.

Am zweckmäßigsten erschien im Rahmen dieser Arbeit die Bestimmung der effektiven Rotationstemperatur anhand der relativen Intensitäten der Linien eines Bandenzweiges. Bildet man das Intensitätsverhältnis zweier Bandenlinien, die dem gleichen Zweig angehören, so folgt

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{P_{v4/1}}{P_{v4/2}} \exp\left[-(\epsilon_{r1} - \epsilon_{r2})/kT\right] \quad (29)$$

ϵ_r = Rotationsenergie gemäß (16)

Dieser Ausdruck enthält nur bekannte Größen.

Nach T aufgelöst folgt

$$T = \frac{hc}{k} (\epsilon_{r2} - \epsilon_{r1}) / \left[\ln \frac{I_1}{I_2} - \ln \frac{P_{v4/2}}{P_{v4/1}} \right] \quad (30)$$

(Der Umrechnungsfaktor hc resultiert daraus, daß ϵ_r in cm^{-1} gegeben ist.)

Man erhält also aus der Steigung von $\ln I - \ln P V^4$, aufgetragen gegen die Rotationsenergie, die effektive Rotationstemperatur.

4.2 Effektive Rotationstemperaturen im Wechselstrombogenplasma in Methan

4.2.1 Untersuchungen zur Niveaubesetzung einzelner Rotationslinien von CH und C₂

Zur Bestimmung von Rotationstemperaturen erweisen sich nach dem bisher Gesagten die CH- und C₂-Banden als besonders geeignet. Nach der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Methode zur Temperaturbestimmung muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß die Energieverteilung über die einzelnen Rotationszustände einer Boltzmann-Verteilung genügt.

Der theoretische Intensitätswert ist von der Art des Elektronenüberganges abhängig (siehe z.B. 4.1.4 oder (28)). In Tabelle 5 sind diese Werte für die untersuchten Banden eingetragen. Aufgrund der Gleichung (27) in Abschnitt 4.1.3 sind diese Werte noch mit dem Boltzmannschen Exponentialfaktor und der vierten Potenz der Frequenz zu multiplizieren, um die jeweilige Linienintensität zu erhalten.

Liegt nun eine Boltzmannsche Energieverteilung vor, so müssen sich bei einer halblogarithmischen Darstellung der gemessenen Intensitäten, dividiert durch die theoretischen Intensitätswerte und V^4 (mit $P \cdot V^4$ in Abb. 15 bezeichnet), gegen $J(J+1)$ Geraden ergeben.

In Abb. 15a sind die Resultate für die CH-Q-Linien des (0,0)-Überganges bis zu Q11 bei Methandrücken zwischen 50 und 250 Torr aufgetragen. Wie man sieht, lassen sich jeweils die Werte für Rotationsquantenzahlen ≥ 3 durch

Radikal	Zweig	Intensitätsfaktor
C_2	P(J)	$\frac{J^2 - \Omega^2}{J}$
	R(J)	$\frac{(J+1)^2 - \Omega^2}{J+1}$
CH	Q(J)	$\frac{(2J+1)(J+\Omega)(J-\Omega+1)}{2J(J+1)}$
	P(J)	$\frac{(J-\Omega)(J-\Omega+1)}{2J}$

Tab. 5: Intensitätsfaktoren der CH- und C_2 -Banden

Geraden angleichen. Dagegen weichen die Werte für kleine Quantenzahlen ab, und zwar um so deutlicher, je größer der Methan-Fülldruck ist. Höhere Q-Linien konnten nicht berücksichtigt werden, da sie sich einerseits den P-Linien überlagern und andererseits, wie bereits gesagt, nicht mehr getrennt meßbar sind. Auch für 25 Torr wurde eine Geradenangleichung nachgewiesen; sie wurde nicht eingezeichnet, da eine zusätzliche Dekade in der Ordinate nötig gewesen wäre.

Auch für den P-Zweig konnte eine Geradengleichung für die meßbaren (nicht überlagerten) Rotationslinien vorgenommen werden.

Abb. 15b stellt das entsprechende Diagramm für die C_2 -Bande des $^1\Pi \rightarrow ^1\Pi(0,1)$ -Überganges dar. Da diese Bande P-kantig ist, wurden die Linien des intensitätsschwächeren R-Zweiges eingetragen, um auch das Verhalten bei niedrigeren Rotationsquantenzahlen verfolgen zu können. Dabei läßt sich feststellen, daß die Intensitätswerte zwischen R15 und R65 für alle Methandrücke durch eine Gerade angeglichen werden können und daß für geringer werdenden Methandruck selbst

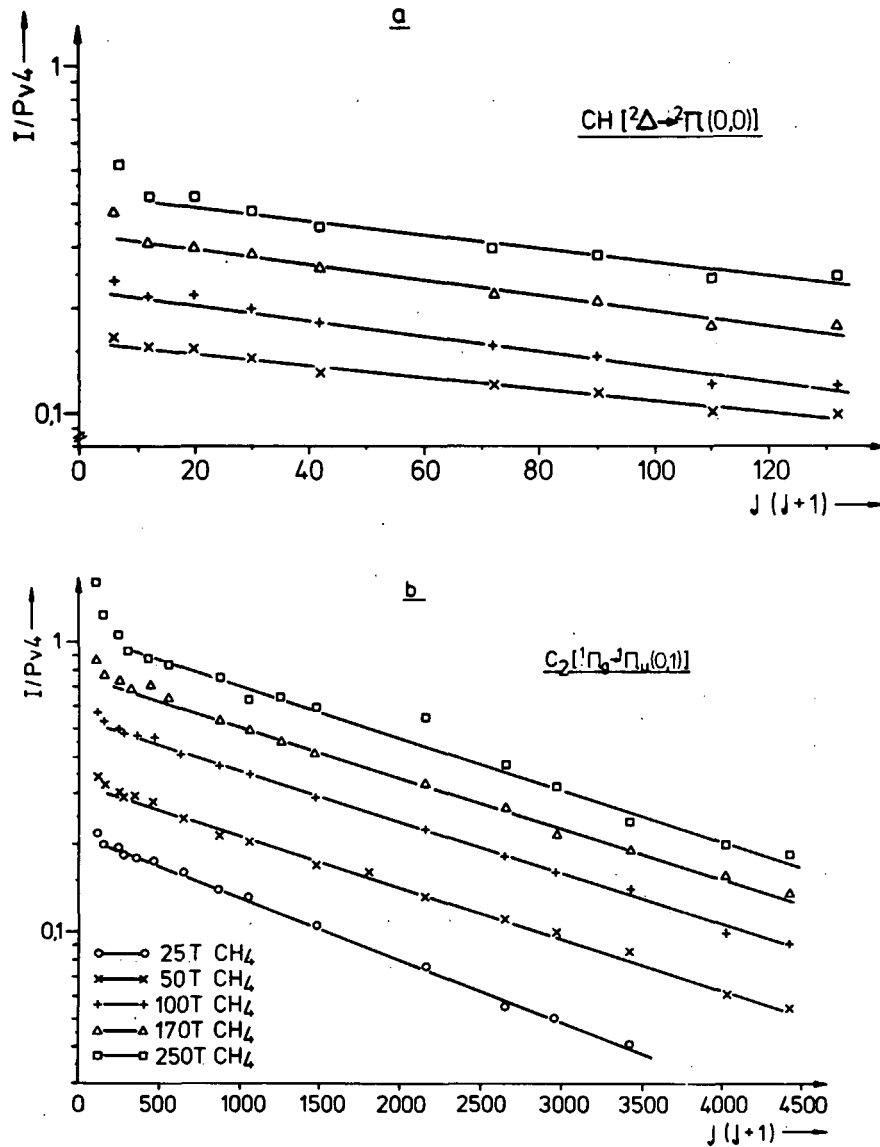


Abb. 15 : Intensitätswerte der CH-Rotationslinien (a) und der C₂-Rotationslinien (b) als Funktion des Quadrates der Drehimpulsquantenzahl in halblogarithmischer Darstellung

noch Werte für kleinere Rotationsquantenzahlen auf der Geraden zu liegen kommen. Auch für die P-Linien konnte nachgewiesen werden, daß die Intensitätswerte zwischen P20 und P66 durch eine Gerade anzunähern sind.

Damit hat sich gezeigt, daß im Wechselstrombogen für die Rotation eine Boltzmann-Energieverteilung bis zu hohen Rotationsniveaus beim C₂ vorliegt. Das ist beispielsweise

in Entladungsröhren nicht der Fall³⁰⁾; dort wurden für höhere Rotationen Abweichungen insoweit festgestellt, als diese zu hohe Intensitätswerte besitzen. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sowohl für CH als auch C₂ eine effektive Rotationstemperatur definiert werden kann.

4.2.2 Räumliches Verhalten der effektiven Rotationstemperaturen von CH und C₂

4.2.2.1 Axialer Verlauf

Da im allgemeinen bei Lichtbogenplasmen kein konstanter Temperaturverlauf im Entladungsgebiet vorliegt, wurden die effektiven Rotationstemperaturen von CH und C₂ in ihrer räumlichen Verteilung bestimmt. Ferner wurden verschiedene Zeitpunkte der Entladung berücksichtigt. Die Ermittlung der axialen bzw. radialen Temperaturverteilung wurde mit Hilfe von Längs- bzw. Querspektren (Abb. 1) durchgeführt, wobei die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Abbildungen zugrunde lagen.

In Abb. 16 sind die erhaltenen Werte für die effektiven Rotationstemperaturen von CH und C₂ bei 12A Impulsstrom und 4mm Elektrodenabstand mit Methan-Fülldrücken von 25, 50 und 100 Torr aufgetragen.

Auffallend ist die Temperaturdifferenz beider Radikale. Während die Temperatur für C₂ zwischen 5500 und 6300 K liegt, bewegen sich die Werte für CH zwischen 3000 und 4200 K. Es besteht also eine Differenz von etwa 2000 Grad, die sich, abgesehen von den Meßpunkten unmittelbar vor den Elektroden, längs der Achse auch nicht wesentlich ändert. Ein nennenswerter Temperaturgradient konnte in axialer Richtung nicht festgestellt werden.

Die Verhältnisse liegen im wesentlichen genauso bei Drücken von 170 und 250 Torr Methan; lediglich die Absolutwerte sind für diese Radikale etwas niedriger.

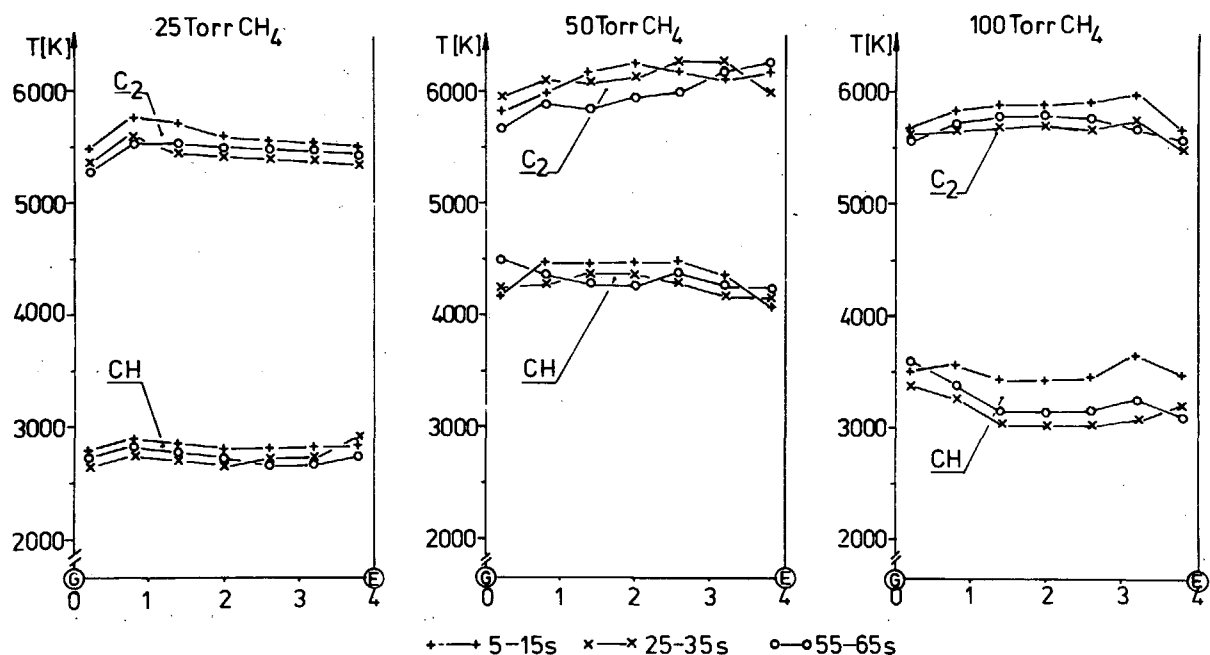


Abb. 16: Axialer Verlauf der Rotationstemperaturen für CH und C_2 im Wechselstrombogen in Methan (12A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand) (G: Elektrode auf Masse; E: Elektrode auf hohem elektrischen Potential)

Die Meßgenauigkeit wurde mit Ausnahme der Meßpunkte unmittelbar vor den Elektroden für CH zu $\pm 250K$ und für C_2 mit $\pm 300K$ bestimmt. Diese Fehlerbreite hat ihre Ursache in der mangelhaften Reproduzierbarkeit der effektiven Rotationstemperaturen.

4.2.2.2 Radialer Verlauf

Da sich die Rotationstemperaturen mit der Dauer allenfalls geringfügig ändern, wurden die radialen Verteilungen nur für das Zeitintervall zwischen 5 und 15 s bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb.17 für verschiedene Methan-Fülldrücke jeweils für CH und C_2 aufgetragen; es gelten wieder die oben angegebenen Entladungsbedingungen. Aufgetragen sind die durch Abel-Inversion erhaltenen Temperatur-

werte, bezogen auf eine Volumeneinheit von einzelnen hohlzylindrischen Bogenzonen (unter der Annahme der Rotationssymmetrie für die Plasmasäule) im Abstand r von der Bogenachse. Die Rechenschritte, die von den gemessenen (integralen) Intensitätswerten zu den beschriebenen Bogenabschnitten führen, wurden beispielsweise bei Schaeps³⁷⁾ ausführlich diskutiert.

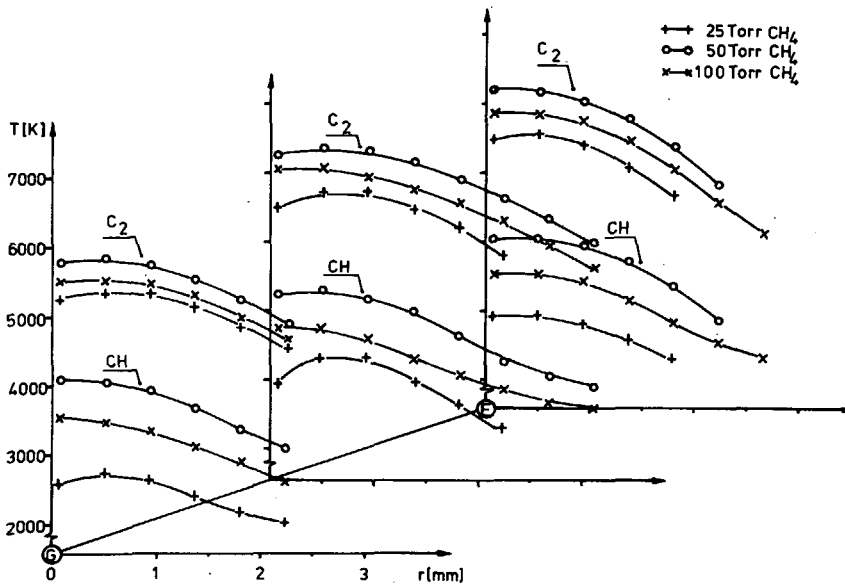


Abb.17 : Radialer Verlauf der Rotationstemperaturen von CH und C_2 im Wechselstrombogen in Methan (12A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand) (G: Elektrode auf Masse; E: Elektrode auf hochliegendem elektrischen Potential)

Bei 25 Torr Methandruck läßt sich eine geringe Verschiebung des Maximums aus der Achse heraus beobachten. Die Ursache hierfür dürfte in Zusammenhang mit den in Abschnitt 6 diskutierten Untersuchungen der elektrischen Feldstärke zu sehen sein. Dort wird festgestellt, daß bei 25 Torr Methandruck die Elektronendriftgeschwindigkeit gegenüber der thermischen Geschwindigkeit nicht mehr zu vernachlässigen ist. Dadurch werden weniger Elektronen das Plasma verlassen; es entsteht ein starker, gerichteter

Elektronenstrom im Plasma mit seinem Dichtemaximum in der Bogenachse. Dadurch gewinnen Anregungen durch Elektronenstoß zusätzliche Bedeutung. Wie beispielsweise bei Hasted³⁸⁾ gezeigt wird, ist der Wirkungsquerschnitt dieser Stöße am größten für kleine Schwingungsquantenzahlen, für die ja die Untersuchungen gelten. Des weiteren hängt er noch von der Rotationsenergie ab, und zwar nimmt er mit wachsender Rotationsquantenzahl langsam ab. Somit können niederenergetische Niveaus vergleichsweise stärker angeregt werden, wodurch eine niedrigere Rotationstemperatur vorgetäuscht würde.

Die Querspektren lassen darüber hinaus noch erkennen, daß selbst gegen den Plasmamantel hin noch hohe Rotationstemperaturen für C_2 vorliegen und daß keine Angleichung der Werte für verschiedene Radikale stattfindet. Allerdings wächst auch für die Bogenrandzonen die Fehlerbreite an; wegen mangelnder Reproduzierbarkeit sind die Werte nur noch innerhalb Grenzen von ± 400 Grad anzugeben.

4.2.3 Abhängigkeit der effektiven Rotationstemperaturen von den Entladungsbedingungen

Der räumliche, relative Verlauf der effektiven Rotationstemperaturen bleibt im wesentlichen erhalten, wenn die elektrischen Parameter (Stromstärke und Elektrodenabstand) geändert werden. Lediglich die Änderungen der absoluten Werte sollen näher betrachtet werden.

In Abb. 18 sind die Rotationstemperaturen des mittleren Bogenbereichs als Funktion des Methan-Fülldrucks bei verschiedenen Entladungsbedingungen aufgetragen. Die Werte beziehen sich wieder auf das Zeitintervall zwischen 5 und 15 Sekunden.

Insbesondere für die CH-Rotationstemperaturen läßt sich bei 50 Torr Methan ein ausgeprägtes Maximum feststellen. Für C_2 -Radikale ist der Temperaturabfall nach höheren Drücken geringer; bei 8A Impulsstrom und 4mm Elektrodenabstand bewegen sich die Änderungen innerhalb der Fehler-

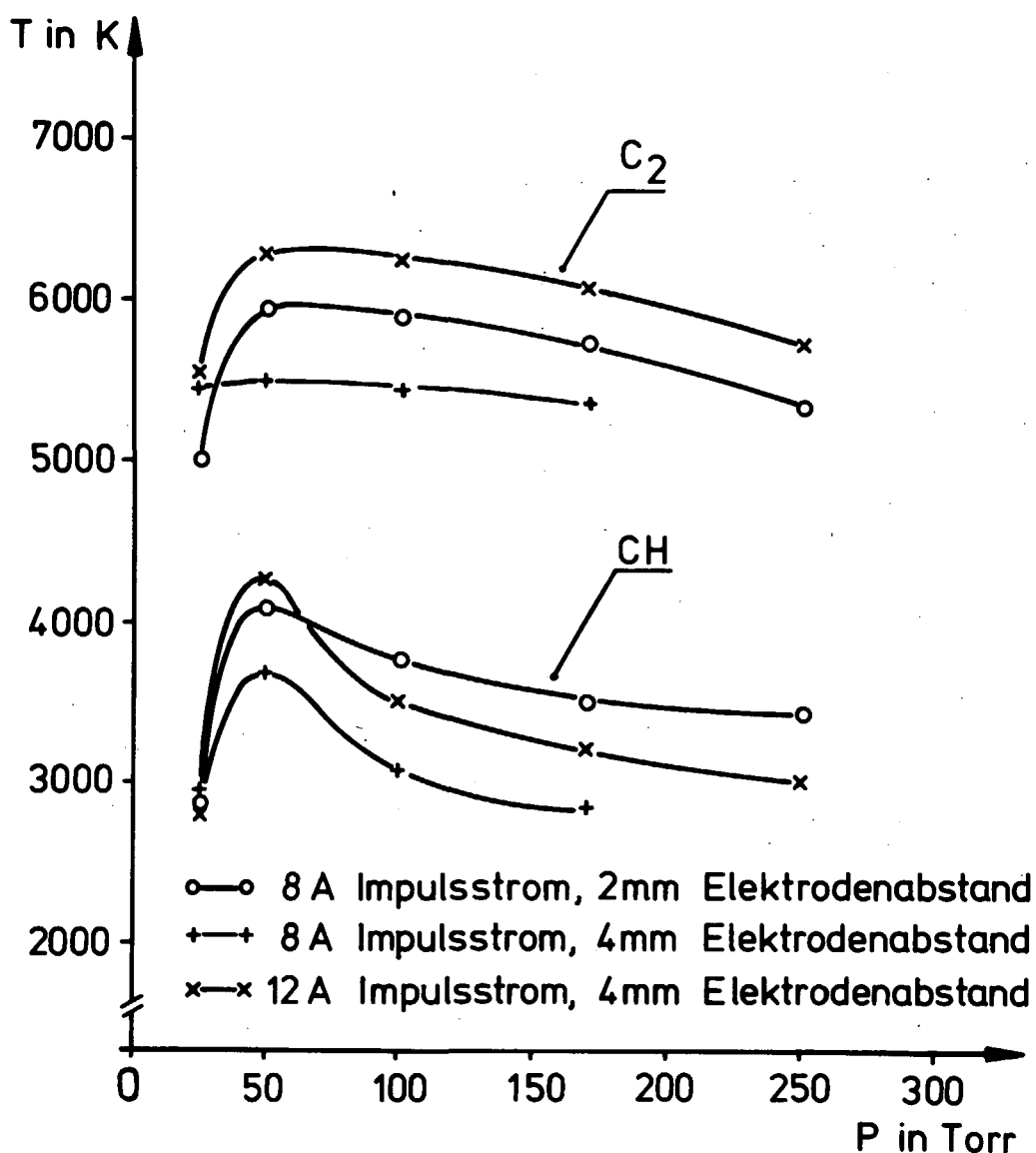


Abb.18 : Rotationstemperaturen für CH und C₂ beim Wechselstrombogen in Methan für verschiedene Entladungsbedingungen

breite. Die Temperaturdifferenz für beide Radikale wird bei geringerem Elektrodenabstand geringfügig erniedrigt.

Das Absinken der Temperaturwerte bei höheren und niedrigeren Drücken muß durch unterschiedliche Ursachen gedeutet werden. Die möglichen Gründe für diese Erscheinung beim Methandruck von 25 Torr wurden bereits im letzten Abschnitt angeführt.

Das Verhalten bei größer werdendem Methandruck kann teilweise durch die Anwesenheit energiereicher Stoßpartner erklärt werden. Man kann davon ausgehen, daß die Radikale

bereits beim Entstehungsprozeß ihre hohe Rotationsenergie erhalten, da eine größere Energieübertragung durch Stoß, insbesondere mit höheratomigen Molekülen, wegen der Drehimpulserhaltung für das Gesamtsystem von geringer Wahrscheinlichkeit ist. Durch Stöße mit energieärmeren Partikeln geht ein Teil der Rotationsenergie verloren, bis ein Stoß mit einem energiereichen Partner vorkommt, der dann zu einer Anregung führt. Bei steigendem Methandruck sinkt nun die Stoßwahrscheinlichkeit mit einem energiereichen Partner bei gleichbleibender Energiezufuhr ins Plasma. Somit sind mehrere Stöße mit Verringerung der Rotationsenergie zuvor möglich, wodurch die Temperaturerniedrigung erklärbar würde.

Auf analoge Weise könnte auch der geringe Temperaturabfall mit zunehmender Entladungsdauer (Abb.17) verstanden werden. In diesem Fall müßten sich die Stoßverhältnisse durch den mit der Entladungsdauer anwachsenden Druck ganz entsprechend ändern.

Die Annahme energiereicher Stoßpartner im Plasma wurde insbesondere durch die Arbeit von Eisgruber³⁹⁾ unterstützt. Er fand durch Anregung von Zn-Linien im gleichen Plasma (bei 50 Torr Methan) Anregungstemperaturen bis zu 7000 K. Es läßt sich leider bisher nicht abschätzen, inwiefern weitere Effekte bei der Anregung eine Rolle spielen. Insbesondere läßt sich keine einfache Erklärung für den Fall finden, daß Bildungs- und Anregungsprozesse gleichzeitig vonstatten gehen.

Auch können Radikalbildungen durch Dreierstoß (CH- und C_2 -Radikale wurden im Lichtbogen zwischen C-Elektroden in reinem Wasserstoff nachgewiesen) vorkommen. Demnach können Luminiszenz-Erscheinungen nicht ausgeschlossen werden.

4.2.4 Verhältnis der effektiven Rotationstemperaturen von CH und C₂

Die Ergebnisse der beiden vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, daß die effektiven Rotationstemperaturen für C₂- und CH-Radikale ihre Ursache in unterschiedlichen Entstehungsbedingungen haben müssen. Eine Angleichung der Temperaturwerte im Sinne einer Gleichverteilung thermischer Energie findet nicht statt.

Diese Feststellung ist richtig, obwohl beide untersuchten Radikale örtlich und zeitlich zusammen auftreten (s. Kap. 5). Dagegen läßt sich feststellen, daß die effektiven Rotationstemperaturen von C₂ und CH ein etwas unterschiedliches Druckverhalten haben. Das zeigt Abb.19, in der das Temperaturverhältnis beider Radikale als Funktion des Methan-Fülldruckes aufgetragen ist.

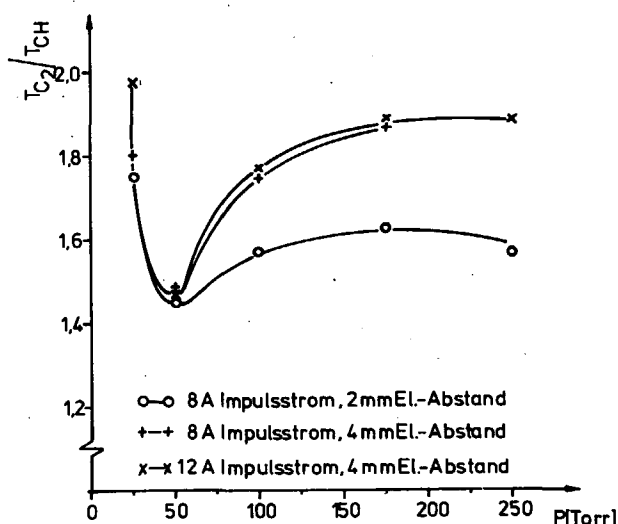


Abb. 19 :

Relatives Temperaturverhalten der C₂- und CH-Radikale im Wechselstrombogen in Methan als Funktion des Fülldruckes

Auch hier ergibt sich bei 50 Torr wieder ein Extremwert, bei dem die Kurve ein Minimum durchläuft. Während der Kurvenverlauf für Drücke oberhalb 50 Torr im wesentlichen durch stärkere Änderungen in den effektiven Rotationstemperaturen von CH bedingt wird (die C₂-Temperatur ändert sich dagegen wenig), ist bei 25 Torr das Absinken der Temperaturen sowohl von CH als auch C₂ maßgebend. Diese Erscheinung verdeutlicht noch einmal die unterschiedliche Abhängigkeit der Rotationsenergien bei Drücken unterhalb bzw. oberhalb

50 Torr Methan. Auffallend ist noch das praktisch konstante Verhältnis der effektiven Temperaturwerte bei 50 Torr CH_4 für alle Entladungsbedingungen.

Bei höheren Drücken zeigt sich bei 2 mm Elektrodenabstand eine geringere Änderung im Vergleich zu 4 mm. Diese Erscheinung zeigt offensichtlich, daß bei geringerem Abstand eine vergleichsweise höhere Rotationsenergie auf die CH -Radikale übertragen wird.

4.2.5 Verhalten der Rotationstemperaturen von CH und C_2 bei Zufuhr eines Inertgases

Die Abhängigkeit der CH - und C_2 -Rotationstemperaturen vom Gasdruck wurde im Rahmen weitergehender Untersuchungen von Eisgruber³⁹⁾ durch Zugabe eines Inertgases bei konstantem Methan-Partialdruck von 50 Torr untersucht. Wenngleich die Ergebnisse nicht direkt mit den hier diskutierten korrespondieren, da sie unter anderen Entladungsbedingungen gewonnen wurden (Gleichstrombogen, größeres Gasvolumen, veränderte Elektrodenanordnung), so ergeben sich daraus doch einige weitere wesentliche Gesichtspunkte für die in dieser Arbeit dargestellten Interpretationen.

Abb. 20 stellt den Verlauf der Rotationstemperaturen von CH und C_2 bei Argon- zu Methanverhältnissen bis zu 8:1 im Zeitintervall zwischen 5 und 15 s dar. Die Untersuchungen wurden sowohl im stationären als auch im Flußsystem durchgeführt.

Dabei zeigt sich zunächst, daß bei Entladungen im Gleichstrombogen die Temperaturdifferenz zwischen CH und C_2 größer als im Wechselstrombogen ist. Das ist dadurch erklärbar, daß beide ein noch gegensätzlicheres Verhalten als im Wechselstrombogen aufweisen. C_2 besitzt im Gleichstrombogen eine höhere, CH eine niedrigere Temperatur. Die Zugabe von Argon bewirkt nun eine geringfügige Temperaturerhöhung bei C_2 , während bei CH eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen wird. Diese Erscheinung läßt sich stoßkinetisch befriedigend deuten.

Hierzu ist allerdings ergänzend zu den oben bereits beschriebenen Überlegungen in Betracht zu ziehen, daß zur Entstehung eines bestimmten Rotationsprozesses die Teilchen nicht nur genügend Energie, sondern auch einen hinreichend hohen Drehimpuls während der Entstehungsphase erhalten müssen. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse könnte man nun annehmen, daß bei Argonzugabe höhere Drehimpulse bei den Bildungsprozessen möglich erscheinen. Das würde aber bedeuten, daß C_2 eine primäre Rotationsenergie aufweist, die noch oberhalb der von C_2 ohne Argon liegt. Diese wird anschließend, wie diskutiert, durch Stöße mit niederenergetischen Partnern teilweise abgegeben, bevor Anregungen möglich werden. Das kann sich gerade so auswirken, daß insgesamt nur eine geringfügige Temperaturänderung auftritt, wie aus Abb. 20 hervorgeht. Anders dagegen liegen

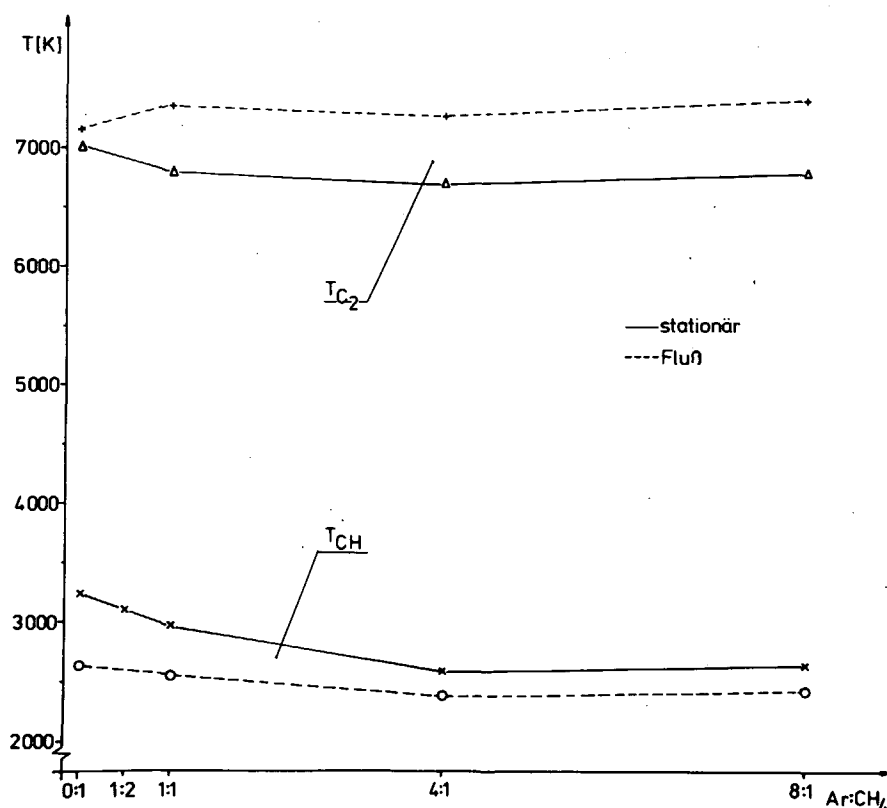


Abb. 20: Abhängigkeit der Rotationstemperaturen von CH und C_2 im Gleichstrombogen in Methan bei unterschiedlichen Argon-Zugaben. (Methan-Partialdruck: 50 Torr; $I=8A$; Elektrodenabstand: 4 mm)

die Verhältnisse bei CH. Wie bereits festgestellt wurde, zeigen sich bei CH Prädissoziations-Effekte. Diese können als Barriere für höhere Drehimpulse angesehen werden, so daß auch keine Erhöhung der Rotationsenergie mehr möglich ist. Dann würde sich CH analog den in Abschnitt 4.2.4 diskutierten Vorgängen bei einer Druckerhöhung des Methans verhalten.

Im Flußsystem dagegen ist eine Temperaturerniedrigung für beide Plasmakomponenten festzustellen, was eindeutig auf geringere Energie- und Drehimpulsbeträge bei der Bildung im fließenden Gas hindeutet.

4.2.6 Folgerungen aus dem Verhalten der effektiven Rotationstemperatur für das Plasma

Die Messungen der effektiven Rotationstemperaturen von CH und C_2 und die festgestellten Prädissoziationserscheinungen zeigen, daß es kein Volumenelement im Plasma gibt, für das sich ein 'lokales thermisches Gleichgewicht' (LTE) definieren läßt. Andernfalls müßte nämlich die Anzahl prädissoziierter Radikale im energetisch höheren Zustand durch eine entsprechende Menge im Gegenprozeß kompensiert werden, was die Intensität der zugehörigen Rotationslinien unberührt ließe. Damit ist gezeigt, daß sich keine Gastemperatur für das Plasma angeben läßt. Die Translationstemperatur wenigstens größenordnungsmäßig der CH-Rotationstemperatur gleichzusetzen, ist wegen des mangelnden thermischen Ausgleichs auch nicht gestattet, sie kann also durchaus höher sein. Eine der Ursachen, die für das mangelnde thermische Gleichgewicht infrage kommt, könnte durch chemische Reaktionen im Gasraum bedingt sein. Die stoßenden Teilchen würden in diesem Fall chemisch reagieren, bevor sich ein thermisches Gleichgewicht einstellen kann. Daher muß bei den Untersuchungen der Intensitäten im nächsten Kapitel im besonderen geprüft werden, ob die nachweisbaren Radikale an irreversiblen Prozessen beteiligt sind.

Als entscheidendes Ergebnis für die Beschreibung des Plasmas muß also aus den bisherigen Betrachtungen festgehalten werden, daß dessen physikalischer Zustand nicht vollständig durch thermodynamische Größen (T,p,Teilchenkonzentration) ausgedrückt werden kann.

5. Intensitätsverhalten nachweisbarer Plasmakomponenten im
=====

Wechselstrombogen in Methan
=====

Wie sich aufgrund des bisherigen Verhaltens gezeigt hat, sind einseitig verlaufende chemische Reaktionen im Plasma denkbar. Daher werden nun zunächst die Reaktionen aufgeführt und überprüft, die für die hier diskutierten Plasmakomponenten bekannt sind. Wenngleich sich mittels spektroskopischer Methoden Reaktionsabläufe nicht direkt nachprüfen lassen, so soll doch versucht werden, aus dem Intensitätsverhalten einige wichtige Schlüsse zu ziehen.

5.1 Theoretisch mögliche Reaktionsmechanismen der nachgewiesenen Plasmakomponenten

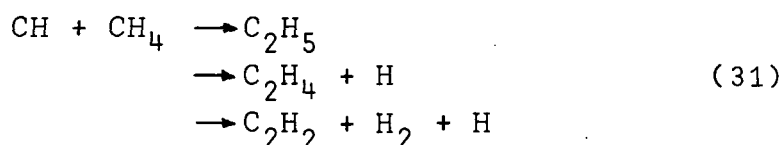
Untersuchungen verschiedener Autoren haben gezeigt, daß die Zersetzung von Methanmolekülen durch aufeinanderfolgende Abtrennung von Wasserstoff-Atomen und die dadurch ablaufende Bildung von CH_3^- , CH_2^- und CH -Radikalen die Eingangsstufe zu weiteren Gasphasen-Reaktionen darstellt³⁶⁾ Durch Energieübertragung auf die Freiheitsgrade der Translation, Schwingung und Rotation werden diese Radikale so stark aktiviert, daß sie zu höheratomaren Kohlenwasserstoffen reagieren können. Diese wurden insbesondere von Avni, Nickel et al.⁵⁾ bei der Pyrolyse von Methan durch Mikrowellen massenspektrometrisch anhand ihrer Ionen nachgewiesen. Außerdem wurden verschiedene Reaktionsmechanismen mit neutralen Radikalen überprüft, die zur Bildung von pyrolytischem Kohlenstoff führen.

Nun hat bereits Libby⁴⁰⁾ in früheren Arbeiten darauf hingewiesen, daß die chemischen Eigenschaften positiver Kohlenwasserstoff-Ionen hinsichtlich ihrer Reaktionsmöglichkeiten denen der entsprechenden ungeladenen Teilchen entsprechen. Somit kommt den Untersuchungen der im Plasma nachweisbaren geladenen und ungeladenen Radikale eine wesentliche Bedeutung für das Verständnis der weiteren Polymerisationsvorgänge zu. Aufgrund der bekannten Mechanismen sollen daher im folgenden einige Reaktionen diskutiert werden, die für die in Emission im Wechselstrombogen in Methan nachweisbaren Radikale wichtig sind. Diese Reaktionen führen zu Produkten, die ihrerseits weiter reagieren und somit zum Aufbau höheratomarer Kohlenwasserstoffe beitragen können.

1. Reaktionen von CH:

Theoretische Betrachtungen von Rosenstock⁴¹⁾ und anderen Autoren³⁸⁾ haben gezeigt, daß CH ein sehr stabiles Radikal ist und daher eine Dissoziation durch Stoß nur mit geringer Wahrscheinlichkeit auftritt. Andererseits gelten die CH-Radikale als äußerst aktiv, Perner⁶⁸⁾ gibt beispielsweise das Reaktions- zu Stoßverhältnis bei pulsradiolytischer Methanzersetzung mit 1:4 an.

Die Reaktionen von CH mit Methan verlaufen exotherm gemäß den Beziehungen

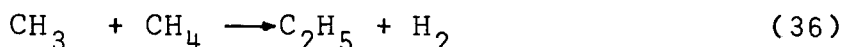
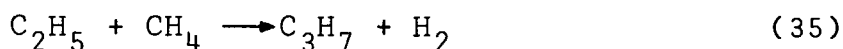
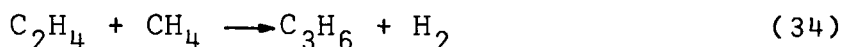
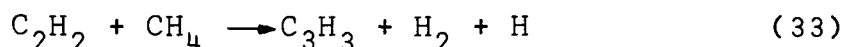


Daneben sind weitere Reaktionen insbesondere mit anderen nichtatomaren Radikalen bekannt:

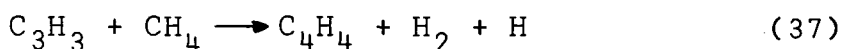


Aufgrund der geringen Anteile der CH-Radikale beziehungsweise H₂-Moleküle im Plasma muß jedoch von letzteren Reaktionen angenommen werden, daß sie von untergeordneter Bedeutung sind.

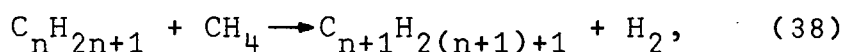
Mittels der Reaktionsprodukte sind bei Mikrowellenanregung in Methan die Nachfolgereaktionen untersucht worden:



Außerdem ist noch der Reaktionstyp

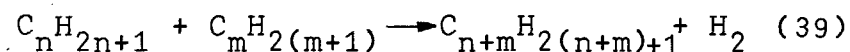


bekannt. Insbesondere Prozesse nach der Summenformel

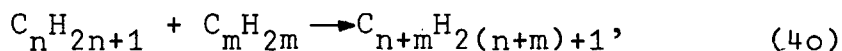


die etwa bis $n = 12$ nachgewiesen wurden, sind für die hier angestellten Überlegungen zur Pyrokohlenstoffabscheidung bedeutsam.

Neben den Reaktionen mit Methan erhalten bei fortschreitender Bildung höheratomarer Kohlenwasserstoffe diejenigen eine entscheidende Bedeutung, die nach folgendem Schema verlaufen:



Diese Reaktionen haben eine erheblich höhere Wahrscheinlichkeit als die ebenfalls bekannten Prozesse gemäß der Beziehung

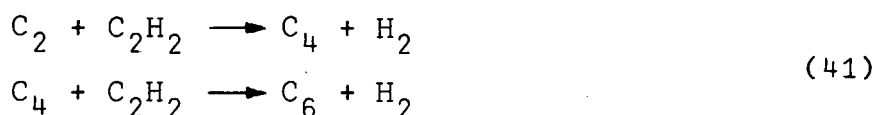


da letztere wegen des Impulserhaltungssatzes wesentlich seltener vorkommen. Es finden also bevorzugt solche Reaktionen statt, die unter gleichzeitiger Dehydrierung ablaufen.

2. Reaktionen von C_2 :

Tesner⁴²⁾ erachtet C_2 als entscheidendes Ausgangsradikal für den Aufbau von höheratomaren Kohlenstoffmolekülen.

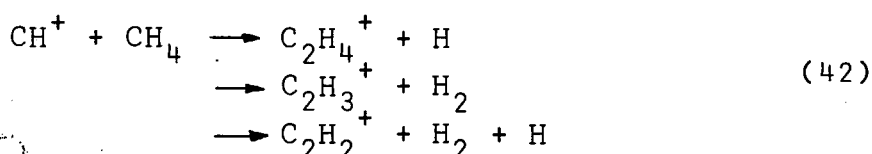
Dieser Bildungsmechanismus soll nach folgenden Reaktionen mit C_2H_2 , einem von Kozlov und Knorre⁴³⁾ vorgeschlagenen, relativ stabilen Zwischenprodukt bei der Methanzerersetzung folgendermaßen ablaufen:



Die Aktivität der C_{2n} -Radikale nimmt jedoch mit wachsendem n schnell ab.

3. Reaktionen von CH^+ :

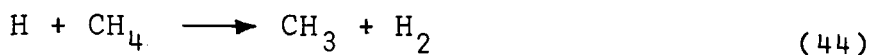
Die Reaktionen von CH^+ mit Methan sind aufgrund der theoretischen und experimentellen Daten in der Literatur⁵⁾ insbesondere nach folgendem Schema anzunehmen:



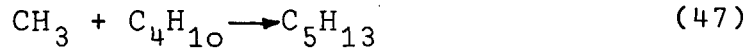
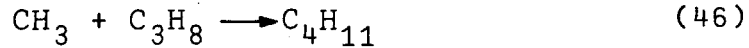
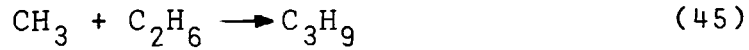
Abgesehen von $C_2H_3^+$, das mit Methan unter Wasserstoffabspaltung zu $C_3H_6^+$ reagiert, gelten entsprechend die weiterführenden Reaktionsmechanismen, wie sie für CH -Radikale angegeben wurden.

4. Reaktionen von C und H :

Von besonderer Bedeutung ist die Tatsache, daß auch die atomaren Zersetzungsprodukte im Plasma reagieren können. Braun und McNesby⁴⁴⁾ fanden insbesondere nachstehend dargestellte Reaktionen mit Methan:



Neben den oben bereits diskutierten weiteren Prozessen haben Avni, Nickel et al.⁵⁾ auch die nachfolgenden Mechanismen festgestellt:



Es zeigt sich also die für die Deutung des Pyrolysemechanismus wichtige Tatsache, daß, von den niederatomaren Zersetzungsprodukten ausgehend, vielfältige Reaktionen in einem Methanplasma möglich sind. Bei der Untersuchung des Verhaltens der Linienintensitäten der nachweisbaren Produkte im Lichtbogenplasma liegt daher wesentliches Interesse darin, ob hieraus ebenfalls diese oder ähnliche Reaktionen angenommen werden können.

5.2 Intensitätsverhalten der in Emission nachgewiesenen Plasmakomponenten

5.2.1 Räumliches Verhalten der Linienintensitäten

5.2.1.1 Axiale Intensitätsverteilung

In den Abb. 21 und 22 sind die axialen Verteilungen der Linienintensitäten der nachweisbaren Plasmakomponenten für die in 2.1.4 angegebenen Zeitintervalle der Entladung bei verschiedenen Methan-Fülldrücken aufgetragen. Dabei sind die Linienintensitätswerte in willkürlichen Einheiten angegeben. Bei den Molekülen und Radikalen wurden sie anhand mehrerer Rotationslinien (bis zu 18) der jeweiligen Schwingungsbande ermittelt, da, wie bereits erwähnt, die Bandenkanten direkt nicht meßbar sind. Gründe hierfür sind eine unzureichende Linienauflösung (bei C_2), die Überdeckung der Bandenkante (CH) bzw. eine offene Struktur (CH^+). Die Wasserstoff-Linienintensitäten wurden durch Ausplanimetrieren der H_β -Linie ermittelt. Die Intensitätswerte wurden anschließend im Hinblick auf eine Strahlungsabsorption in der Entladungskammer korrigiert. Eine solche Absorption kann durch Kohlenstoff-Teilchen, die aus dem Plasma ausgestoßen werden und in den Gasraum suspendieren, hervorgerufen werden.

BIBLIOTHEK

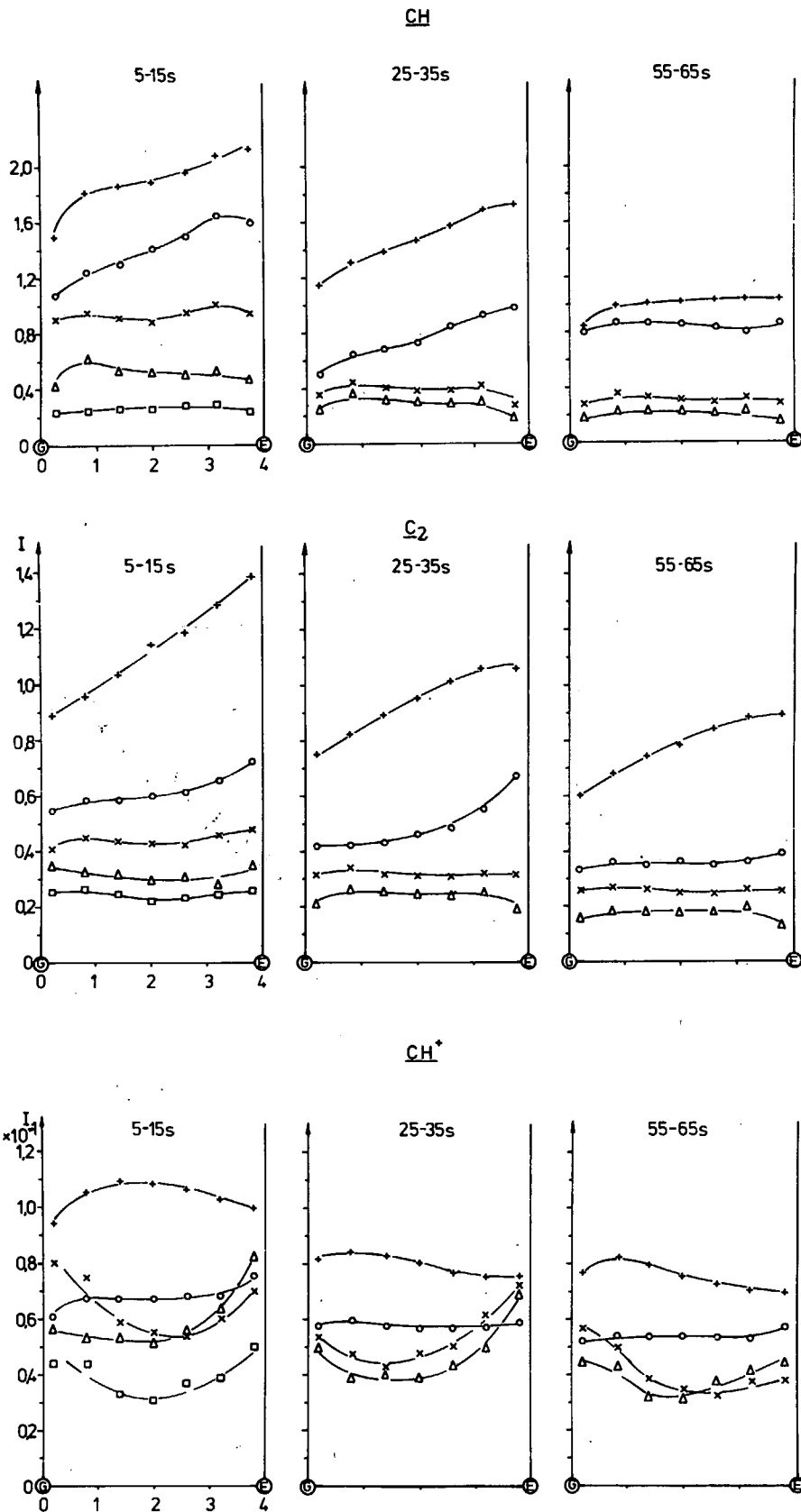


Abb. 21: Axialer Verlauf der Linienintensitäten (in willkürlichen Einheiten) von CH, C₂ und CH⁺ im Wechselstrombogen in Methan. (Bezeichnungen wie unter Abb. 22)

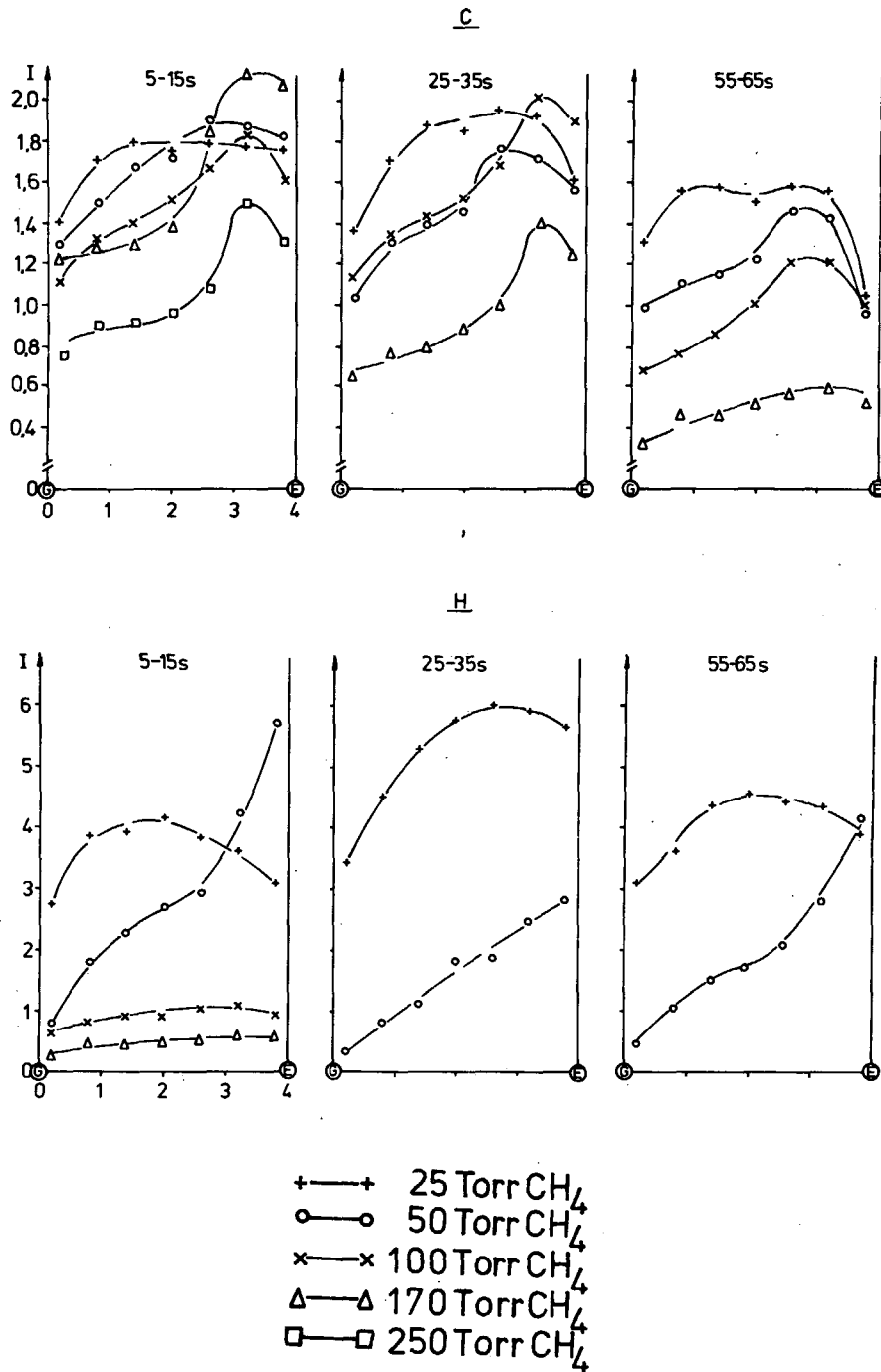


Abb. 22: Axialer Verlauf der Linienintensitäten (in willkürlichen Einheiten) der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome im Wechselstrombogen in Methan. (12A Impulsstrom, 4 mm Elektr.-Abst.)

Mit Ausnahme für C und CH^+ bei Methandrücken oberhalb 100 Torr kann eine nahezu gleichmäßige Längsverteilung festgestellt werden. Bei geringeren Drücken findet insbesondere zu Beginn der Entladung eine bevorzugte Anregung vor der auf hohem elektrischen Potential liegenden Elektrode statt. Davon ausgenommen ist CH^+ , was durch vermehrte Rekombinationsvorgänge erklärbar wäre.

Analog dieser bevorzugten Entladung weist die axiale Verteilung der C-Atome stets eine vermehrte Anhäufung an der gleichen Stelle auf. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß vorwiegend aus dieser Elektrode eine Verdampfung von Kohlenstoff stattfindet.

Wesentliches Ergebnis dieser Untersuchungen ist die Feststellung, daß die Linienintensitäten der Plasmakomponenten mit wachsendem Methandruck abnehmen. Das zeigt sich am deutlichsten bei den CH-, C_2 - und H-Linienintensitäten. Die gleiche Feststellung gilt für den Intensitätsverlauf als Funktion der Dauer des Entladungsvorganges. Da es sich mit Ausnahme von C_2 aber um Fragmente der Methanmoleküle handelt, müßte bei der Zersetzung von Methan eigentlich ein entgegengesetztes Verhalten erwartet werden. Denn ohne Berücksichtigung des Temperatureinflusses liegt die Annahme nahe, daß mit wachsendem Methandruck mehr Methanmoleküle gespalten und somit auch mehr Radikale und dergleichen angeregt würden. Hinsichtlich des zeitlichen Verhaltens müßten die gleichen Überlegungen gelten: durch die ständig fortschreitende Methanzerersetzung wäre eine Anhäufung von Methan-Fragmenten denkbar, die wiederholt angeregt würden. Die experimentellen Ergebnisse scheinen diese Annahmen jedoch weitgehend zu widerlegen.

Um eine Begründung für diese Erscheinung zu finden, wird im folgenden das Intensitätsverhalten von CH und C_2 näher diskutiert. Beide Plasmakomponenten liegen ja im Zustand thermischer Anregung vor, so daß anstatt der Linienintensitäten qualitativ die Teilchenkonzentrationen diskutiert werden können. Ausgangspunkt bildet dafür Gleichung (27) in Abschnitt 4.1.3 für die Intensität einer

Rotationslinie bei thermischer Anregung, welche ausführlich geschrieben lautet:

$$I_{n'v'j'} - n'v'j' = a g A P h \nu n \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{\epsilon'}{kT}\right] \quad (48)$$

a = Konstante

Z = Zustandsfunktion

P = Intensitätsfaktor

A = Übergangswahrscheinlichkeit

n = Teilchendichte

Für das Intensitätsverhältnis einer bestimmten Molekülsorte bei zwei verschiedenen Temperaturen folgt daraus für gleiche Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsübergänge:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 T_2}{n_2 T_1} \frac{1 - \exp\left[-\frac{hc\omega}{kT_1}\right]}{1 - \exp\left[-\frac{hc\omega}{kT_2}\right]} \exp\left[5040 \epsilon \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right]\right] = c \frac{n_1}{n_2} \quad (49)$$

Dabei wurde die von Smit⁴⁵⁾ angegebene Näherungsformel für die Zustandsfunktion eingesetzt. Dieser Gleichung läßt sich entnehmen, daß beim Einsetzen der experimentell ermittelten Intensitätsverhältnisse im rechten Ausdruck nur für ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis die Gleichung gültig bleibt. Das bedeutet aber andererseits, daß aus dem Intensitätsverhältnis auf das Konzentrationsverhältnis geschlossen werden kann.

In Tabelle 6 sind die durch Messung erhaltenen Intensitätsverhältnisse in Spalte a mit den berechneten Koeffizienten c der Konzentrationsverhältnisse in Spalte b für verschiedene Zeitintervalle bei einigen Methandrücken eingetragen. Wegen den geringen Temperaturschwankungen als Funktion der Entladungsdauer sind die Koeffizienten c nicht wesentlich von "1" verschieden. Der Vergleich der Ausdrücke in Spalte a und b zeigt daher, daß zu Beginn der Entladung sowohl für CH als C₂ ein höherer Konzentrationswert als zu einem späteren Zeitpunkt einzusetzen ist. Wenn demnach mit fortschreitender Entladungsdauer eine Konzentrationsverringerng eintritt, so müssen die anfänglich gebildeten Radikale

und Moleküle irreversibel chemisch reagiert haben.

CH			C ₂		
P(Torr)	a: I_1/I_2	b: $c \cdot \frac{n_1}{n_2}$	P(Torr)	a: I_1/I_2	b: $c \cdot \frac{n_1}{n_2}$
25	$\frac{I_{10}}{I_{30}} = 1.4$	$1.3 \frac{n_{10}}{n_{30}}$	25	$\frac{I_{10}}{I_{30}} = 1.3$	$1.05 \frac{n_{10}}{n_{30}}$
	$\frac{I_{10}}{I_{60}} = 1.9$	$1.2 \frac{n_{10}}{n_{60}}$		$\frac{I_{10}}{I_{60}} = 1.6$	$1.05 \frac{n_{10}}{n_{60}}$
50	$\frac{I_{10}}{I_{30}} = 1.9$	$1.1 \frac{n_{10}}{n_{30}}$	50	$\frac{I_{10}}{I_{30}} = 1.4$	$1.03 \frac{n_{10}}{n_{30}}$
	$\frac{I_{10}}{I_{60}} = 1.9$	$1.1 \frac{n_{10}}{n_{60}}$		$\frac{I_{10}}{I_{60}} = 2.0$	$1.08 \frac{n_{10}}{n_{60}}$
100	$\frac{I_{10}}{I_{30}} = 2.3$	$1.4 \frac{n_{10}}{n_{30}}$	100	$\frac{I_{10}}{I_{30}} = 1.5$	$1.6 \frac{n_{10}}{n_{30}}$
	$\frac{I_{10}}{I_{60}} = 2.6$	$1.2 \frac{n_{10}}{n_{60}}$		$\frac{I_{10}}{I_{60}} = 1.9$	$1.1 \frac{n_{10}}{n_{60}}$

Tab. 6: Intensitätsverhältnisse der CH-Radikale und C₂-Moleküle im Wechselstrombogen in Methan zu verschiedenen Zeitpunkten der Entladung.
(12A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

In Tabelle 7 sind die gleichen Parameter bei konstanten äußeren elektrischen Entladungsbedingungen, jedoch unterschiedlichen Methandrücker eingetragen. Es zeigt sich deutlich, daß die Konzentrationswerte für niedrige Drücke stets höher anzusetzen sind als für höhere. Auf der Grundlage der eben diskutierten chemischen Reaktionen läßt

dieses Ergebnis sich so erklären, daß die chemische Aktivität bei größer werdendem Methandruck zunimmt und dadurch die Konzentration abnimmt. Da sich bei höherem Druck die mittlere freie Weglänge im Gas verringert, reagieren die Plasmakomponenten in kürzeren Zeitabständen. Dieser Vorgang kann als irreversibel angesehen werden, wodurch eine Abnahme der verschiedenen Spezies eintritt.

CH		C ₂	
a: I_1/I_2	b: $c \frac{n_1}{n_2}$	a: I_1/I_2	b: $c \frac{n_1}{n_2}$
$\frac{I_{50}}{I_{100}} = 1.6$	$1.6 \frac{n_{50}}{n_{100}}$	$\frac{I_{50}}{I_{100}} = 1.3$	$1.0 \frac{n_{50}}{n_{100}}$
$\frac{I_{50}}{I_{170}} = 2.8$	$2.1 \frac{n_{50}}{n_{170}}$	$\frac{I_{50}}{I_{170}} = 1.7$	$1.0 \frac{n_{50}}{n_{170}}$
$\frac{I_{50}}{I_{250}} = 7$	$2.9 \frac{n_{50}}{n_{250}}$	$\frac{I_{50}}{I_{250}} = 1.9$	$1.1 \frac{n_{50}}{n_{250}}$

Tab. 7.: Intensitätsverhältnisse in der Bogenachse von CH und C₂ im Wechselstrombogen in Methan bei verschiedenen Fülldrücken
(12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Die Intensität der CH⁺-Ionenlinien fällt gegenüber der von CH und C₂ mit wachsendem Methandruck und mit steigender Dauer der Entladung weniger stark ab. Dieses Ergebnis ist den entsprechenden Resultaten der Beobachtungen des Ionisationsverhaltens im Plasma ähnlich, das in Abschnitt 6 diskutiert werden wird. Dabei wird sich zeigen, daß mit wachsendem Methandruck die Ionisation häufiger auftritt. Wenn man davon ausgeht, daß die Anregungsbedingungen von CH⁺ denen von CH entsprechen, so leisten offensichtlich auch niederatomare Ionen einen erheblichen Beitrag zum gesamten

Ionisationsprozeß. Obwohl diese leichten Ionen mit geringerer Wahrscheinlichkeit gebildet werden als schwere, könnten demnach doch mehr Neutralteilchen ionisiert werden.

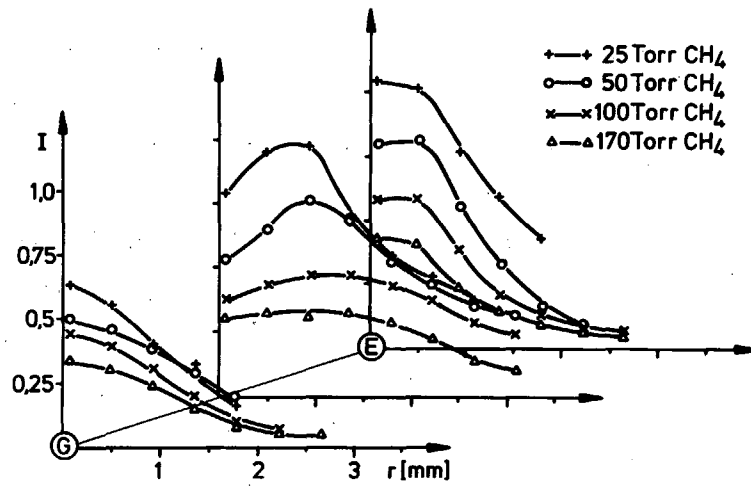
5.2.1.2 Radiale Intensitätsverteilung

Die radiale Intensitätsverteilung wurde mittels der in Abschnitt 2.1 beschriebenen experimentellen Anordnung für die drei in Abb. 2 eingezeichneten Plasmazonen für das Zeitintervall zwischen 5 s und 15 s untersucht. In Abb. 23 sind die Intensitätswerte pro Volumeneinheit eingetragen, die durch die Abel-Inversion für hohlzylindrische Bogenzonen im Abstand r von der Bogenachse aus den experimentellen Werten errechnet wurden. Die Umrechnung wurde bereits in Abschnitt 4.2.2.2 bei der Untersuchung der radialen Temperaturverteilung kurz diskutiert.

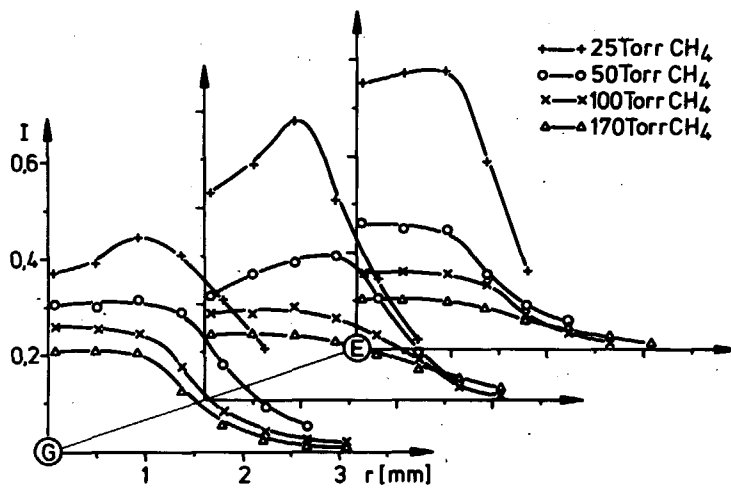
Abb. 23a zeigt den Verlauf der Intensitätsverteilung für die CH-Radikale und Abb. 23b den für die C_2 -Moleküle. Wie man sieht, sind beide Verläufe einander ähnlich. Lediglich im Bereich vor der auf Masse liegenden Elektrode sind die Intensitäten der C_2 -Moleküllinien noch in einem etwas größeren Abstand von der Bogenachse nachweisbar, als dies bei den CH-Radikalen der Fall ist.

Ferner läßt sich der Abbildung entnehmen, daß sowohl CH als auch C_2 in der gesamten Plasmasäule vorkommen.

Diese experimentellen Ergebnisse der radialen Verteilungen lassen insbesondere Rückschlüsse auf die chemischen Reaktionszonen im Plasma zu. Aufgrund des radialen Temperaturgradienten könnte man erwarten, daß in radialer Richtung von der Bogenachse nach außen die chemischen Reaktionen mit steigender Häufigkeit auftreten, während umgekehrt bei Annäherung an das Plasmazentrum eine verstärkte Dissoziation eintritt. Das würde unter anderem bedeuten, daß die CH- und C_2 -Teilchen mit zunehmender Entfernung von der Bogenachse häufiger mit Methan- oder anderen Kohlenwasserstoffmolekülen reagieren müßten, was sich anhand der Konzentrationsverhältnisse nachweisen lassen sollte.



a)



b)

Abb. 23: Radiale Intensitätsverteilung der CH-Radikale (Bild a) und der C_2 -Moleküle (Bild b) im Wechselstrombogen in Methan. (12A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

In Tabelle 8 sind daher, analog der entsprechenden Darstellung im letzten Abschnitt, die experimentell ermittelten Intensitätsverhältnisse, Spalte a, den berechneten Koeffizienten c des Konzentrationsverhältnisses, Spalte b, gegenübergestellt. Die Verhältnisse werden einerseits aus Meßwerten von Bereichen der Bogenachse mit maximaler Temperatur und andererseits Meßwerten vom Plasmarand in ca. 2.5 mm radialer Entfernung in Bogenmitte gebildet. Der Vergleich der Werte in Spalte a mit denen in Spalte b zeigt bei den CH-Radikalen, daß mit Ausnahme bei 25 Torr Methandruck die Konzentration der Radikale in der äußeren Plasmazone größer als in der inneren ist. Der Unterschied ist zwar ziemlich gering, jedoch wäre er deutlicher ausgebildet, wären für die Verhältnisbildung Meßwerte aus einer Zone außerhalb der Bogenachse herangezogen worden, die ein Intensitätsmaximum aufweist (bei 25 und 50 Torr Methan).

Dieses Ergebnis ist nicht in Einklang mit den weiter oben gemachten Annahmen zu bringen. Andererseits scheint es aber auch kaum möglich zu sein, daß das Ergebnis auf eine erhöhte chemische Aktivität in der Bogenachse zurückzuführen ist. Dann nämlich ließen sich Intensitätsmaxima außerhalb der Bogenachse schlecht erklären. Dagegen ist es denkbar, daß die Methanmoleküle bereits in einem merklichen radialen Abstand von der Bogenachse weitgehend dissoziiert sind und daß die hier untersuchten CH-Radikale aufgrund einer Methanverarmung in diesem Gebiet nicht sofort weiter reagieren können. Bei höherem Methandruck dagegen würde sich eine solche Zone nicht mehr ausbilden, was mit dem dann auftretenden kontinuierlichen Abfall der Intensitäten der Linien in Übereinstimmung wäre, für das die Verhältnisse ganz entsprechend wie bei CH gebildet wurden.

Anders dagegen verhält sich C_2 . Hier zeigt sich, daß die Konzentrationen im Bogenachsengebiet größer als in den Außenbereichen sind. Dennoch bildet sich auch in diesem Fall bei niedrigen Drücken außerhalb der Bogenachse ein schwaches Maximum aus, was sich analog zu der Betrachtung

für CH erklären läßt. Da C_2 andererseits von einem Sekundärprodukt abgespalten wird, läßt sich folgern, daß Reaktionsprodukte im Plasma erst in der innersten Plasmazone mit größerer Wahrscheinlichkeit als Methan dissoziiert werden.

	P(Torr)	CH		C_2	
		a: I_1/I_2	b: $c \frac{n_1}{n_2}$	a: I_1/I_2	b: $c \frac{n_1}{n_2}$
1	25	2.7	$4.0 \frac{n_1}{n_2}$	2.7	$1.5 \frac{n_1}{n_2}$
2		1.5	$1.4 \frac{n_1}{n_2}$	2	$1.8 \frac{n_1}{n_2}$
3		3.8	$3.6 \frac{n_1}{n_2}$	1.3	$1.4 \frac{n_1}{n_2}$
1	50	2.6	$3.4 \frac{n_1}{n_2}$	1.7	$1.6 \frac{n_1}{n_2}$
2		1.3	$2.8 \frac{n_1}{n_2}$	2	$1.5 \frac{n_1}{n_2}$
3		2.0	$2.1 \frac{n_1}{n_2}$	3	$1.4 \frac{n_1}{n_2}$
1	100	3.5	$4.5 \frac{n_1}{n_2}$	3.	$2.3 \frac{n_1}{n_2}$
2		1.5	$2.4 \frac{n_1}{n_2}$	1.6	$1.2 \frac{n_1}{n_2}$
3		2.2	$2.8 \frac{n_1}{n_2}$	2	$1.4 \frac{n_1}{n_2}$

Tab. 8: Intensitätsverhältnisse zweier Plasmazonen im Wechselstrombogen in Methan in radialer Richtung. (12A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)
1=vor der auf hohem elektrischen Potential liegenden Elektrode
2=Bogenmitte
3=Plasmazone vor der auf Masse liegenden Elektrode

5.2.1.3 Relatives Intensitätsverhalten

Wie bereits erwähnt und aus Abb. 22 ersichtlich, ändert sich die Intensität der C-Linie innerhalb eines Gebietes von etwa 1.5 mm Ausdehnung in axialer Richtung vor der auf hohem elektrischen Potential liegenden Elektrode mit dem Methandruck nur unwesentlich. Das wurde vorwiegend auf einen starken Anteil verdampfter Kohlenstoff-Atome zurückgeführt. Diese können vom Elektrodenmaterial stammen oder durch Abtrennung einzelner Kohlenstoff-Atome von höheratomaren Kohlenwasserstoffen im Plasma freigesetzt werden. Da also die Intensität der Kohlenstoff-Linie nur relativ wenig druckabhängig ist, ist der Bezug der übrigen Intensitäten auf die der C-Linie zweckmäßig. Die auf diese Weise erhaltenen Intensitätsverhältnisse des Bogenbereiches vor der auf hohem elektrischen Potential liegenden Elektrode sind in Abb. 24 als Funktion des Methandruckes aufgetragen. In dieser Abbildung zeigen sich noch einmal ganz deutlich die bereits diskutierten Abhängigkeiten. Auch das Verhältnis von I_H/I_C zeigt eine fallende Tendenz. Unter der Annahme, daß die Anregungsbedingungen für die Wasserstoffatome nicht wesentlich andere als die für CH oder C_2 sind, ist aus dem Intensitätsverlauf zu schließen, daß auch der Wasserstoff teilweise weiter reagiert, etwa gemäß Gleichung (44). Da aufgrund der Druckverhältnisse im Gasraum angenommen werden muß, daß ein großer Teil des Wasserstoffs freigesetzt wird, müssen also die Reaktionsprodukte ungesättigte Kohlenwasserstoffe sein.

Um einen Überblick über den Einfluß der verschiedenen Entladungsbedingungen zu erhalten, sind in Abb. 25 die Intensitätsverhältnisse CH/C und C_2/C als Funktion der elektrischen Leistung des Wechselstrombogens aufgetragen. Parameter in dieser Darstellung ist wieder der Methandruck. Aus dieser Abbildung läßt sich ein wichtiges Resultat entnehmen, wenn man die Kurvenverläufe bei 25 Torr Methan mit den übrigen vergleicht: Es zeigt sich nämlich, daß bei 25 Torr Methan eine Mindestleistung

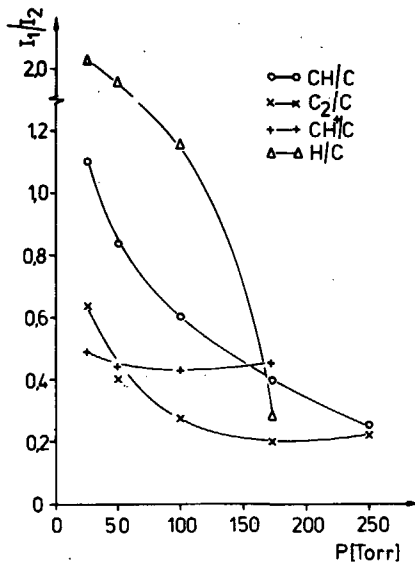


Abb. 24:

Intensitätsverhältnisse nachweisbarer Plasmakomponenten, bezogen auf die Kohlenstoff-Linie, im Wechselstrombogen in Methan (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

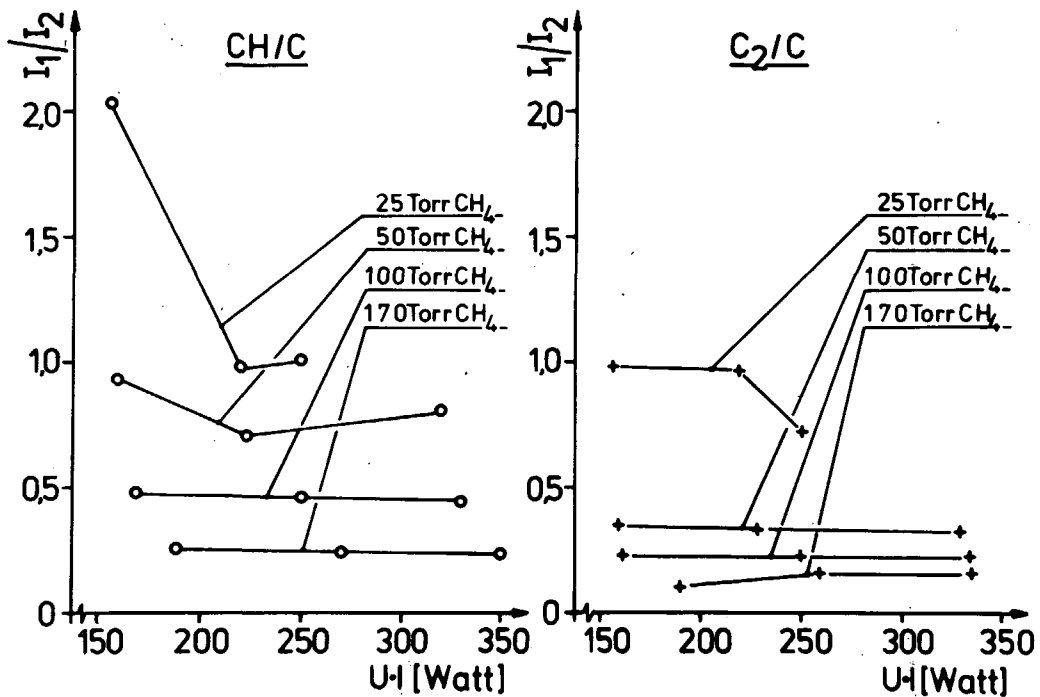


Abb. 25: Intensitätsverhältnisse von CH/C und C_2/C beim Wechselstrombogen in Methan als Funktion der elektrischen Leistung (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

zwischen 200 und 250 Watt nötig ist, um die Intensitäten der Linien von CH und C₂ deutlich zu reduzieren. Das läßt sich stoßkinetisch folgendermaßen erklären: Durch die größerwerdende mittlere freie Weglänge bei fallendem Gasdruck wird die Stoßzahl verringert. Um diese wieder zu erhöhen und damit auch die Zahl chemischer Prozesse zu vergrößern, muß die kinetische Energie der Stoßpartner erhöht werden. Das kann durch verstärkte elektrische Energiezufuhr in das Plasma geschehen, wodurch sich, wie sich eindeutig für CH und C₂ zeigt, bei Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes eine Intensitätsverminderung bemerkbar macht.

5.2.2 Linien-Intensitätsverhalten bei verschiedenen Entladungsbedingungen

Das Verhalten der Intensitätswerte bei Variation der Entladungsparameter ist in den Tabellen 9 und 10 zusammengefaßt. Die angegebenen Werte sind auf die Intensitäten bei 12 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand normiert.

Druck (Torr)	C ₂₄₇₈	H _β	CH	CH ⁺	C ₂	t (sec)
25	0,9	1,3	1,8	1,0	1,4	5-15
50	1,2	0,9	1,4	1,25	1,2	
100	1,6		1,25	1,4	1,2	
170	1,8		1,4	1,5	1,05	
250	3,5		1,8		1,05	
25	0,5	1,25	1,7	1,2	1,2	25-35
50	0,85	0,7	1,8	1,2	1,05	
100	1,0		1,8	1,25	1,05	
170	2,6		1,6	1,4	0,8	
25	0,65	1,15	1,7	1,1	1,05	55-65
50	0,9	0,5	1,2	1,2	1,2	
100	1,25		1,6	1,0	1,05	
170	2,5		1,8	1,0	0,9	

Tab. 9:

Normierte Intensitätswerte der im Wechselstrombogen in Methan nachweisbaren Plasmakomponenten für 8A Impulsstrom und 2 mm Elektrodenabstand, bezogen auf die Linien-Intensitäten bei 12A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand

Bei Verringerung der Stromstärke bei gleichem Elektrodenabstand läßt sich eine Intensitätsabnahme feststellen; deren Betrag hängt von der Art der Radikale und dem jeweiligen Methandruck ab. Die C-Linie und die CH-Bande werden

vergleichsweise am stärksten abgeschwächt; ähnlich verhält sich CH^+ mit Ausnahme bei 25 Torr Methan. Die geringste Abschwächung läßt sich für die H_β -Linie beobachten. Eine Verringerung des Elektrodenabstandes wirkt trotz verminderter Stromstärke nahezu bei allen Linien intensitätsverstärkend. Die größte Zunahme ist für CH und, bei höheren Methandrücken, besonders für die C-Linie zu beobachten.

Es zeigt sich demnach, daß zumindest die angeregten Teilchen im Plasma wesentlich beeinflussbar sind durch Veränderungen in den Entladungsbedingungen. Da diese zumeist sehr reaktiv sind, ist zu folgern, daß sie einen wesentlichen Einfluß auf die Zusammensetzung des Plasmas haben können.

Druck (Torr)	C_{2478}	H_β	CH	CH^+	C_2	t (sec)
25	0,55	1,0	0,5	0,9	0,9	10
50	0,6	0,8	0,45	0,5	0,6	
100	0,7		0,6	0,4	0,6	
170	0,6		0,5	0,5	0,65	
25	0,45	0,9	0,4	1,0	0,6	30
50	0,6	0,95	0,5	0,5	0,5	
100	0,6		0,8	0,4	0,6	
170	0,75		0,7		0,6	
25	0,5	0,8	0,5	1,0	0,6	60
50	0,6	0,9	0,4	0,5	0,9	
100	0,6		0,6	0,55	0,9	
170	0,8		0,7		0,8	

Tab. 10: Normierte Intensitätswerte der im Wechselstrombogen in Methan nachweisbaren Plasmakomponenten für 8 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand, bezogen auf die Linienintensitäten bei 12 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand

5.2.3 Einfluß auf das Intensitätsverhalten bei Argon-Zugabe

Zur weiteren Untersuchung des Intensitäts- bzw. Konzentrationsverhaltens der Plasmakomponenten wurde bei konstantem Methan-Partialdruck eine Druckerhöhung durch ein inertes Gas vorgenommen. Hierzu wurden bei 50 Torr Methan Mischungsverhältnisse mit Argon bis zu einem Verhältnis von 1:8 hergestellt. Die Beobachtungen wurden im Zeitintervall zwischen 5 und 15 s vorgenommen. Der Intensitätsverlauf ist in Abb. 26 als Funktion der verschiedenen Gaszusammensetzungen für CH und C_2 aufgetragen. Um den Einfluß der fortschreitenden Methanzerersetzung auf die Intensitäten beobachten zu können, wurden zusätzlich Messungen im Flußsystem durchgeführt.

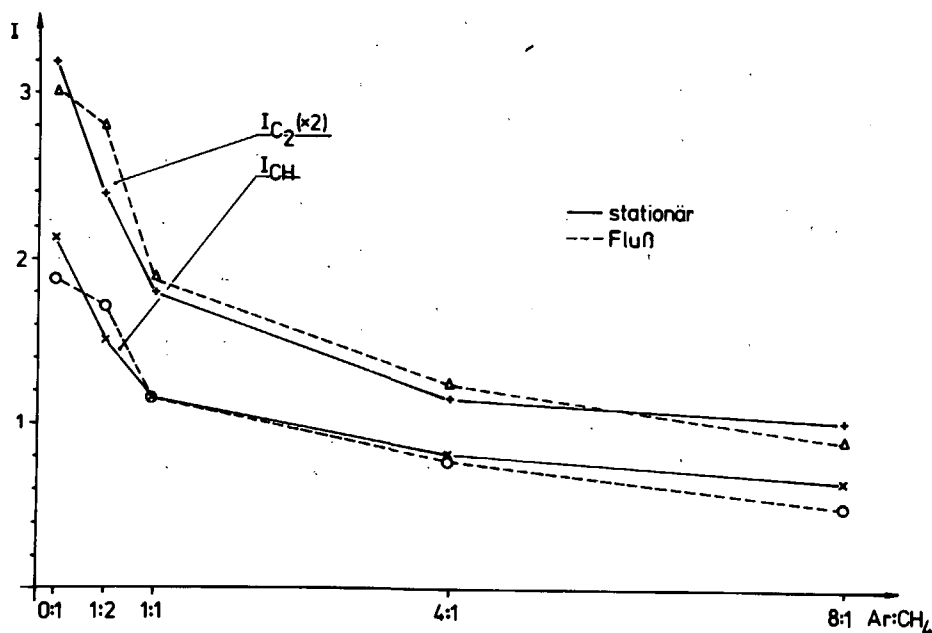


Abb. 26: Intensitätsverlauf von CH und C_2 bei unterschiedlichen Ar:CH₄-Mischungsverhältnissen. (50 Torr CH₄-Partialdruck; 12 A Gleichstrom; 4 mm Elektrodenabstand)

In beiden Fällen tritt eine Abschwächung der Linienintensitäten um nahezu den Faktor 2 bis zu einem Gasmischungsverhältnis von 1:1 ein. Bei weiterer Argonzugabe dagegen ändern sich die Intensitäten nur noch geringfügig. Der Intensitätsverlauf von CH läßt sich weitgehend durch die Temperaturabhängigkeit erklären, die in Abb. 20 dargestellt ist und die sich ganz analog verhält. Aufgrund des Temperaturabfalls ist zu folgern, daß die Konzentration von CH bei Argonzugabe im wesentlichen erhalten bleibt.

Anders dagegen ist der Temperaturverlauf der C_2 -Moleküle. Diese erhalten bei Argonzugabe sogar eine höhere Rotationsenergie und somit auch eine etwas erhöhte Rotationstemperatur (Abb. 20). Der Intensitätsabfall bei C_2 hat somit eine andere Ursache als der bei CH. Er ist darin begründet, daß bei Argonzugabe entweder weniger C_2 -Moleküle gebildet werden oder diese eine größere Reaktionsgeschwindigkeit erhalten.

Hier wird insbesondere deutlich, daß sich Plasmakomponenten, die offensichtlich von verschiedenen Ausgangsprodukten abgespalten werden, im Plasma bei gleichen Bedingungen unterschiedlich verhalten können. Da C_2 -Moleküle von einem Zwischenprodukt stammen, ist demnach ein Einfluß der Argonzugabe auf die Bildung von Reaktionsprodukten nicht auszuschließen.

5.2.4 Folgerungen aus den Untersuchungen zum Intensitätsverhalten

Die Untersuchungen zum Intensitätsverhalten besonders von CH und C_2 haben gezeigt, daß einige Vorgänge im Plasma durch die Annahme irreversibler, chemischer Prozesse erklärt werden können. Wie in Abschnitt 5.1 diskutiert wurde, können, insbesondere von CH ausgehend, viele Nachfolgereaktionen stattfinden, die zum Aufbau höheratomarer Kohlenwasserstoff-Verbindungen führen. Nach den vorliegenden Ergebnissen könnten derlei Reaktionen auch im Plasma des hier verwendeten Wechselstrombogens vermutet werden. Daneben dürften sich aber noch Konkurrenz-

prozesse abspielen, die von anderweitig gebildeten Molekül-Fragmenten ihren Ausgang nehmen. Diese Prozesse müßten nach den Kenntnissen der Literatur letztlich zur Bildung pyrolytischen Kohlenstoffs führen.

Ein Nachweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird in Abschnitt 7 beschrieben werden. Dort wird gezeigt, daß auf einer Kohlenstoff-Faser im Plasma Kohlenstoff abgeschieden werden kann. Dabei wird im Gebiet der Bogenachse die stärkste Abscheidung beobachtet. Gegen den Plasmarand hin wird weniger Kohlenstoff abgeschieden. Aufgrund der räumlichen Verteilung der CH-Radikale und der daraus gezogenen Schlüsse sollte man erwarten, daß sich wegen der offensichtlich bevorzugten Reaktionszonen zwei Schwerpunkte für den Abscheidungsprozeß ausbilden sollten. Da die gerade genannten experimentellen Ergebnisse dies nicht bestätigen, ist zu folgern, daß die Pyrolyseprozesse räumlich nicht streng an den Abscheidungsort gebunden sind. Der Abscheidungsprozeß selbst scheint wenigstens teilweise eigenen Gesetzmäßigkeiten unterworfen zu sein. Auf ähnliche Effekte haben Sütterlin und andere Autoren ⁴⁾ bei der statischen Abscheidung bereits hingewiesen.

Des weiteren behaupten Pitzer und Clementi ⁴⁶⁾ in ihrer Arbeit, daß die Bildung von Kohlenstoff aus der Gasphase durch Pyrolysereaktionen in Kohlenwasserstoffen durch abwechselnde Prozesse der Dehydrierung und anschließenden Kondensation stattfindet. Es ist daher denkbar, daß höheratomare Kohlenwasserstoff-Verbindungen bevorzugt in den äußeren Plasmazonen gebildet, durch Transportvorgänge in Richtung Bogenachse bewegt und dabei weiter dehydriert werden. Schließlich können sie auf einer geeigneten Unterlage kondensieren.

Eine Berücksichtigung der C₂-Moleküle in diesem Modell der Pyrolysereaktionen ist schwierig, da zu wenige geeignete Reaktionen bekannt sind.

6. Elektrische Parameter des Wechselstrombogen-Plasmas in Methan =====

Bisher wurden die bevorzugt thermisch bedingten Eigenschaften des Plasmas untersucht. Unmittelbar damit verknüpft sind die elektrischen Parameter, die in diesem Kapitel ebenfalls anhand der spektroskopischen Ergebnisse diskutiert werden sollen.

6.1 Theoretische Grundlagen

6.1.1 Plasmaschwingung, Debye'sche Wellenzahl, Elektronendichte

Die wesentlichen Eigenschaften eines Plasmas werden durch die unmittelbare Nachbarschaft positiver und negativer Ladungen und ihre Schwingungsvorgänge mit der Plasmafrequenz ω_p bedingt. Als Grundgröße kann die Debye'sche Wellenzahl k_D angesehen werden, die definiert ist durch die Beziehung (im cgs-System):

$$k_D^2 = \frac{\omega_p^2}{\langle v_e^2 \rangle} = \frac{4\pi e_0^2 n_e}{3kT_e} \quad (50)$$

mit

n_e = Elektronendichte (cm^{-3})

T_e = Elektronentemperatur (K)

$\langle v_e^2 \rangle$ = Quadrat der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen

k = Boltzmann-Konstante

e_0 = Elementarladung

Nur im Falle (lokalen) thermischen Gleichgewichts kann die Elektronendichte bei gleichzeitiger Messung von Temperatur und Intensität einer Atom- und Ionenlinie des gleichen Elements über die Saha-Gleichung ermittelt werden. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so läßt sich n_e beispielsweise aufgrund von Linienverbreiterungen bestimmen.

6.1.1.1 Bestimmung der Elektronendichte durch die Verbreiterung der H_{β} -Linie

Im Plasma stehen die strahlungsemittierenden Partikeln unter dem Einfluß der Mikrofelder geladener Teilchen. Aufgrund ihrer statistischen Verteilung bewirken sie keine diskreten Stark-Effekt-Aufspaltungen, sondern eine Verbreiterung der Spektrallinien. Die Störung wirkt sich insbesondere bei Atomen mit geringer Anzahl von Valenzelektronen aus, so daß der Effekt bei Wasserstoff am deutlichsten hervortritt.

Auch die mechanische Wechselwirkung (Stoß) der Plasmateilchen miteinander führt zu einer Änderung der Linienbreite.

Theoretisch wird die Stoßverbreiterung am umfassendsten bei Griem⁴⁷⁾ und Penner⁴⁸⁾ abgehandelt. Unter der Annahme der 'klassischen Weg-Approximation' (Teilchen bewegen sich geradlinig zwischen den Stößen; Gesamtstoßzahl $>$ Zahl der Stöße, die zur Anregung führen) und der 'Stoß-Approximation' (De-Broglie-Wellenlänge des störenden Teilchens $\ll$ als alle Stoßparameter, die zur Linienverbreiterung beitragen), wird eine wellenmechanische Lösung des Systems durch Methoden der Störungsrechnungen vorgenommen. Damit ergibt sich eine Beziehung für das Linienprofil, in der nur noch der Hamilton-Operator zu interpretieren ist.

Beim linearen Starkeffekt wird die Ionenbewegung unberücksichtigt gelassen (quasi-statische Verbreiterung). Daher hängt der Energie-Operator nur von dem durch die Ionen verursachten elektrischen Feld ab. Da die Feldstärke F der punktförmigen Ladung eines Ions proportional e/r^2 ist und der effektive Abstand r des emittierenden Teilchens vom nächsten Ion dem Ionenabstand $n_i^{-1/3}$ wiederum proportional ist, gilt

$$F \sim e n_i^{2/3}$$

(51)

Die statistischen Schwankungen von F werden durch eine Verteilungsfunktion $W(F)$ berücksichtigt. Bleiben der Beitrag der Elektronen aufgrund der kleinen Wechselwirkungsdauer und die Ion-Ion-Wechselwirkungen unberücksichtigt, so kann das Profil durch die Holtmark'sche Verteilungsfunktion $W(F/F_0)$ bestimmt werden, wobei die sog. Normalfeldstärke F_0 definiert ist durch

$$F_0 = 2.61 e_0 n_i^{2/3} \approx \left(\frac{4\pi n_i}{3} \right)^{2/3} e_0 \quad (52)$$

Werte für $W(F/F_0)$ sind z.B. bei Griem⁴⁷⁾ für die H_β -Linie bei verschiedenen Temperaturen tabellarisch zusammengestellt.

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $W(F/F_0)$ läßt sich in eine Frequenzverteilung überführen, die der Intensitätsverteilung $I(\omega)$ der Linie entspricht.

Zweckmäßigerweise wird

$$\alpha \equiv \frac{\Delta\lambda}{F_0} \approx \frac{\Delta\omega \lambda_0^2}{2\pi c F_0} \quad (53)$$

eingeführt; $\Delta\lambda$ bzw. $\Delta\omega$ bedeuten den Wellenlängen- bzw. Frequenzabstand von der Linienmitte. Dann kann das Profil dargestellt werden durch

$$S(\alpha) = I(\omega) \left| \frac{d\omega}{d\alpha} \right| \approx \frac{2\pi c F_0}{\lambda_0^2} I(\omega) \quad (54)$$

mit der Normierungsbedingung

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\alpha) d\alpha = 1 \quad (55)$$

In Abb. 27 ist der Verlauf von $S(\alpha)$ für die H_β -Linie nach Berechnungen bei Unsöld⁴⁹⁾ dargestellt.

Maecker und Jürgens⁵⁰⁾ geben eine halbgraphische Methode an, mittels der sich die Elektronendichte aus dem gemessenen Linienprofil aufgrund der oben angegebenen Herleitung bestimmen läßt. In einer doppelt-logarithmischen Darstellung wird zunächst die theoretische Linienform

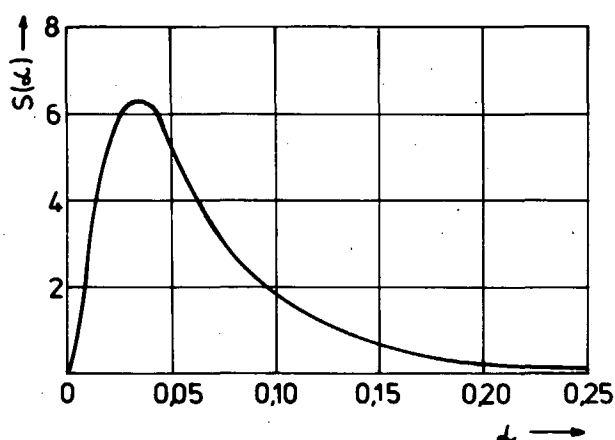


Abb. 27:

Verlauf des Linien-
profils der H_β-Linie
(nach (49))

eingetragen. Die bei linearer Auftragung sich ergebende Fläche unter dem Profil wird planimetriert. Die in willkürlichen Einheiten gemessenen Intensitätswerte der H_β-Linie des untersuchten Plasmas werden durch diesen Wert dividiert. Das bedeutet also eine Normierung auf Fläche "1" für die theoretische Linie. Der Verlauf dieser reduzierten Linienintensität wird ebenfalls in das Diagramm eingetragen (Abb. 28). Durch eine Verschiebung der reduzierten, gemessenen Linien auf der 135°-Geraden erhält man die Normierung. Geschieht diese Verschiebung soweit, bis das theoretische und das gemessene Profil möglichst genau zur Deckung kommen, so läßt sich aus der Verschiebung in Abszissenrichtung die gesuchte Normalfeldstärke F_0 bestimmen. Ist nämlich der Abszissenwert der äquivalenten Schnittpunkte der Geraden mit dem theoretischen Profil und mit dem gemessenen $\Delta\lambda'$, so ist wegen

$$\begin{aligned} \Delta\lambda' : \Delta\lambda &= F_0 : 1 \\ \log F_0 &= \log \Delta\lambda' - \log \Delta\lambda \end{aligned} \quad (56)$$

Aus (56) lassen sich also die Ionendichte und wegen der Quasineutralität auch die Elektronendichte bestimmen.

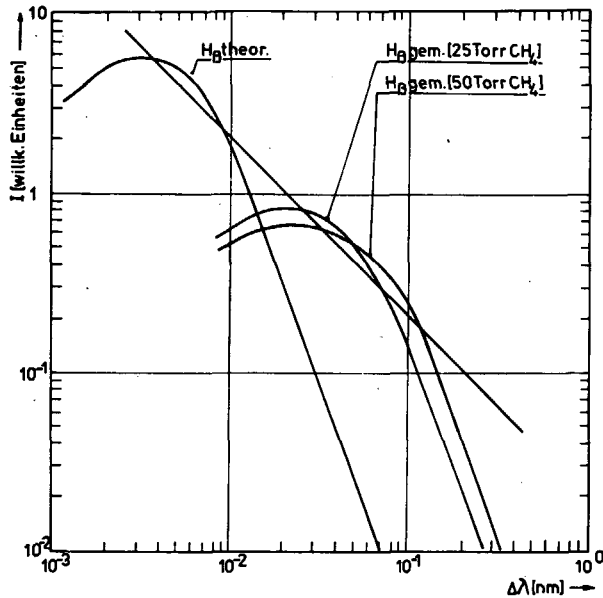


Abb. 28:

Darstellung der theoretischen und gemessenen reduzierten Linienkonturen der H_β -Linie in doppelt-logarithmischer Darstellung

6.1.2 Elektrische Leitfähigkeit, Elektronenbeweglichkeit und mittlere freie Weglänge der Elektronen

Die elektrische Leitfähigkeit eines Plasmas hängt allgemein von den verschiedenen Wechselwirkungen der Elektronen und Ionen im Gas ab. Beim Lichtbogenplasma, bei dem der Bogenstrom praktisch nur von den Elektronen aufrechterhalten wird, brauchen jedoch hinsichtlich der Ionen nur die Stöße der Elektronen berücksichtigt zu werden. Bei sehr schwacher Ionisation sind dann selbst diese noch vernachlässigbar.

Die elektrische Leitfähigkeit ist unter diesen Bedingungen durch die Beziehung gegeben:

$$\sigma(r) = e_0 \mu_e n_e(r) \quad (57)$$

(r deutet auf die Abhängigkeit der Elektronendichte n_e vom Bogenradius hin.)

Die Elektronenbeweglichkeit μ_e hängt unter der Voraussetzung, daß die durch das Feld bedingte Driftgeschwindigkeit $v_D \ll v_e$ (thermische Geschwindigkeit aus (3.2.1.)) bleibt, von v_e und der mittleren freien Weglänge λ_e ab; es gilt die Gleichung⁵¹⁾

$$\mu_e = \alpha \frac{e_0 \lambda_e}{m_e v_e} \quad (0,75 < \alpha < 1,4) \quad (58)$$

Während v_e durch rein thermische Bedingungen festgelegt ist, treten für die mittlere freie Weglänge noch die Stoßparameter als Einflußgrößen hinzu. Bezeichnet man mit Q den effektiven Wirkungsquerschnitt für elastische Elektronenstöße, so folgt

$$\lambda_e = \frac{1}{\sum n_0 Q_0 - \sum n_i Q_i} \quad (59)$$

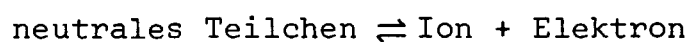
Dabei beziehen sich die Indizes 0 auf neutrale und i auf ionisierte Teilchen; die Summation erfolgt über alle ungeladenen und geladenen Partikeln im Plasma. Q_i ist der Wirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung einfach geladener Ionen mit Elektronen; er lautet

$$Q_i = \frac{e_0^4}{(kT)^2} \ln \frac{kT}{e_0^2 n_i^{1/3}} \quad (60)$$

Daraus ergibt sich, wie Maecker, Peters und Schenk⁵²⁾ durch Experimente zusätzlich bewiesen haben, daß insbesondere bei niedrigeren Temperaturen bei nicht zu geringer Ionisation die Elektron-Ion-Wechselwirkungen nicht zu vernachlässigen sind.

6.1.3 Ionisation

Unter der Voraussetzung thermischer Ionisation sind die Konzentrationen von Elektronen und Ionen im Entladungsgebiet temperaturabhängig. Dann wird das Ionisationsgleichgewicht



unter Einführung der Gleichgewichtskonstanten $K_n = n_i \cdot n_e / n_n$ durch die Saha-Gleichung angegeben:

$$S_n(T) \equiv \frac{n_i n_e}{n_n} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{2 Z_i}{Z_n} \exp(-E_i/kT) \quad (61)$$

Z_i, Z_n = Zustandsfunktion der Ionen bzw. neutralen Teilchen

E_i = Ionisationspotential

m_e = Elektronenmasse

Unter der Annahme, daß keine neuen Moleküle oder dergleichen im Plasma gebildet werden, läßt sich zur Beschreibung von Ionisationsgleichgewichten und deren Beziehung zur Linienintensität der Ionisationsgrad α verwenden, der wie folgt definiert ist:

$$\alpha_j = \frac{n_{ij}}{n_j} = \frac{n_{ij}}{n_{ij} + n_{nj}} \quad (62)$$

Hieraus erhält man mit Hilfe von (61) den Zusammenhang zwischen dem Ionisationsgrad und der Elektronendichte:

$$S_n(T) = n_e \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (63)$$

Befindet sich ein Plasma nicht im thermischen Gleichgewicht, so ist in die Gleichung (61) die Ionisationstemperatur einzusetzen.

Laufen im Plasma insbesondere auch chemische Reaktionen ab, so spielt die Ionenbeweglichkeit u_i eine wesentliche Rolle. Sie wird mit Hilfe des Ionen-Diffusionskoeffizienten D_i ausgedrückt durch

$$\frac{u_i}{D_i} = \frac{e_0}{kT} \quad (64)$$

$$D_i = 2.63 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \frac{\sqrt{M}}{\rho g^2} \quad (65)$$

bzw. bei zwei Komponenten

$$D_{12} = 2.63 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \frac{\sqrt{(M_1 + M_2) / 2 M_1 M_2}}{\rho g_{12}^2} \quad (66)$$

$$Q_{12} = \frac{1}{2} (Q_1 + Q_2) = \text{Moleküldurchmesser}$$

M = Massenzahl des Moleküls.

Es hat sich gezeigt, daß für Massenzahlen zwischen 16 und 50 die Diffusionskonstante bei 5000 K zwischen 36 und $27 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt und mit wachsender Massenzahl nur wenig geringer wird.

6.2 Experimentelle Untersuchungen

6.2.1 Bogenbrennspannung

Die Bogenbrennspannung wurde über einen Spannungsverteiler abgegriffen und am Oscilloscope beobachtet (s. Abb. 3).

Es zeigte sich, daß die Spannungssignale des Bogens über einen Puls vollkommen glatt verlaufen, also keine kurzzeitigen Spannungsschwankungen zu beobachten sind⁵¹⁾.

Das würde aufgrund theoretischer Erkenntnisse für den Bogen bedeuten, daß die mittlere Temperatur der Bogen säule nicht durch kurzzeitige stärkere Temperaturänderungen beeinflusst wird. Das wiederum sollte sich stabilisierend auf den Entladungsimpuls auswirken.

Im einzelnen stellten sich bei den unterschiedlichen Entladungsbedingungen die in Tabelle 11 angegebenen Werte für die Brennspannung U_B ein.

Pulsstrom [A]	Elektr.-Abst. [mm]	U_B [V]
12	4	27
8	4	30
8	2	23

Tab. 11:

Bogenbrennspannung des Wechselstrombogens in Methan bei verschiedenen Entladungsbedingungen

6.2.2 Elektronendichte

Infolge fehlenden (lokalen) thermischen Gleichgewichts konnte die Elektronendichte nicht mit Hilfe der Saha-Gleichung (61) ermittelt werden. Sie wurde durch Ausmessen des Linienprofils der H_{β} -Linie nach der in 6.1 beschriebenen Weise bestimmt.

Im Spektrum ist nur der langwellige Flügel dieser Linie bei Methandrücken von 25 und 50 Torr nicht überdeckt, daher wurde nur hiervon das Profil aufgezeichnet. Ferner zeigte sich, daß die H_{β} -Linie in diesem niedrigen Druckbereich am deutlichsten hervortritt, während sie mit ansteigendem Druck nur noch schwach erscheint. Das wird durch Abb. 29 verdeutlicht, in der die Intensitätsverläufe nach der Untergrundkorrektur für die verschiedenen Methandrücke in Einheiten der Wellenlänge aufgetragen sind.

BIBLIOTHEK

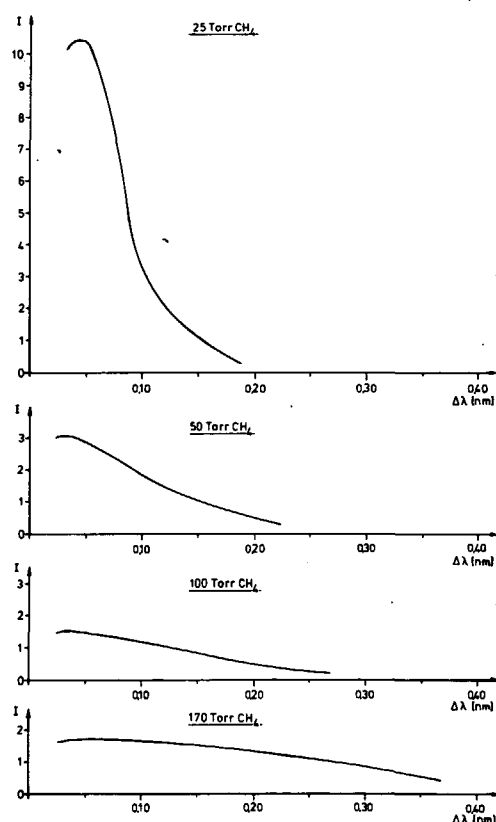


Abb. 29:

Linienprofil des langwelligen Flügels der H_{β} -Linie im Wechselstrombogen in Methan für verschiedene Fülldrücke.

(12A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Bei längerer Belichtungszeit würde das Profil bei 100 bzw. 170 Torr Methan nicht deutlicher hervortreten, da in gleichem Maße der Untergrund zunimmt. Bei diesen Drücken muß deshalb eine größere Ungenauigkeit in Kauf genommen werden als im niedrigeren Druckbereich.

In Abb. 30 ist die Elektronendichte für 25 und 50 Torr Methan in Bogenlängsrichtung aufgetragen. Es zeigt sich, daß diese nur geringfügig mit dem Elektrodenabstand zunimmt.

Nur im Bereich vor der spannungsmäßig hoch liegenden Elektrode macht sich das Anwachsen etwas deutlicher bemerkbar. Aufgrund theoretischer Betrachtungen in der Literatur⁵³⁾ ist anzunehmen, daß hier eine negative Überschußladung vorliegen kann, die eine Änderung der elektrischen Feldstärke verursacht. Aufgrund des Verlaufs der Elektronendichte nach Abb. 30 kann man jedoch nicht auf die Existenz eines nennenswerten Feldgradienten schließen.

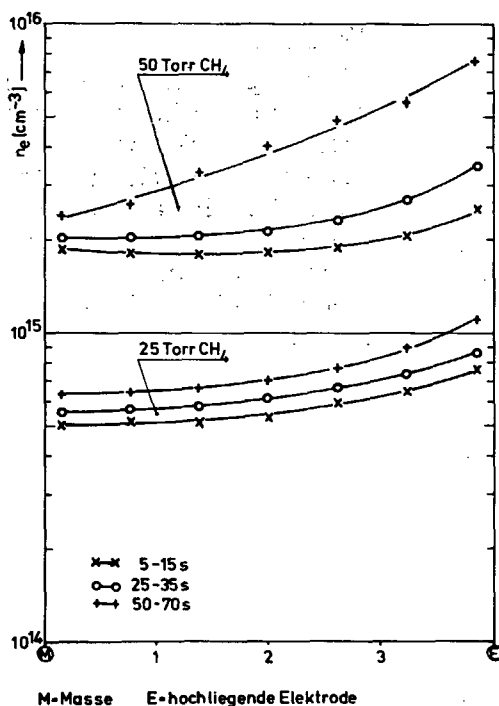


Abb. 30:

Axialer Verlauf der Elektronendichte im Wechselstrombogen in Methan bei 25 und 50 Torr Fülldruck. (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Hinsichtlich des zeitlichen Verhaltens zeigt sich bei 25 Torr Methan ein geringer, bei 50 Torr ein stärkerer Zuwachs der Elektronendichte mit der Entladungsdauer. Die Ursache dürfte in der druckbedingten veränderten Gaszusammensetzung liegen. Die bei verschiedenen Entladungsdrücken ablaufenden unterschiedlichen chemischen Reaktionen ändern die Ionisationsbedingungen für den gesamten Gasraum.

Die Abhängigkeit der Elektronendichte vom Methan-Fülldruck zeigt Abb. 31, in der die Werte für 12 Amp. Impulsstrom bei 4 mm Elektrodenabstand aufgetragen sind. Es sind die über den Längsbereich in Bogenachse gemittelten Werte mit Ausnahme der elektrodennahen Zonen. Die Elektronendichte steigt mit wachsendem Methandruck erheblich an; das kann in erster Linie mit dem längeren Aufenthalt der Elektronen in der Plasmasäule durch die erhöhte Stoßzahl erklärt werden.

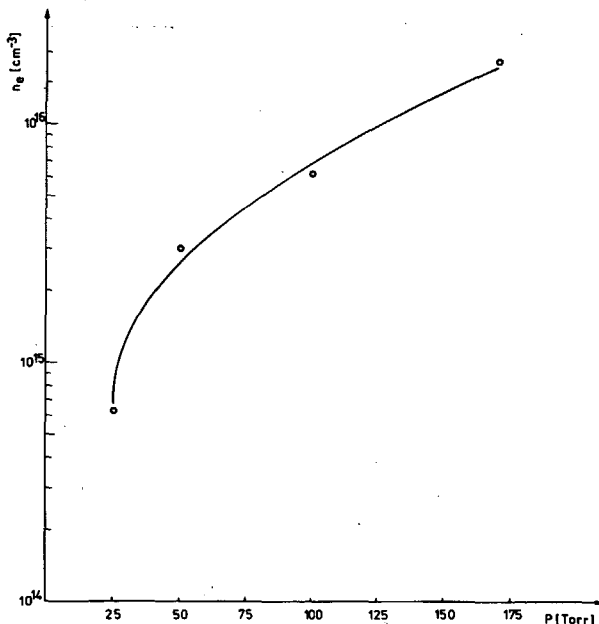


Abb. 31:

Abhängigkeit der anhand der H_β -Linienverbreiterung bestimmten Elektronendichte im Wechselstrombogen in Methan vom Fülldruck (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Das starke Anwachsen der Elektronendichte dürfte noch weitere Ursachen haben, die durch die Veränderung der Gaszusammensetzung durch Zersetzungs- und Pyrolyseprozesse im Plasma bedingt sind. Wie die Messungen der Intensitäten zeigen, treten mit wachsendem Methandruck die nachweisbaren Radikale nahezu ausnahmslos immer weniger

hervor. Die Methan-Moleküle werden offenbar weniger häufig vollständig dissoziiert. Außerdem zeigte sich (s. Kapitel 7), daß mit wachsendem Methandruck eine verstärkte Kohlenstoffabscheidung aus dem Plasma durch Pyrolyse-Prozesse auftritt.

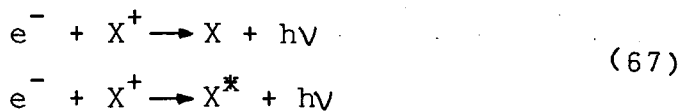
Daher ist anzunehmen, daß unter dieser Bedingung mehr höheratomare Radikale pro Volumeneinheit auftreten. Von den Kohlenwasserstoffverbindungen ist jedoch bekannt, daß die zur Ionenbildung notwendige thermische Energie und damit auch das Ionisationspotential mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen⁵⁴⁾. Tabelle 12 verdeutlicht den proportionalen Zusammenhang für zwei homologe Kohlenwasserstoffreihen. Es können also von diesen höheratomaren Verbindungen leichter Elektronen abgetrennt werden, das bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit zur Ionenbildung steigt.

Ion	H(kcal/Mol)	Ion	H(kcal/Mol)
CH_4^+	285	C_2H_6^+	249
CH_3^+	264	C_2H_5^+	225
CH_2^+	333-342	C_2H_4^+	257
CH^+	350-360	C_2H_3^+	282
C^+	385-427	C_2H_2^+	317
		C_2H^+	414
		C_2^+	500

Tab. 12: Bildungswärme von Kohlenwasserstoffionen zweier Kohlenwasserstoff-Reihen nach (54)

Wichtig für die Vorgänge im Plasma ist das Verhältnis von Ionisierung zu Rekombination; für diese Prozesse stellt sich nahezu ein Gleichgewicht ein. Aufgrund der experimentellen Ergebnisse ist nach der Theorie zu erwarten, daß die Rekombinationen mit wachsendem Methandruck

häufiger werden. Da, wie gesagt, bei entsprechenden Messungen gleichzeitig der Untergrund stark zunimmt, muß angenommen werden, daß häufig Prozesse unter Emission von Strahlung nach folgenden Schemata ablaufen:



Da die Elektronen eine breite, kontinuierliche Energieverteilung aufweisen, tritt die emittierte Strahlung als Kontinuumsstrahlung in Erscheinung.

Die Annahme des Auftretens dieser Reaktionen (67) wird dadurch bekräftigt, daß die Rekombinationsrate proportional einem von der Stoßfrequenz abhängigen Wirkungsquerschnitt ist, der aber im Gegensatz zu den konkurrierenden Prozessen (Dreierstoß, Dissoziation, strahlungslose Übergänge) nur schwach von der Temperatur abhängig ist. Letztere Prozesse nehmen insbesondere mit wachsender Elektronentemperatur ab, dasonst mehr Überschußenergie umverteilt werden müßte. Der Einfluß der Mikrofelder, der, wie bereits diskutiert, bei dem relativ hohen Elektronendruck merkbar wird, kann dagegen hinsichtlich seines Einflusses auf die Ionisierungsenergie unberücksichtigt bleiben. Eine Abschätzung nach der von Ecker, Kröll^{55,56)} angegebenen Methode erbrachte eine Erniedrigung um weniger als 0.1 eV.

Die Elektronendichte läßt sich in stärkerem Maße durch die äußeren Entladungsbedingungen beeinflussen. Das zeigt Abb. 32, in der die Werte für n_e bei drei unterschiedlichen Bedingungen für jeweils 25 und 50 Torr Methanfülldruck aufgetragen sind. Bei Verringerung des Elektrodenabstandes von 4 auf 2 mm stellt man eine Erniedrigung von n_e um nahezu den Faktor 2 fest. Das dürfte durch die höhere Geschwindigkeitskomponente verursacht werden, die die Elektronen in Richtung der Elektroden erhalten, wodurch sie nur eine kürzere Aufenthaltszeit im Plasma haben. Die Bogenstromstärke kann dadurch aber in der verkürzten Plasmasäule und bei der geringeren Elektronen-

dichte konstant gehalten werden. Dagegen ändert sich die Elektronendichte nahezu proportional zur Bogenpuls-Stromstärke.

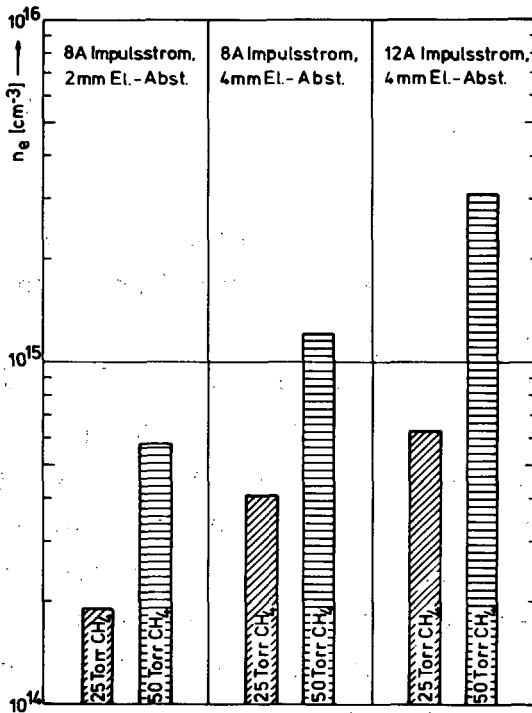


Abb. 32:

Abhängigkeit der Elektronendichte im Wechselstrombogen in Methan für 25 und 50 Torr Fülldruck bei verschiedenen Entladungsbedingungen

6.2.3 Mittlere freie Weglänge der Elektronen, Elektronenbeweglichkeit, elektrische Leitfähigkeit

Die Bestimmung weiterer elektrischer Grundgrößen im Plasma konnte zum Teil nur durch Abschätzungen vorgenommen werden, da weder die Elektronentemperatur noch die Zersetzungsprodukte bzw. die zeitlich sich ändernde Gaszusammensetzung genauer bekannt sind.

So wurde die mittlere freie Weglänge der Elektronen für den vereinfachten Fall bestimmt, daß die Neutralteilchen des Gases ausschließlich Methan-Moleküle sind.

Hierfür sind die Ramsauer-Wirkungsquerschnitte bekannt⁶⁰⁾.

Mittels Gleichung (59) wurde der effektive Wirkungsquerschnitt der Ionen berechnet. In Abb. 33 sind die daraus ermittelten Werte der mittleren freien Weglänge der Elektronenbeweglichkeit als Funktion des Methan-Fülldruckes aufgetragen.

Dabei wurden zur Abschätzung die aus den Rotationslinien erhaltenen Temperaturwerte benutzt. Die tatsächlichen Elektronentemperaturen liegen aber sicher höher.

Im gleichen Diagramm sind auch die aus der freien Weglänge folgenden Werte für die Elektronenbeweglichkeit bei den gleichen Entladungsbedingungen eingetragen. Beide Kurvenverläufe zeigen die zu erwartende Verringerung der Parameter bei steigendem Methandruck, was auf die Zunahme der neutralen Teilchen, und, wenngleich in geringem Maße, der Elektronendichte im Plasma zurückzuführen ist.

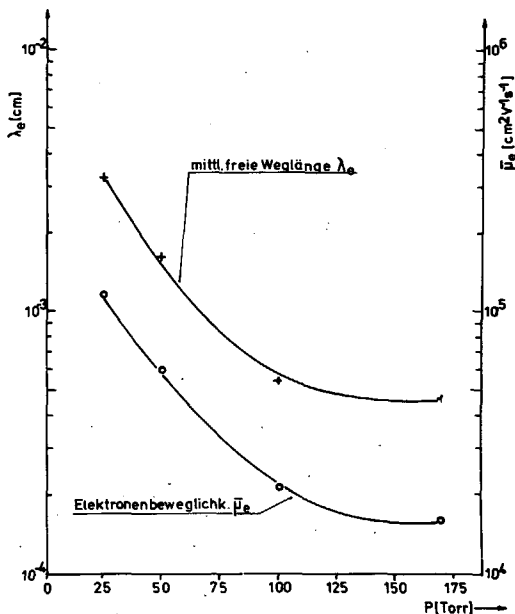


Abb. 33:

Mittlere freie Weglänge der Elektronen (λ_e) und Elektronenbeweglichkeit (μ_e) im Wechselstrombogen in Methan.
(12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Mit Hilfe dieser Ergebnisse wurden Größenordnung und Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Bogenmitte gemäß der Beziehung (57) bestimmt. Abb. 34 zeigt diesen Verlauf in Abhängigkeit vom Methandruck bei 12 A Pulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand. Wie man sieht, liegen die Werte der Leitfähigkeit zwischen 10 und 50 S cm⁻¹.

Damit sind sie um eine Größenordnung niedriger als in heißen Wasserstoffplasmen mit Elektronentemperaturen von 10⁵ K. Aufgrund des Verlaufs von σ , der nur geringen Feldstärkeänderung mit wachsendem Methandruck und der Abhängigkeit der Elektronendichte von diesem Parameter, ist zu

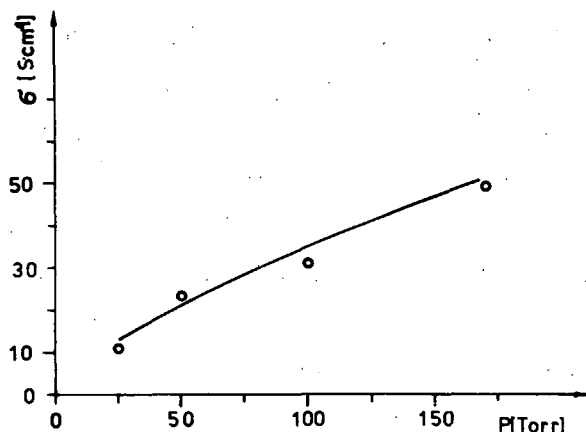


Abb. 34:

Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Wechselstrombogen in Methan vom Fülldruck. (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

schließen, daß sich mit wachsendem Entladungsdruck eine größere Stromdichte in der Plasmasäule einstellt. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von den Entladungsbedingungen erweist sich als gering, wie Abb. 35 zeigt.

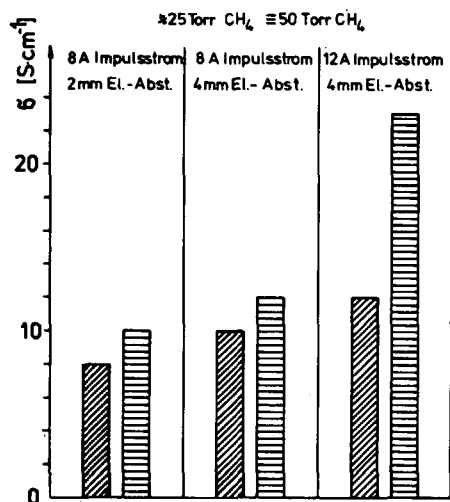


Abb. 35:

Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit im Wechselstrombogen in Methan bei verschiedenen Entladungsbedingungen

Anhand der gerade diskutierten Ergebnisse wurde mittels der von Drude hergeleiteten Beziehung für die elektrische Leitfähigkeit (s. z.B. ⁵⁸) unter Voraussetzung einer Maxwell-Verteilung eine näherungsweise Bestimmung der

Elektronentemperatur vorgenommen. Dabei ergeben sich Werte zwischen 12000 K (bei 25 Torr CH_4) und 22000 K (170 Torr CH_4). Wenngleich diese Temperaturwerte als grobe Näherungen anzusehen sind, so läßt sich doch eine wesentliche Tendenz feststellen: Die Elektronentemperatur ändert sich gerade in anderer Richtung als man es erwarten würde. Mit wachsendem Methandruck verringert sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen, so daß zwischen zwei Stößen die mittlere, aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie geringer und dadurch das Verhältnis zwischen der Energie der Elektronen und der thermischen Energie des Plasmas kleiner wird. Dieser Vorgang müßte eigentlich eine Temperaturangleichung begünstigen. Bei den Rotationstemperaturen zeigt sich nun, daß mit wachsendem Methandruck zwischen 50 und 250 Torr keine nennenswerte Änderung auftritt. Die Temperaturen für den Ionisationsprozeß wachsen mit höherem Methandruck zwar an, jedoch in weit geringerem Maße als für die Elektronentemperatur abgeschätzt. Das bedeutet, daß eine weitere für die Herstellung eines Temperaturangleichs notwendige Voraussetzung unerfüllt sein muß, nämlich die Verfügbarkeit eines geeigneten Ausgleichsmechanismus. Dieser wird durch das Massenverhältnis des Elektrons zu seinem Stoßpartner insofern beeinflusst, als eine zunehmende Massendifferenz dem Prozeß der Temperaturangleichung entgegenwirkt. Da sich nicht abschätzen läßt, wie stark der Einfluß des Ausgleichsmechanismus unter den gegebenen Bedingungen ist, sind weitere Möglichkeiten nicht auszuschließen, die zu einer Änderung der Elektronentemperatur führen können. Insbesondere können Stöße zweiter Art beteiligt sein, bei denen angeregte Radikale Energie auf Elektronen übertragen und dabei selbst strahlungslos in den Grundzustand übergehen. Durch anschließende Stöße kann dann diese erhöhte Energie der Elektronen durch statistische Verteilung auf eine große Zahl anderer Elektronen in eine Wärmebewegung umgewandelt werden.

6.2.4 Temperatur des Ionisationsprozesses, Ionisationsgrad

Als Temperatur des Ionisationsprozesses soll derjenige Wert angesehen werden, der in die Saha-Gleichung (61) einzusetzen ist, um die Konzentrationsverhältnisse der ionisierten Teilchen zu bestimmen. Umgekehrt läßt sich aus der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten näherungsweise die Ionisationstemperatur bestimmen.

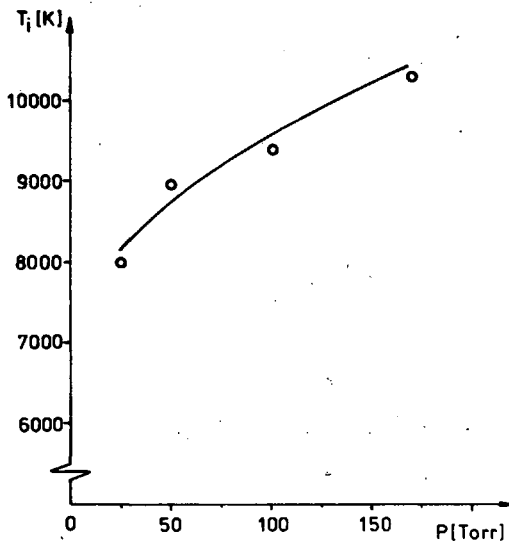
Eine entsprechende Abschätzung unter Annahme der Quasi-Neutralität des Plasmas ohne Berücksichtigung der verschiedenen Zersetzungsprodukte wurde durch Verwendung des Ionisationspotentials für CH_4 im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen vorgenommen. In Abb. 36a sind die so ermittelten Temperaturwerte für verschiedene Methandrucke bei 12 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand aufgetragen. Es zeigt sich, daß die Ionisationstemperaturen wesentlich oberhalb den Rotationstemperaturen liegen. Sie stimmen ziemlich gut mit den bei 50 Torr Methan unter gleichen Bedingungen gemessenen Anregungstemperaturen für Zn-Linien³⁹⁾ überein.

Die für eine Ionisation notwendige Temperatur wächst mit steigendem Methandruck und verhält sich demnach anders als die Rotationstemperaturen. Hierzu mag beitragen, daß gerade bei Ionisationstemperaturen Relaxationserscheinungen eine wesentliche Rolle spielen. Bei chemischen Reaktionen können nämlich die mittleren freien Weglängen reagierender Radikale bis zur Reaktion wesentlich größer sein als die neutraler, nicht reagierender Gasteilchen⁵⁹⁾.

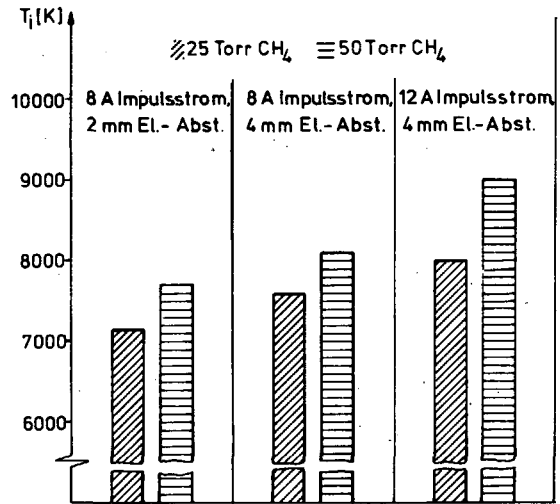
Die Abhängigkeit der Temperatur des Ionisationsprozesses von den Entladungsbedingungen erweist sich dagegen als gering, wie Abb. 36b zeigt. Ihr Anwachsen mit der Stromstärke dürfte seinen primären Grund in dem größeren Energiedurchsatz des Plasmas haben.

Unter den gleichen vereinfachenden Annahmen wurde gemäß (62) der Ionisationsgrad für das Plasma abgeschätzt.

Die hiernach erhaltenen Werte, die als Summe aller erfaßten Ionenarten stehen, sind in Abb. 37 für verschiedene Entladungsbedingungen bzw. Methandrucke aufgetragen.



a)



b)

Abb. 36: Temperatur des Ionisationsprozesses im Wechselstrombogen in Methan in Abhängigkeit vom Fülldruck bei 12 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand (a) bzw. in Abhängigkeit von den Entladungsbedingungen (b)

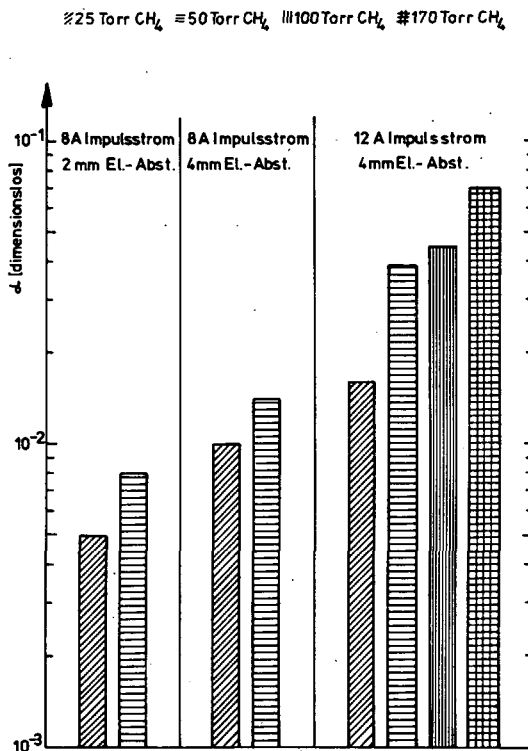


Abb. 37:

Ionisationsgrad im Wechselstrombogen in Methan bei verschiedenen Fülldrücken und Entladungsbedingungen

Das im hier betrachteten Zusammenhang wichtige Ergebnis, das sich dieser Darstellung entnehmen läßt, ist die Zunahme der Ionenkonzentration mit dem Methandruck. Das deutet darauf hin, daß Ion-Molekül-Reaktionen einen wesentlichen Beitrag zum Pyrolysemechanismus liefern.

6.2.5 Ergänzende abgeleitete Variablen des Plasmas

In Tabelle 13 sind zur Ergänzung der bisher bestimmten Variablen die Drift- und die thermische Geschwindigkeit der Elektronen und die Ionenbeweglichkeit eingetragen. Die Werte gelten für die Entladungsbedingungen 12 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand.

Hinsichtlich der Drift- bzw. thermischen Geschwindigkeiten (Spalte 2 und 3) zeigt sich, daß bei 25 Torr Methan beide Größen sich am nächsten kommen, wodurch also die Driftgeschwindigkeit eine nicht mehr zu vernachlässigende Komponente darstellt.

Mit wachsendem Methandruck wird die Differenz wesentlich größer, so daß sich bei 170 Torr für das Verhältnis von thermischer Geschwindigkeit zu Driftgeschwindigkeit ein Faktor 10^2 ergibt.

P_{CH_4} (Torr)	V_{De} (cm s ⁻¹)	V_{re} (cm s ⁻¹)	μ_i (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
25	$1.2 \cdot 10^7$	$6.1 \cdot 10^7$	$2.6 \cdot 10^3$
50	$0.5 \cdot 10^7$	$8.2 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^3$
100	$0.2 \cdot 10^7$	$9.0 \cdot 10^7$	$0.7 \cdot 10^3$
170	$0.1 \cdot 10^7$	$10 \cdot 10^7$	$0.4 \cdot 10^3$

Tab. 13: Drift- und thermische Geschwindigkeit für Elektronen und Ionenbeweglichkeit in Wechselstromplasmen in Methan.
(12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Spalte 4 enthält die Schätzwerte für die Ionenbeweglichkeit auf der Grundlage der Beziehung (64), wofür Gaskomponenten bis zur Massenzahl 30 angenommen wurden (C_2 -Verbindungen). Da mit wachsender Massenzahl der Diffusionskoeffizient nur noch geringfügig abfällt, dürfte sich der Fehler durch die Nichtberücksichtigung weiterer, unbekannter Polymerisationsprodukte nicht zu stark auswirken. Die Werte für μ_i liegen um zwei Zehnerpotenzen niedriger als die der Elektronen, dementsprechend auch davon abgeleitete Größen wie z.B. die Driftgeschwindigkeit. Überschlagsrechnungen ergaben, daß für Ionen die Driftgeschwindigkeit in der Größenordnung der thermischen Geschwindigkeit ($\approx 10^5 \text{ cm s}^{-1}$) liegt.

7. Abscheidung und Charakterisierung von Kohlenstoff, der
=====

im Wechselstrombogen-Plasma in Methan entsteht
=====

Die plasmaspektroskopischen Untersuchungen haben gezeigt, daß eine Deutung der Vorgänge im Wechselstrombogen unter Annahme chemisch irreversibler Prozesse möglich ist.

Daher sollten weitere Versuche zeigen, ob solche Prozesse auch bei der Abscheidung von Kohlenstoff im Plasma eine Rolle spielen.

Neben einer kurzen Zusammenfassung der Charakterisierungsmethoden für pyrolytischen Kohlenstoff sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse im einzelnen diskutiert werden.

7.1 Eigenschaften und Charakterisierung von pyrolytischem Kohlenstoff

7.1.1 Zur Struktur des Kohlenstoffs, der im Fließbett abgeschieden wird

Kohlenstoffumhüllungen von Kernbrennstoffteilchen, wie sie im Fließbett durch Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe

erzeugt werden, erweisen sich hinsichtlich ihrer Festkörpereigenschaften als ein aus drei Phasen gebildetes System⁶⁰⁾, nämlich aus einem kristallinen, hexagonalen Kohlenstoffanteil, einem wenig geordneten, quasiamorphen und einem Porenanteil. Die Kristallitstruktur ist im wesentlichen turbostratisch⁶¹⁾, das heißt, daß die Einzelebenen willkürlich um die c-Achse des Kristallits verdreht sind.

Den entscheidenden Einfluß auf das Gefüge haben die Abscheidebedingungen. Sie sind verantwortlich für die Entstehung der breit gefächerten Werte der Materialparameter und für die Ausbildung kolumnarer, granularer oder laminarer Gefüge⁶²⁾.

Aufgrund des komplizierten Aufbaus gibt es kein einzelnes umfassendes Charakterisierungsverfahren für pyrolytischen Kohlenstoff. Es mußten vielmehr eine Reihe von Methoden entwickelt werden, durch die jeweils einzelne, spezifische Größen bestimmt werden können. Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Verfahren wurde durch Schulze⁶³⁾ und Koizlik⁶⁴⁾ gegeben. Die Methoden, mittels derer der im Lichtbogen-Plasma abgeschiedene Kohlenstoff untersucht wurde, werden daher im folgenden nur kurz skizziert.

7.1.2 Charakterisierungsmethoden

7.1.2.1 Schwebedichte

Die Dichte pyrolytischen Kohlenstoffs kann durch die Schwebemethode gemessen werden. Hier wird die Probe in ein Gefäß getaucht, in dem sich anfangs eine Flüssigkeit geringer Dichte befindet (Isobutanol; $\rho_1 = 0,8 \text{ g cm}^{-3}$). Anschließend wird unter zwischenzeitlichem Rühren eine zweite Flüssigkeit wesentlich höherer Dichte (Bromoform; $\rho_2 = 2,8 \text{ g cm}^{-3}$) solange zugetropft, bis der Probenkörper in der Mischung schwebt. Anhand der Volumenanteile V_1 und V_2 beider Flüssigkeiten und ihrer Dichten läßt sich die

Schwebedichte der Probe über die Beziehung

$$\rho = (\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2) / (V_1 + V_2) \quad (68)$$

berechnen. Dabei wird der Mittelwert der Dichte der Gesamtprobe bestimmt. Die Fehlerbreite liegt bei $\pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$.

7.1.2.2 Röntgen-Kleinwinkelstreuung zur Mikroporositätsmessung

Eine Möglichkeit zur Untersuchung von Mikroporenspektren ist durch die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung gegeben⁶³⁾. Die Streuung wird durch Elektronen-Dichteänderungen hervorgerufen, die insbesondere an Poren- und Partikelgrenzen groß sind. Die Anwendung ist sowohl bei kristallinen als auch bei amorphen Materialien und somit insbesondere auch bei Kohlenstoffen möglich, die durch Pyrolyseprozesse gewonnen werden.

Als Materialkenngröße wird der relative Anteil der Poren, bezogen auf eine Standardsubstanz angegeben. Die Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung an Pyrokohlenstoff konnten mit den Abscheidungsbedingungen und verschiedenen anderen Materialeigenschaften teilweise befriedigend korreliert werden.

7.1.2.3 Orientierungsanisotropie

Eine wesentliche Größe zur Charakterisierung von pyrolytischem Kohlenstoff ist der Orientierungsanisotropiefaktor, der den kristallographischen Ordnungszustand beschreibt. Seine Abhängigkeit vom Beschichtungsvorgang und seine Änderung unter Neutronen-Bestrahlung geben wichtige Anhaltspunkte für das Verhalten von pyrolytischem Kohlenstoff als Hüllmaterial beim Reaktorbetrieb⁶⁰⁾.

Die Orientierungsanisotropie läßt sich mittels optischer Methoden durch Ausnutzung der Bireflexion eines linear polarisierten Lichtbündels ermitteln, welches senkrecht auf die Schliffebene eines keramografischen Schliffs der Probe auftrifft. Die Intensität des reflektierten Lichtes wird einmal bei Polarisationsrichtung parallel zur Richtung der bevorzugten Kristallorientierung gemessen ($I_{||}$) und einmal, wenn beide senkrecht zueinander stehen ($I_{\perp}$). Durch den Quotient aus beiden Werten ist der optische Anisotropiefaktor definiert. Bei abnehmender Orientierungsanisotropie konvergiert diese Größe gegen 'eins'.

7.1.2.4 Keramografische Aufnahmen

Zur qualitativen Beurteilung von Schichtstrukturen dienen oft mikroskopische Aufnahmen keramografischer Schliffe, die i.a. bis zu 1000-facher Primär-Vergrößerung hergestellt werden. Ferner lassen sich auf diesen Aufnahmen Größe und Verteilung der Poren beurteilen und Ruß-Einlagerungen feststellen.

Weitere Informationen lassen sich gewinnen, wenn die Schliffflächen plasmaoxidiert werden. Darunter versteht man eine Reaktion der Probenoberfläche mit Sauerstoff, der durch HF-Entladungen aktiviert wird. Durch diesen Prozeß entstehen bei pyrolytischem Kohlenstoff aus dem Fließbett zumeist typische reliefartige Strukturen. Sie sind durch unterschiedliches Oxydationsverhalten der verschiedenen Komponenten im Material bedingt, nämlich die nur schwer oxidierbare, kristalline HD-Komponente (HDC, High Dense Component) und eine CB-Komponente (CBC, Carbon Black Component), die sich relativ leichter oxidieren und abtragen läßt.

7.1.2.5 Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

TEM-Untersuchungen ermöglichen u.a. Aufschlüsse über das Gefüge der verschiedenen Komponenten pyrolytischen Kohlenstoffs. So können z.B. für Materialien, die im Fließbett abgeschieden werden, diese Parameter mit den Werten der Konzentration der Beschichtungsgase und der Abscheidetemperaturen⁶⁵⁾ korreliert werden.

Im TEM können Dünnschliffe zwischen 20 und 50 nm Dicke untersucht werden. Hierzu werden diese Proben zunächst mechanisch auf eine Dicke von 25 μ m abgeschliffen und danach in einer Argon-Ionenätzanlage auf die erforderlichen Werte abgetragen.

Die hier beschriebenen Untersuchungen wurden an einem Philips 300 Elektronenmikroskop gemacht.

7.1.2.6 Untersuchungen durch paramagnetische Spinresonanz (ESR)

Untersuchungen mittels Elektronenspinresonanz ermöglichen es, Hinweise auf die Natur freier Radikale und deren Konzentration im Pyrokohlenstoff zu erhalten. Als Quelle zur Spinresonanz sind beim Kohlenstoff neben nicht-gesättigten σ -Bindungen auch π -Bindungen anzusehen. Damit verbunden sind ungesättigte Spins, die eine magnetische Suszeptibilität hervorrufen, welche durch Methoden der magnetischen Resonanz gemessen werden kann⁶⁶⁾.

7.1.2.7 Scheinbare Kristallitgröße und mittlerer Schichtabstand

Wie bereits erwähnt, besteht pyrolytischer Kohlenstoff neben einem ungeordneten Anteil im wesentlichen aus Kristalliten mit Schichtstruktur. In den Schichten weisen die C-Atome nahezu die gleiche Anordnung bzw. denselben Abstand wie in den Basisebenen des Grafits auf. Da die Ebenen zwar beliebig gegeneinander verdreht und verschoben, aber nahezu parallel zueinander in fast gleichen Abständen eingeordnet sind, können in einem Röntgenbeugungs-

diagramm neben den für zweidimensionale Gitter typischen asymmetrischen (hk)-Interferenzen auch die Basisinterferenzen (002) auftreten. Anhand des Basisreflexes (002) wird aus der Halbwertsbreite β mittels der Scherrer-Formel die 'scheinbare Kristallitgröße' L_c bestimmt:

$$L_c = 0.89 \lambda / \beta \cos \Theta \quad (69)$$

(Θ = Glanzwinkel)

Aus dem der Mitte der Halbwertsbreite zugehörigen Beugungswinkel läßt sich nach der Bragg-Gleichung der mittlere Schichtabstand $c/2$ gewinnen.

Die scheinbare Kristallitgröße L_a , also die Größe parallel zu den Basisebenen, wird aus der Halbwertsbreite der (10)- bzw. (11)-Interferenzen mit Hilfe der Warren-Formel

$$L_a = 1.84 \lambda / \beta \cos \Theta \quad (70)$$

ermittelt⁶³⁾.

Die hier erwähnten Messungen wurden an einer Röntgenanlage der Firma Philips mit fokussierendem Vertikalgoniometer (Aperturblende $0,5^\circ$; Meßspalt 0.2 mm) durchgeführt. Dabei wurden die Cu-K α -Strahlung mit Nickelfilter und ein Proportionalzähler mit Diskriminator eingesetzt.

7.2 Abscheidung von pyrolytischem Kohlenstoff im Wechselstrombogen

7.2.1 Phänomenologisches zur Abscheidung von Kohlenstoff auf einer C-Faser im Wechselstrombogen-Plasma

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß sich im Wechselstrombogen-Plasma vorwiegend irreversible Prozesse abspielen. Als naheliegende Frage ergab sich daher, ob unter diesen Bedingungen noch Polymerisationen möglich sind, die zur Abscheidung eines festen Endpro-

duktes im Plasma führen. Daher wurde nach der in (2.4) beschriebenen Anordnung eine Kohlenstoff-Faser isoliert durch den Zentralbereich des Plasmas geführt, die als Abscheidungsunterlage dienen sollte. Dies war im Wechselstrombogen aufgrund der pulsierenden Entladung möglich, ohne daß der Faden durchbrannte.

Die Versuche erbrachten eindeutig den Beweis einer Abscheidung. Der Vorgang kann anhand der Abb. 38 verfolgt werden, wo über eine Dauer von 60 s im Abstand von 5 s Aufnahmen des Plasmas gezeigt werden.

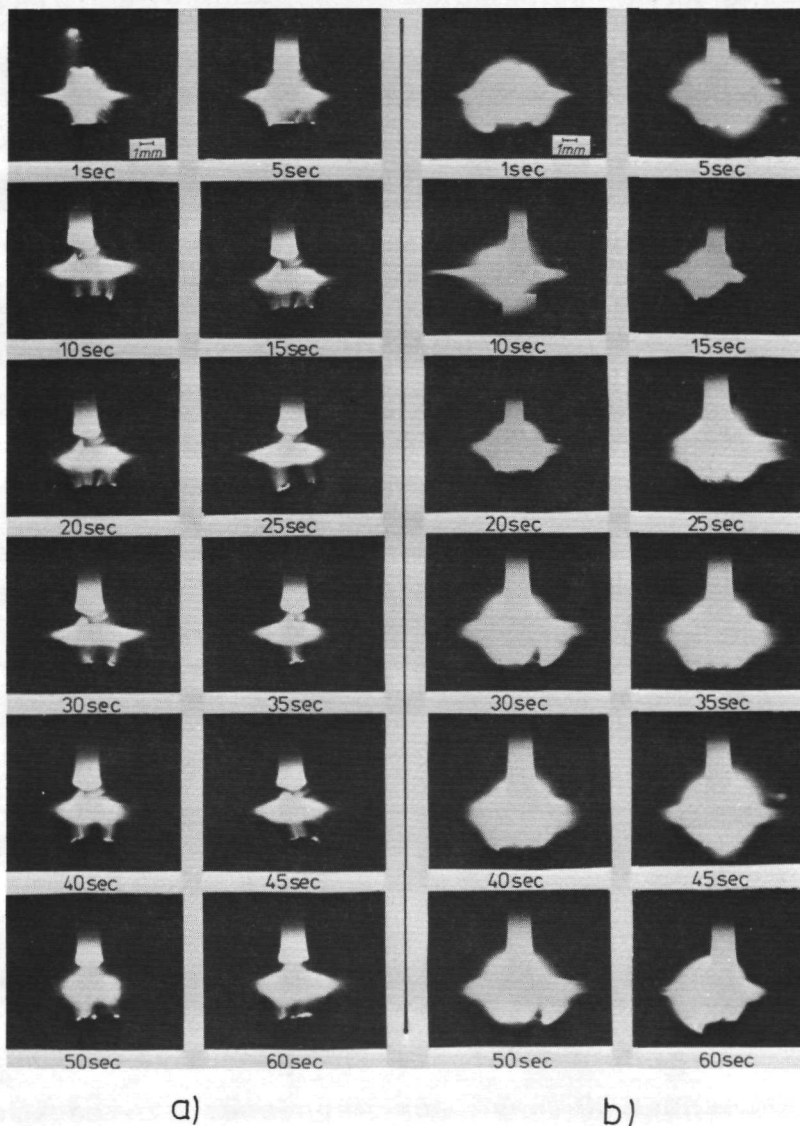


Abb. 38: Aufnahmen eines in 50 Torr CH erzeugten Wechselstrom-Plasmas, durch das eine isolierte Faser gespannt ist. Mittels eines Interferenzfilters konnte bei der Serie a) der Abscheidungsvorgang von pyrolytischem Kohlenstoff getrennt vom umgebenden Plasma fotografiert werden.

(12 A Impulsstrom. 4 mm Elektrodenabstand)

Für beide Aufnahmeserien, a) und b), wurden die gleichen Bogenparameter eingestellt. Serie a) wurde bei vorgeschaltetem Interferenzfilter aufgenommen, dessen Durchlässigkeit in einem linienfreien Gebiet der Plasmastrahlung lag (im längerwelligen Anschluß an die SWAN-Banden). Das ermöglichte die Beobachtung der Vorgänge auf dem Faden unter weitgehender Ausblendung des Plasmas. Zur Demonstration wurde bei der Serie b) das Plasma ohne Vorsatzfilter aufgenommen.

Wie festzustellen ist, setzt sofort nach Beginn der Entladung der Abscheidungsprozeß ein. Die Aufwachsrate erreicht bereits zu Beginn des Versuchs ihren maximalen Wert und wird je nach Methan-Fülldruck nach 60-90 s nahezu Null.

Um diesen Verlauf für verschiedene Methan-Fülldrücke zu verfolgen, wurden die Profile auf den fotografischen Negativen mit einem Projektor stark vergrößert und planimetriert. Die jeweilige Querschnittsform konnte durch einfache geometrische Formen angenähert werden (zylinder-, kegelstumpf- und ellipsenförmig).

Mittels eines Rechenprogramms wurden die Rotationskörpervolumina bestimmt und daraus durch Eichen (Wägen verschieden großer Körper) die Massen ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 39 aufgetragen; sie gelten für gleiche äußere elektrische Entladungsbedingungen.

Aus der Abbildung läßt sich eine Zunahme der Aufwachsgeschwindigkeit mit wachsendem Methan-Fülldruck entnehmen, die jedoch nicht direkt proportional zum Druck verläuft.

Weiter zeigen die Ergebnisse, daß die auf den Methan-Inhalt bezogene Ausbeute an abgeschiedenem Kohlenstoff für die niedrigen Drücke am günstigsten ausfällt. Bezieht man andererseits die Ausbeute auf die Energiezufuhr, läßt sie sich mit wachsendem Methandruck verbessern. Diese Verhältnisse zeigen, daß die Vorgänge im Plasma durch beide

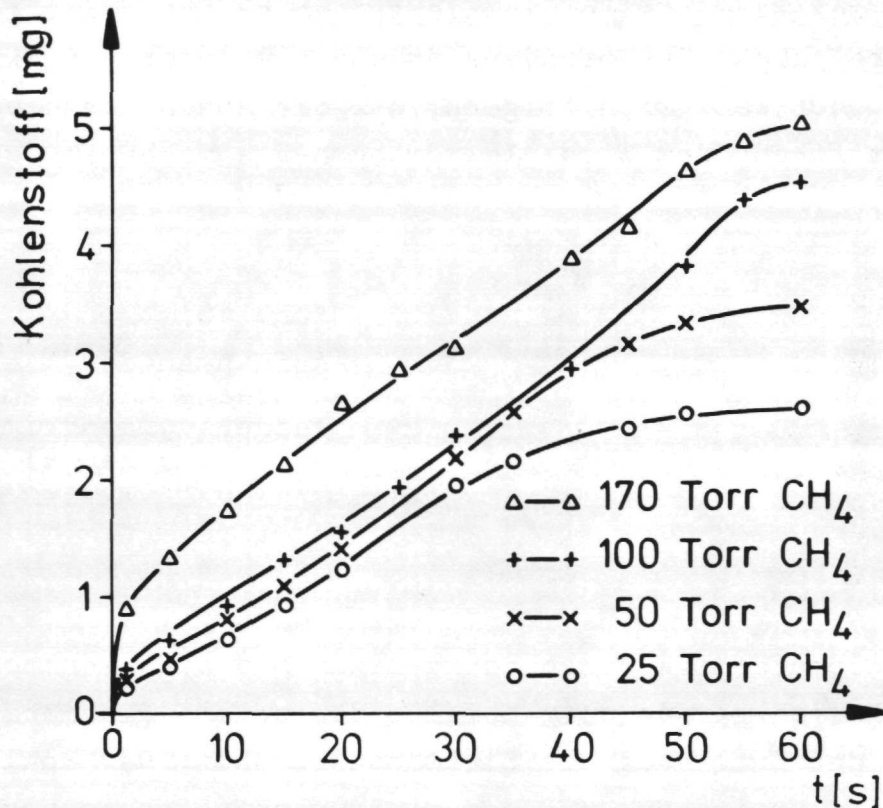


Abb. 39: Zeitliches Anwachsen der abgeschiedenen Masse pyrolytischen Kohlenstoffs auf einer C-Faser im Lichtbogen-Plasma bei verschiedenen Methan-Fülldrücken. (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Parameter beeinflussbar sind, was ja auch bei der Interpretation der Meßergebnisse der Intensitätsuntersuchungen herausgestellt wurde.

Allerdings hatte es sich dort gezeigt, daß bei Variation dieser Parameter der relative Anteil der im Plasma konkurrierenden chemischen Prozesse sich ändern kann. Anhand von Charakterisierungen muß also geprüft werden, ob dadurch wesentliche Änderungen im abgeschiedenen Kohlenstoff auftreten.

Die Bildung von Kohlenstoff im Lichtbogen-Plasma in Methan läßt sich auch auf den Elektrodenenden beobachten. Dies führt bei höheren Methan-Fülldrücken sogar zur Verringerungen des Elektrodenabstandes während des Entladungsvorgangs. Die aufwachsende Kohlenstoffschicht erweist sich als Quelle intensiver Kontinuumsstrahlung.

Abb. 40 zeigt, wie sich die Elektroden nach der Entladung verändert haben. Insbesondere anhand der unteren Elektrode der Abb. 40b läßt sich folgern, daß die Abscheidung von Kohlenstoff aus dem Wechselstrombogen-Plasma heraus geschieht.

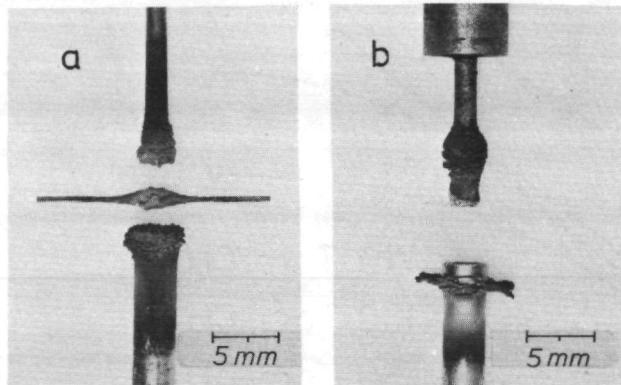


Abb. 40:

Aufnahmen der Elektrodenpaare nach dem Entladungsvorgang im Wechselstrombogen a) bzw. Gleichstrombogen b).

Das scheibenförmige Abscheidungsmaximum des Kohlenstoffs tritt nämlich gerade dort auf, wo der untere Plasmarand während der Entladung die Elektrode berührt. Der Kohlenstoff wird somit, durch Plasmaströmungen offenbar begünstigt, bevorzugt am Rande der Plasmasäule abgeschieden. Wäre die Abscheidung dagegen rein statisch erfolgt (aufgrund der erhitzten Elektroden), müßte sie gleichmäßig über die Elektroden-Oberfläche verlaufen.

7.2.2 Charakterisierung des im Wechselstrombogen-Plasma abgeschiedenen Kohlenstoffs

7.2.2.1 Schwebedichte

Die Schwebedichte wurde nach der in 7.1.2.1 beschriebenen Methode ermittelt.⁺⁾ In Abb. 41 ist ihr Verlauf als Funktion des Methan-Fülldruckes für zwei verschiedene Bogenstromstärken aufgetragen. Wie zu sehen ist, liegen die Dichtewerte bei allen Entladungen relativ niedrig. In keinem Fall konnten die Werte hochdichter Hüllschichten aus

⁺⁾ Für die Messungen möchte ich mich bei Herrn K. Täuber bedanken.

dem Fließbett (bis zu 2.1 g/cm^3) erreicht werden. Die meisten Werte (insbesondere bei 8 Amp. Impulsstrom) entsprechen vielmehr denen von Pufferschichten beschichteter Kernbrennstoffteilchen.

Auch hier fällt wieder auf, daß der Kurvenverlauf bei 50 Torr Methan ein Maximum aufweist, das bei 12 Ampere Bogenstromstärke besonders deutlich ist.

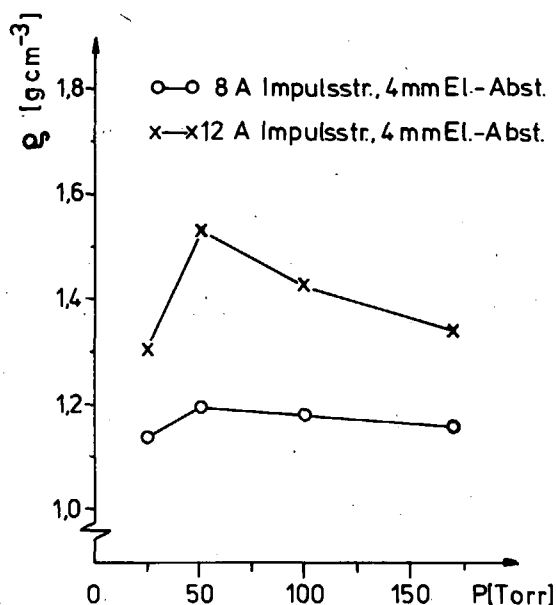


Abb. 41:

Abhängigkeit der Schwebedichte des im Wechselstrombogen auf einer Faser abgeschiedenen pyrolytischen Kohlenstoffs als Funktion des Methan-Fülldruckes.

Zusätzlich wurden noch Proben untersucht, die aus dem auf den Elektroden abgeschiedenen Material gewonnen wurden. Dabei ergaben sich Werte für die Schwebedichte zwischen 1.3 und 2.0 g cm^{-3} . Die Meßwerte streuten hier jedoch zu stark, um eine eindeutige Abhängigkeit festzustellen. Möglicherweise haben bei dieser Abscheidung nachträgliche Materialbeeinflussungen durch Glühungen auf den erhitzten Elektroden stattgefunden, die das Gefüge des Kohlenstoffs veränderten.

7.2.2.2 Mikroporosität

Die auf der Faser abgeschiedenen Kohlenstoffproben wurden durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung hinsichtlich ihrer Mikroporosität untersucht;⁺⁾ die Methode wurde in 7.1.2.2 kurz erläutert. Als Referenzmaterial wurde das Hüllschichtmaterial der Partikelsorte PAUTO*828 benutzt, das im Fließbett auf Kernbrennstoffteilchen abgeschieden wurde. Dieser Pyrokohlenstoff besitzt eine Dichte von 1.75 g cm^{-3} und einen OPTAF (s. 7.1.2.4) von 1.0. In Abb. 42 ist das relative Porenvolumen als Funktion des jeweiligen Porendurchmessers von 0.7 bis 20 nm aufgetragen. Die Konzentration der einzeln vermessenen Porengrößen wurde in der Referenzprobe gleich 100 % gesetzt. Es zeigt sich, daß sich alle Proben bezüglich des Verlaufs der Mikroporosität gleich verhalten. Dabei ergibt sich bei 50 Torr ein Extremwert der Porosität, u.z. sind hier die Konzentrationen aller Poren kleiner als bei den anderen Gasdrücken.

Aufgrund der allerdings nur sehr kleinen Unterschiede für die verschiedenen Methandrücke ist es jedoch nicht möglich, einen eindeutigen Zusammenhang mit den bereits mehrfach bei 50 Torr Methan beobachteten Extremstellen herzustellen.

Die am "Wechselstrombogen-Pyrokohlenstoff" gemessenen Porenvolumina sind erheblich größer als die der meisten Kohlenstoffe, die im Fließbett abgeschieden werden. Diese weisen nur bei niedrigsten Abscheidungstemperaturen (1100°C) und mit Propylen als Beschichtungsgas Poren gleicher Größe und ähnliche Porenspektren auf⁶³. Da solche Temperaturwerte mit denen des Lichtbogens nicht vergleichbar sind, muß angenommen werden, daß die Bildungsprozesse beim Wechselstrombogen-Plasma nicht identisch sind mit denen im Fließbett.

* PAUTO: Uran-Thorium-Dioxid-Kern, beschichtet mit Pyrokohlenstoff aus Acetylen als Pufferschicht und Propen als Außenschicht.

+) An dieser Stelle möchte ich den Herren Dr. P. Krautwasser und K. Täuber für die Untersuchungen danken.

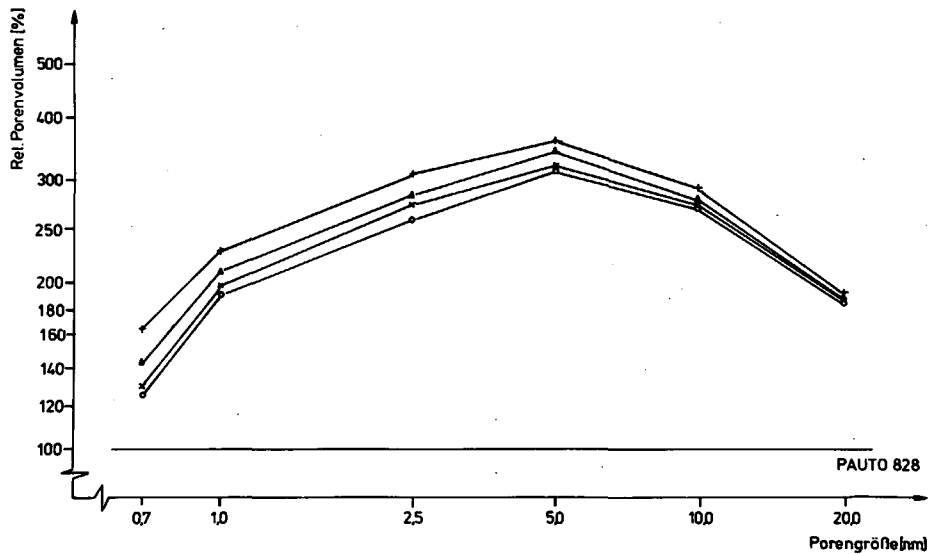


Abb. 42: Relatives Porenvolumen von Kohlenstoffproben, die im Wechselstrombogen in Methan auf einer C-Faser abgeschieden wurden (12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand)

Zugleich zeigt sich aber auch, daß die Art der Pyrolysevorgänge einen erheblichen Einfluß auf die Struktur des abgeschiedenen Kohlenstoffs hat.

Entsprechende Porenspektren wurden, wie gesagt, auch an Kohlenstoffproben aus den Abscheidungen auf den Elektroden aufgenommen. Dabei zeigte sich ein ganz ähnlicher Verlauf; lediglich die Gesamt-Porenvolumina hatten größere Werte.

Aufgrund des Porenspektrums ist zu schließen, daß der im Lichtbogen abgeschiedene pyrolytische Kohlenstoff einen großen Anteil der CBC-Komponente enthalten muß.

7.2.2.3 Scheinbare Kristallitgröße und Schichtebenenabstand ⁺⁾

Die röntgenografische Bestimmung der scheinbaren Kristallitgrößen L_c und L_a und des mittleren Schichtabstandes $c/2$ lassen ebenfalls erkennen, daß der im Lichtbogen abgeschiedene Kohlenstoff in vielen Eigenschaften dem im Fließbett abgeschiedenen ähnlich ist. In Tabelle 14 sind die Ergebnisse für Proben, die bei 50 Torr Methan auf einer Kohlenstoff-Faser im Lichtbogen abgeschieden wurden, eingetragen. Um den Einfluß des Trägermaterials auf die Ergebnisse abschätzen zu können, wurde dieses zusätzlich getrennt vermessen.

Präparat	pyrolyt. Kohlenstoff aus dem Plasma	Kohlenstoff-Faser
$c/2$	0.344 nm	0.344 nm
L_c	4.7 nm	5.5 nm
L_a	6.4 nm	-
rel.Inten- sität von 002	100	7

Tab. 14: Ergebnisse der röntgenographisch ermittelten Materialgrößen von Kohlenstoff, der im Lichtbogen-Plasma bei 50 Torr Methan abgeschieden wurde.

Diese Ergebnisse zeigen, daß ein Einfluß der Faser auf den im Plasma abgeschiedenen pyrolytischen Kohlenstoff vernachlässigbar ist. Die mittleren Schichtabstände $c/2$ (± 0.1 nm) und die scheinbaren Kristallitgrößen L_c bzw. L_a (± 10 %) des Lichtbogen-Pyrokohlenstoffs liegen in demselben Größenbereich wie diejenigen der im Fließbett bei hohen Temperaturen abgeschiedenen pyrolytischen Kohlenstoffe. Bemerkenswert ist dabei das Ergebnis, daß der

+) Herrn Dr. H.A. Schulze danke ich an dieser Stelle für die Durchführung der Untersuchungen.

mittlere Schichtebenenabstand dieses Werkstoffs dem niedrigsten Wert entspricht, der bisher bei Fließbett-Abscheidungen nachgewiesen werden konnte.

7.2.2.4 Orientierungsanisotropie⁺)

Messungen des OPTAF (in 7.1.2.4 definiert) ergaben, daß dessen Mittelwerte durchweg unterhalb von 1.08 liegen, jedoch innerhalb einer Probe lokale Abweichungen zeigen können. Wie das Schliffbild der Abb. 43 zeigt, wird der Kohlenstoff offensichtlich schichtweise abgeschieden.

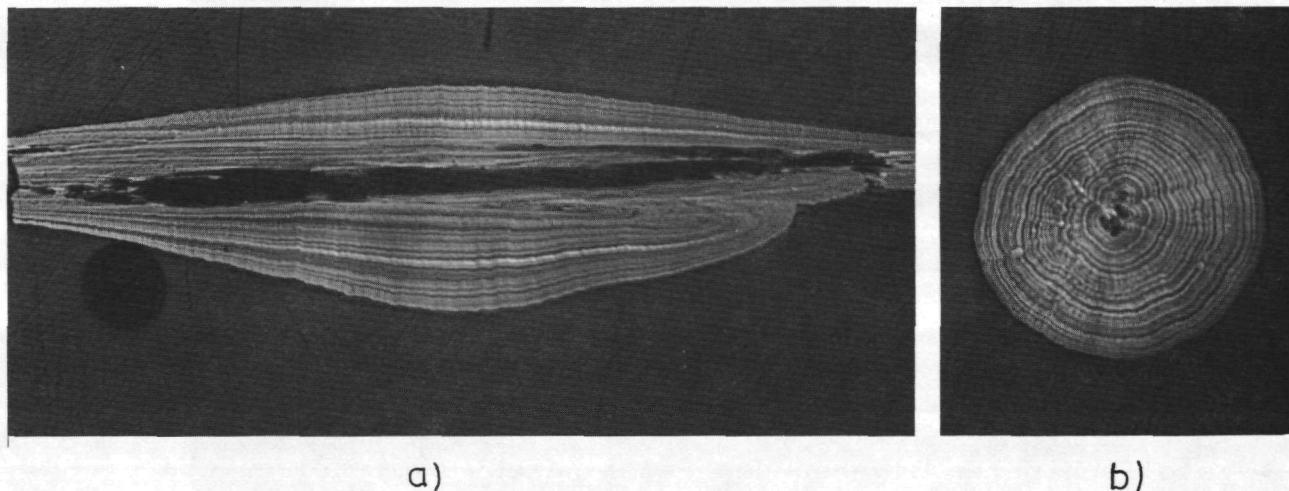


Abb. 43: Schliffbilder von Kohlenstoff, der im Wechselstrombogen durch Pyrolyse abgeschieden wurde; a) koaxialer Schliff; b) zur Achse senkrecht stehender Schliff.
(12 A Impulsstrom, 4 mm Elektrodenabstand;
50 Torr Methan-Fülldruck)

Gradientenmessungen ergaben stets eine Abnahme der OPTAF-Werte von außen nach innen, also in Richtung auf den Grafit-Faden, bis zum Wert 1.02. Für die äußeren Randschichten dagegen wurden Werte zwischen 1.06 und 1.08 gemessen. Der für die äußeren Kohlenstoffschichten ermittelte OPTAF entspricht nahezu dem der Fließbettproben bei

⁺) Für die Untersuchungen der Proben möchte ich den Herren Dr. K. Koizlik und Dipl.-Phys. J. Linke danken.

Beschichtungstemperaturen oberhalb 1600°C im gleichen Gas. Untersuchungen von Wolfrum⁶⁶⁾ zeigten jedoch, daß ganz entsprechend den hier gezeigten Ergebnissen der OPTAF mit wachsender Beschichtungstemperatur von größeren Werten gegen 1.1 konvergiert; ab 1600°C zeigt sich dann keine wesentliche Änderung mehr.

Aufgrund der OPTAF-Messungen können Kristallitbildungen wenigstens für weiter außen liegende Schichten nicht ausgeschlossen werden. Weitere Untersuchungen müssen daher zeigen, ob diese gegebenenfalls in den äußeren Schichten eine stärkere Orientierung der c-Achsen im Vergleich mit den inneren Schichten aufweisen oder aber ob im Außenbereich der niedrigere OPTAF durch eine bevorzugte Abscheidung quasi-amorpher Substanz erzeugt wird.

7.2.2.5 Keramographische Untersuchungen⁺⁾

Abb. 43 zeigt zwei Schliffbilder einer bei 50 Torr CH_4 im Lichtbogen-Plasma beschichteten Kohlenstoff-Faser, bei a) als axialer Schliff, bei b) als Schliff senkrecht zur Faserachse. Deutlich läßt sich die bereits erwähnte schichtweise Abscheidung erkennen. Die einzelnen Kohlenstoffschichten umgeben den Faden nahezu symmetrisch. Da der Wechselstrombogen nur unter Einschaltung kurzer Pausen betrieben werden konnte, ist nicht auszuschließen, daß Abkühleffekte während dieser Zeitintervalle die eigentliche Ursache dieser Schichtbildungen sind. Eine eindeutige Interpretation ist allerdings hier noch nicht möglich, da insbesondere anhand stark vergrößerter Aufnahmen festzustellen war, daß die Schichten unterschiedliche Dicke aufwiesen. Die Pausen dagegen erfolgten periodisch und mit gleicher Länge (0.2 s im Abstand von 2.5 s).

Eine Abschätzung des CBC-Anteils mittels der Plasmaoxydation (200 W bei 40 min) erbrachte einen Wert von etwa 40 - 50 % bei 25 Torr und 30 - 40 % bei 50 Torr.

+) Herrn H. Hoven und seinen Mitarbeitern sei an dieser Stelle für die Probenpräparationen gedankt.

7.2.2.6 Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskop⁺⁾

Untersuchungen des im Lichtbogen-Plasma abgeschiedenen Kohlenstoffs mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) sollten zeigen, ob in diesem Material vergleichbare Strukturen bzw. entsprechende Komponenten gefunden werden können, wie sie von den im Fließbett abgeschiedenen Schichten pyrolytischen Kohlenstoffs bekannt sind.

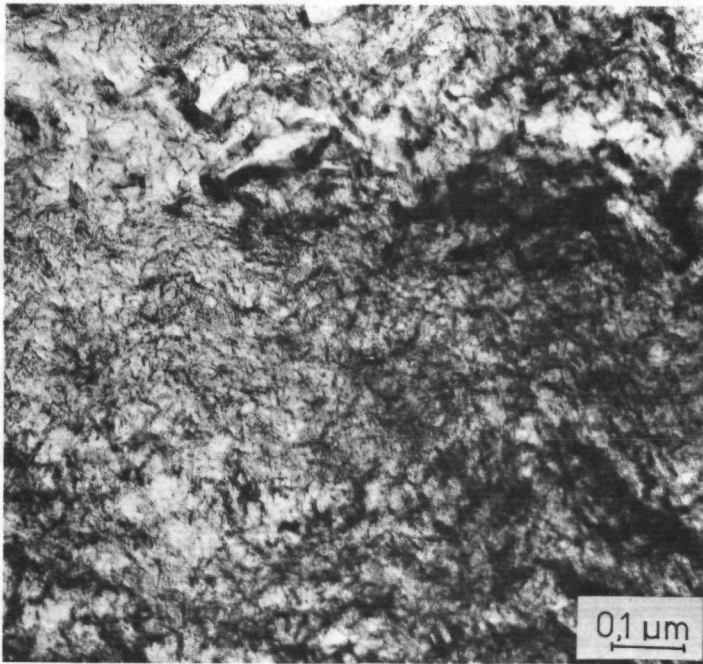
Die Proben wurden hierzu in 'scandy plast' eingebettet und beidseitig auf etwa 80,um Dicke so geschliffen, daß die Faser in Längsrichtung in der Schliffebene lag. Anschließend wurden die Schliffe in einer Ionenätzenanlage bis zu 30 Stunden durch Beschuß mit 6 keV Argon-Ionen gedünnt. Nach dieser Präparation ließ sich stets eine reliefartige Oberfläche feststellen. Die einzelnen Vertiefungen bzw. Erhöhungen verliefen weitgehend parallel zur Achse der Faser und hatten einen durchschnittlich gegenseitigen Abstand von 10,um.

Die wesentlichen Anteile des abgeschiedenen Materials bestanden aus Schicht- bzw. Faserkomponenten⁶⁵⁾, wie sie aus den Abscheidungen im Fließbett bekannt sind.

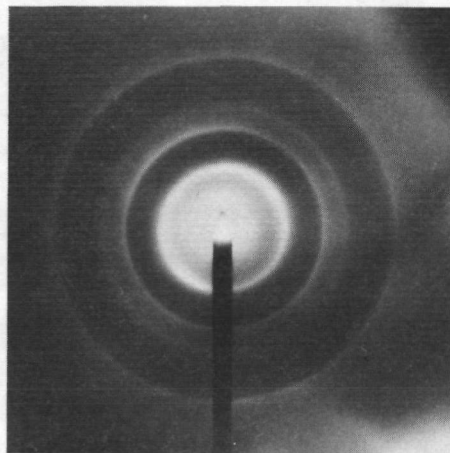
Als besonders auffallend ist in den inneren Bereichen eine Abfolge von Bereichen unterschiedlicher Konzentrationen beider Komponenten zu beobachten: Es bilden sich Bänder parallel zur Achse des beschichteten Fadens aus, die jeweils einen hohen Anteil an Faser- bzw. Schichtkomponente enthalten.

Abb. 44a zeigt das TEM-Beugungsbild für die Faser-Komponente. Überraschenderweise zeigt es sich, daß sich das Gefüge der Faser-Komponente beim "Lichtbogen-Kohlenstoff" von dem im Fließbett gebildeten Material unterscheidet: Bei der letzteren wird die Faser-Komponente in sphärischen Gefügeelementen (sog. growth features von etwa 0.5,um Durchmesser) mit nahezu kugelsymmetrischem Aufbau als Hüllschicht eines oder mehrerer Rußpartikeln vorgefunden. Bei der Abscheidung im Lichtbogen dagegen haben

+) Herrn Dipl.-Phys. E. Pollmann danke ich vielmals für die zahlreich durchgeführten Untersuchungen.



a)

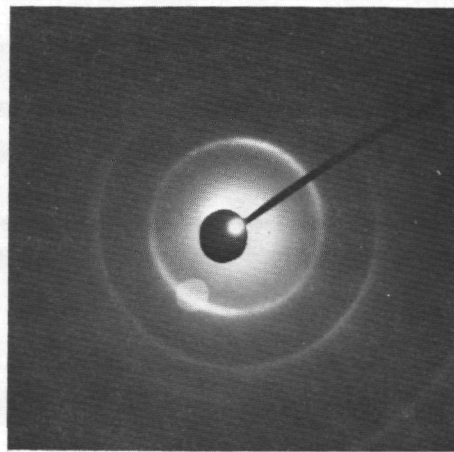


b)

Abb. 44: TEM-Aufnahmen der Faserkomponente von Kohlenstoff, der im Lichtbogen-Plasma abgeschieden wurde,
a) zeigt das TEM-Gefügebild und
b) das Elektronenbeugungsbild



a)



b)

Abb. 45: TEM-Aufnahmen der Schichtkomponente von Kohlenstoff, der im Lichtbogen-Plasma abgeschieden wurde.
a) TEM-Gefügebild
b) Elektronenbeugungsbild

die Volumina, in denen die Faser-Komponente gefunden wird, die Form von parallel zur Faser verlaufenden Bändern. Die Bänder weisen nicht das Makrogefüge auf, das von Fließbettabscheidungen bekannt ist.

7.2.2.7 Untersuchungen durch Elektronen-Spinresonanz (ESR) ⁺⁾

Bei den ESR-Untersuchungen wurde festgestellt, daß im Vergleich zu den Fließbett-Proben die Spinkonzentrationen wesentlich niedriger sind. Sie liegen bei Werten, die bis zu einem Faktor von $2 \cdot 10^2$ niedriger als bei pyrolytischem Kohlenstoff aus Fließbetten sind. ⁶⁷⁾

Jedoch zeigte sich, daß mit zunehmender Abscheidungs-temperatur auch bei "Fließbett-Pyrokohlenstoff" die Spinkonzentration stark abnimmt, was aufgrund verstärkter Rekombinationsvorgänge auch erwartet werden sollte.

Hierbei bewirkt eine verstärkte Paarbildung von σ - und π -Elektronen die abnehmende Spinkonzentration.

Die Spinkonzentration kann nach den bisherigen an Kohlenstoffen durchgeführten Untersuchungen als Maß für den Ordnungsgrad eines grafitischen Kohlenstoffs gewertet werden, wobei der Begriff "Ordnungsgrad" Aussagen über den Kohlenstoffgehalt, die Zahl der Gitterdefekte, Kristallitgröße und Kristallitebenenabstand als Parameter beinhaltet.

Eine Abhängigkeit der Spinkonzentration von den Entladungsbedingungen konnte nicht festgestellt werden.

Weiter zeigte sich, daß gelegentlich Doppellinien bei der Aufzeichnung der Dyson-Linie auftraten. Insbesondere bei 25 Torr Methan-Fülldruck war diese Erscheinung stärker ausgeprägt. Das läßt auf zwei verschiedene Wechselwirkungs-Mechanismen im Material bzw. zwei hinsichtlich ihres Bindungszustandes unterschiedliche Materialien schließen.

⁺⁾ Herrn B. Scholand möchte ich hier vielmals danken für die durchgeführten Untersuchungen.

8. Zusammenfassung =====

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen von Entladungen im Wechselstrombogen in Methan sollten einen Beitrag zu den Grundlagenuntersuchungen von Pyrolysevorgängen in Kohlenwasserstoff-Plasmen und der Bildung pyrolytischen Kohlenstoffs aus Kohlenwasserstoffen liefern.

Dabei war es das Ziel, mittels spektroskopischer Methoden die Parameter des Plasmas und ihre Abhängigkeiten von verschiedenen äußeren Bedingungen zu untersuchen. Hierzu wurden der Methan-Fülldruck, die Stromstärke und der Elektrodenabstand variiert und die Messungen zu verschiedenen Zeitintervallen der Entladung vorgenommen.

Der Methan-Fülldruck wurde gewählt zu den Werten 25, 50, 100, 170, 250 Torr, der Elektrodenabstand betrug 4 und 2 mm, der Bogen-Impulsstrom 8 und 12 A und Zeitintervalle der Beobachtung waren 5-15, 25-35, 55-65 s.

Im einzelnen lassen sich die Ergebnisse folgendermaßen skizzieren:

1. Beim Wechselstrombogen, in Methan-Atmosphäre, können in Emission die Plasmakomponenten C_2 , CH, CH^+ , C und H nachgewiesen werden. Ihre Spektren wurden im Wellenlängenbereich zwischen 350 und 520 nm (C-Linie in zweiter Ordnung) aufgezeichnet.

2. Temperaturmessungen waren anhand der Rotationslinien der CH- und C_2 -Moleküle möglich, da für beide eine Boltzmannsche Niveaubesetzung nachgewiesen werden konnte. Beide weisen stets unterschiedliche Temperaturwerte auf. Während die für C_2 zwischen 5000 K und 6400 K liegen, betragen sie für CH 2000-4200 K.

Die Temperaturen sind druckabhängig, das Temperaturmaximum liegt für beide Plasmakomponenten bei 50 Torr Methan. Das Minimum wurde bei 25 Torr gemessen. Der Temperaturabfall bei ansteigenden Methan-Drücken ist wesentlich geringer als der von 50 zu 25 Torr Methan. Das wurde auf verschiedene Mechanismen im Plasma zurückgeführt, die die Rotationsener-

gie beeinflussen können.

Die übrigen äußeren Entladungsbedingungen spielen ebenfalls eine Rolle für die Temperaturwerte. Die Abhängigkeit der Temperaturen vom Zeitpunkt des Entladungsvorganges ist allerdings gering.

Die Zugabe von Argon bewirkt eine Temperaturerniedrigung bei CH, während die Temperatur von C_2 im wesentlichen unverändert bleibt. Diese Erscheinung wurde teilweise durch Prädissoziationseffekte beim CH zu erklären versucht.

3. Die Linienintensitäten aller nachgewiesenen Plasmakomponenten erweisen sich im Gegensatz zu den Temperaturwerten als stark abhängig vom Methan-Fülldruck und dem Zeitpunkt der Entladung; allerdings verhalten sie sich deutlich unterschiedlich. Die stärkste Linienintensität erhält man stets bei 25 Torr Methan; mit wachsendem Druck wird sie geringer. Was die räumliche Intensitätsverteilung betrifft, so verhalten sich die verschiedenen Plasmakomponenten im wesentlichen gleichförmig.

Anhand der CH- und C_2 -Moleküle konnte weitgehend auf das relative Konzentrationsverhalten geschlossen werden. Es zeigt sich auch hier eine Abnahme mit der Entladungsdauer und dem Methandruck. Das läßt sich durch chemisch irreversible Prozesse deuten. Demnach müssen im Plasma Reaktionen mit Methan oder anderen Kohlenwasserstoffen stattfinden.

Die Zugabe von Argon bewirkt eine Abnahme der Linienintensität bei CH und C_2 . Während dieses Ergebnis bei CH auf einen Temperatureinfluß zurückgeführt werden kann, läßt sich die Erscheinung bei C_2 nur durch eine Konzentrationserniedrigung erklären.

4. Anhand der Linienverbreiterung der H_β -Linie wurde die Elektronendichte mit Werten zwischen $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (bei 25 Torr Methan) und 10^{16} cm^{-3} (bei 170 Torr Methan) bestimmt. Dieser Parameter hängt von den Entladungsbedingungen ab: eine Verringerung der Stromstärke oder des Elektrodenabstandes bewirken eine Verringerung der Elektronendichte.

Dagegen wird diese bei Argonzugabe erhöht.

Eine Abschätzung unter der vereinfachenden Annahme, daß Neutralteilchen im Plasma nur durch Methanmoleküle gebildet werden, ergibt, daß die mittlere freie Weglänge für Elektronen $3 \cdot 10^{-3}$ cm (bei 25 Torr Methan) bis 10^{-4} cm (bei 170 Torr Methan) beträgt, während die Elektronenbeweglichkeit entsprechend von 10^5 auf 10^4 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ abfällt. Hieraus wurde die elektrische Leitfähigkeit zu 10 bis 50 S cm^{-1} im Druckbereich von 25 bis 170 Torr bestimmt.

Aufgrund der Drude'schen Theorie wurde aus den vorhandenen Daten die Elektronentemperatur abgeschätzt: sie ergibt sich zu 12000 K bei 25 Torr Methan bzw. 22000 K bei 170 Torr Methan. Diese Werte beziehen sich auf die Entladungsbedingungen bei 12 A Impulsstrom und 4 mm Elektrodenabstand.

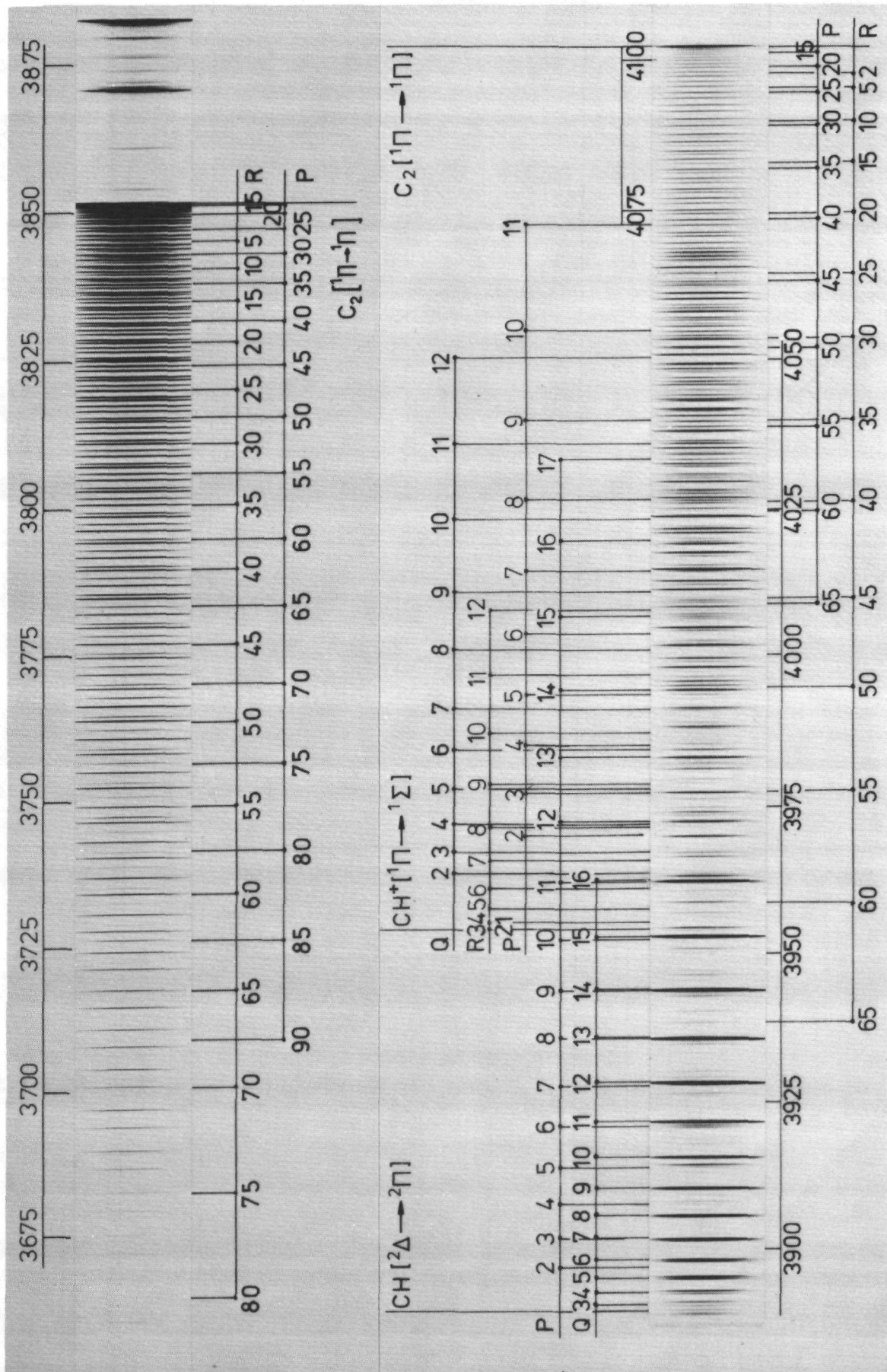
5. Bei der Bogen-Entladung in Methan wird im Plasma auf einer Kohlenstoff-Faser pyrolytischer Kohlenstoff abgeschieden. Dieser ähnelt hinsichtlich gewisser Materialeigenschaften den Pufferschichten der Fließbettabscheidungen für Kernbrennstoff-Umhüllungen von Brennstoffteilchen.

Die Schwebedichte dieses Materials beträgt $1.2 - 1.45 \text{ g cm}^{-3}$. Der optische Anisotropiefaktor OPTAF wurde zwischen 1.02 und 1.08 gemessen.

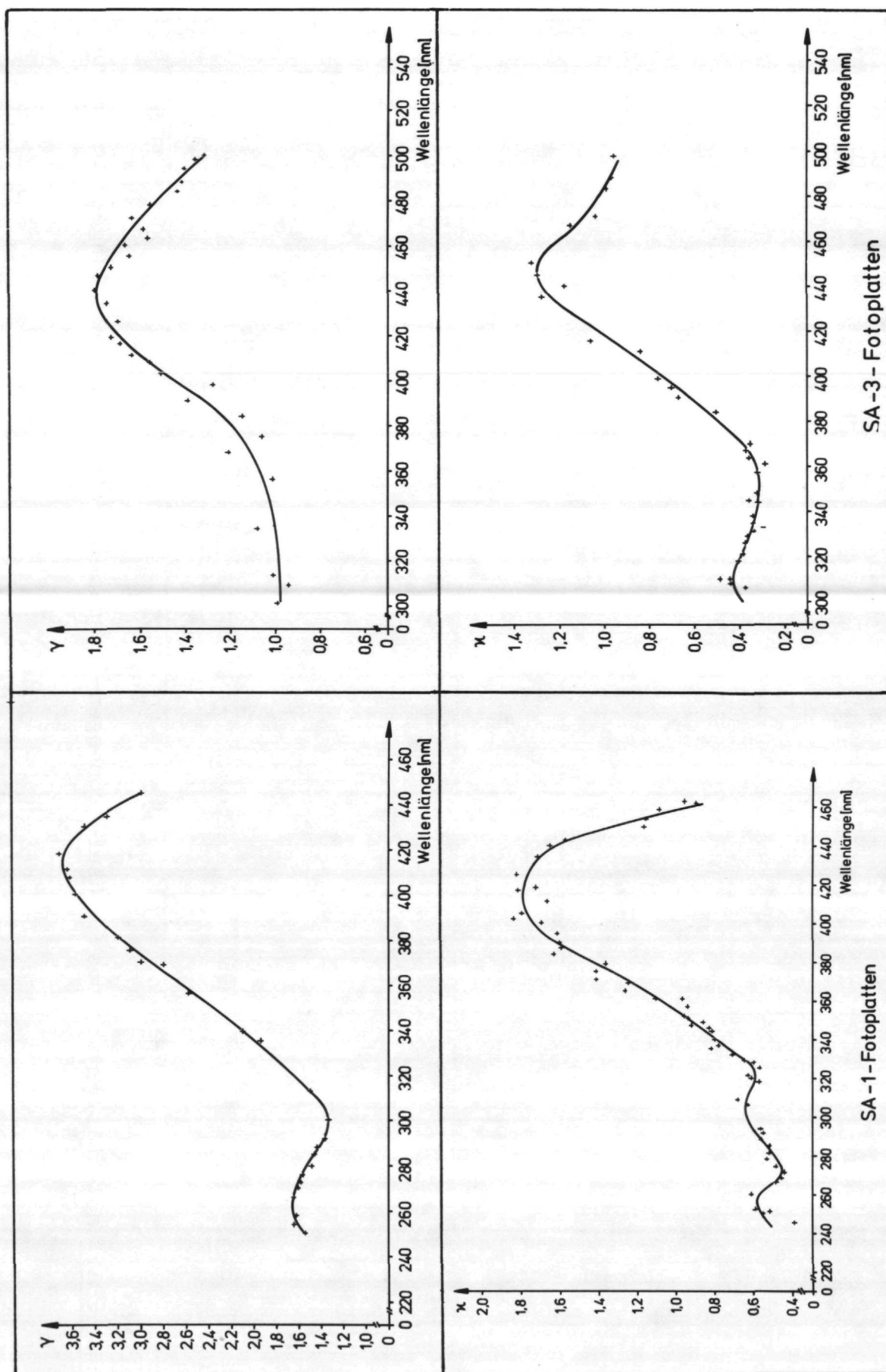
Untersuchungen der Mikroporosität mittels Röntgenkleinwinkelstreuung ließen erkennen, daß es sich beim "Wechselstrombogen-Pyrokohlenstoff" um ein sehr poröses Material handelt. Die Porenvolumina im Bereich zwischen 0,7 und 20 nm sind wesentlich größer als die der meisten bekannten Pyrokohlenstoffe aus dem Fließbett, mit Ausnahme von pyrolytischem Kohlenstoff, der bei 1100°C aus Propen abgeschieden wird. Bei 50 Torr Methan zeigt sich ein flaches Minimum für das relative Porenvolumen.

Anhand der Beugung von Röntgenstrahlen wurde die scheinbare Kristallitgröße zu $L_c = 4.7 \text{ nm}$ und $L_a = 6.4 \text{ nm}$ bei einem mittleren Schichtebenenabstand $c/2 = 0.34 \text{ nm}$ bestimmt.

TEM-Untersuchungen zeigen eindeutig Kristallitbildungen und Strukturen, wie sie vom "Fließbett-Kohlenstoff" bekannt sind. Hier bilden sich Bänder parallel zur Achse des beschichteten Kohlenstoff-Fadens aus, die jeweils einen hohen Anteil an Faser- oder Schichtkomponente aufweisen. Die Faserkomponente bildet bevorzugt das den Faden direkt umgebende Material, während die Schichtkomponente die sich nach außen anschließenden Bereiche aufbaut. Das zeigt nach den bisherigen Kenntnissen, daß das Porenvolumen in radialer Richtung vom Kohlenstoff-Faden nach außen abnimmt. Die hier gefundene Faserstruktur unterscheidet sich aber von den im Fließbett erhaltenen, als sie nicht in sphärischen Gefügeelementen ('growth features' von 0.5 μ m Durchmesser), sondern bandartig parallel zur Kohlenstoff-Faser verlaufen.



Anhang A1: Molekülspektren des Wechselstrombogen-Plasmas in Methan im Wellenlängenbereich von 360 - 410 nm



Anhang A2: γ - und κ -Werte für Kodak-SA-1- und SA-3-Photoplaten

10. Literatur
=====

- 1.) Bedenig, D.: Gasgekühlte Hochtemperaturreaktoren, München: Thiemig(1972)
- 2.) Nickel, H.: KFA-Report Jül-687-RW (1970)
- 3.) Gyarmati, E., H. Nickel: KFA-Report Jül-615-RW (1969)
- 4.) Sütterlin, L.: KFA-Report Jül-735-RW (1971)
- 5.) Avni, R., H. Nickel, J.D. Winefordner: KFA-Report Jül-1188-RW (1975)
- 6.) Aten, C.F., E.F. Greene: Combustion and Flame 5, 55 (1961)
- 7.) Baker, R.T.K., M.A. Barber, P.S. Harris, F.S. Feates, R.J. Waite: Journal of Catalysis 26, 51 (1972)
- 8.) Back, M.H.: Canadian Journal of Chemistry 49, 2199 (1971)
- 9.) Bonne, U., K.H. Homann, G. Wagner: Proceedings of the 10th Symp. on Combustion; The Combustion Institut, Pittsburgh, 503 (1965)
- 10.) Cullis, C.F., N.H. Franklin: Proceedings Royal Soc. A280, 139 (1964)
- 11.) Friedmann, N., H.H. Bovee, S.L. Miller: Journal Org. Chem. 35, 10, 3230 (1970)
- 12.) Gay, I.D., G.B. Kistiakowsky, J.V. Michael, H. Niki: Journal Chem. Physics 43, 5, 1720 (1965)
- 13.) Kito, M., M. Ishimam, S. Kawahara, T. Sakai, S. Sugiyama: Combustion and Flame, 17, 191 (1971)
- 14.) Lersmacher, B., H. Lydtin: Carbon 5, 205 (1967)
- 15.) Stehling, F.C., J.D. Frazee, R.C. Anderson: 8th Symp. on Combustion, The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 247 (1962)
- 16.) Scully, Davies: Combustion and Flame 9, 185 (1965)
- 17.) Sagut, N.H., K.J. Laidler: Can. Journal of Chemistry 41, 838 (1963)
- 18.) Pacey, P.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 11, 2 (1972)
- 19.) Williams, A., D.B. Smith: Chem. Rev. 70, 267 (1970)

- 20.) Szymanski, A.; J. Sowadski: Z. Phys. Chemie, Leipzig, 256, 299 (1975)
- 21.) Seeberger, D.: Promotionsarbeit (in Vorbereitung)
- 22.) Koizlik, K., J. Linke, H. Luhleich, H. Nickel, P. Pflaum: KFA-Report Jül-1128-RW(1975)
- 23.) Linke, J.: Diplomarbeit RWTH Aachen (1975)
- 24.) Herzberg, G.: The Spectra and Structure of Simple Free Radicals, Cornell Univ. Press, Ithaca (1971)
- 25.) Kronig, P.: Zeit. f. Phys. 62, 300 (1930)
- 26.) Rydberg, B.: Zeit. f. Phys. 80, 514 (1932)
- 27.) Messiah, A.: Quantum Mechanics, Vol. 1, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964)
- 28.) Johnson, R.C.: An Introduction to Molecular Spectra, Methuen and C. Ltd., London (1949)
- 29.) Mulliken, R.S.: Rev. Modern Physics 2, 60 (1930); 3, 89 (1931); 4, 1 (1932)
- 30.) Lochte-Holtgreven, W.: Zeitschr. f. Physik 64, 443 (1930) und 67, 590 (1931)
- 31.) Herzberg, G.: Molecular Spectra and Molecular Structure; Van Norstrand Co.; New York, London, Toronto (1950)
- 32.) Gaydon, A.G., H.G. Wolfhard: Roy. Soc. London, 199, 89 (1949)
- 33.) Durie, R.A.: Proc. Phys. Soc. 65, 125 (1952)
- 34.) Gaydon, A.G., H.G. Wolfhard: Roy. Soc. London 199, 89 (1949)
- 35.) Finkelburg, W.: Einführung in die Atomphysik, Berlin, Göttingen, Heidelberg; Springer (1964)
- 36.) Gaydon, A.G.: Dissoziation Energies, Chapman and Hall, London (1968)
- 37.) Schaeps, R.: KFA-Report Jül-1210-RW (1975)
- 38.) Hasted, J.B.: Physics of Atomic Collisions; London, Butterworths (1964)
- 39.) Eisgruber, H.: Diplomarbeit, RWTH Aachen (1976)
- 40.) Libby, W.F. J. Chem. Phys. 35, 1714 (1961)

- 41.) Rosenstock, H.M., A.L. Wahrhaftig, E.H. Eysing:
Journ. Chem. Physics 23, 2200 (1955)
- 42.) Tesner, P.A., T.D. Snegiriova, V.G. Kinone: Com-
bustion and Flame, 17, 253 (1971)
- 43.) Kozlov, G.I., V.G. Knorre: Combustion and Flame 6, 253
(1962)
- 44.) Braun, W., K.H. Welge, J.R. McNesby: Journal of
Chem. Physics 45, 2655 (1966)
- 45.) Smit, J.A.: Hohe Temperaturen (Promotionsarbeit)
Univ. Utrecht (1951)
- 46.) Pitzer, K.S., E. Clementi: Journal Amer. Chem. Society
81, 4477 (1959)
- 47.) Griem, H.R.: Plasma Spectroscopy, New York, San
Francisco, Toronto, London: McGraw-Hill Book Company
(1964)
- 48.) Penner, S.S.: Quantitative Molecular Spectroscopy
and Gas Emissivities: New York: Addison-Wesley Publ. (1959)
- 49.) Unsöld, A.: Physik der Sternatmosphäre, Berlin, Göttin-
gen, Heidelberg: Springer (1968)
- 50.) Maecker, H.: Zeitschrift für Physik, 136, 119
(1953)
- 51.) Boumans, P.W.J.M.: Theory of Spectrochemical Excitation
London: Hilger and Watts LTD (1966)
- 52.) Maecker, H., T. Peters, H. Schenk: Z. Physik 140, 119 (1955)
- 53.) Finkelburg, W., H. Maecker: Handbuch der Physik, Berlin:
Springer 22, 254 (1956)
- 54.) Francis, G.: Ionisation Phenomena in Gases, London:
Butterworths Scientific Publications (1960)
- 55.) Rompe, R., M. Steenbeck: Ergebnisse der Plasmaphysik und
der Gaselektronik I, Berlin: Akademie-Verlag (1967)
- 56.) Ecker, H., P. Kröll: Phys. Fluids 6, 62 (1963)
- 57.) Condon, E.V., H. Odishaw: Handbook of Physics, New
York: McGraw Hill (1958)
- 58.) Jackson, J.D.: Classical Electrodynamics, New York,
London: John Wiley and Sons, Inc. (1963)
- 59.) Meixner, J.: Zeitschr. Naturforschung 4a, 594 (1949)
und 7a, 553 (1952)

- 60.) Koizlik, K.: KFA-Report Jül-868-RW (1972)
- 61.) Bokros, J.C.: Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 5, New York: M. Dekker (1969)
- 62.) Gyarmati, E., H. Nickel: KFA-Report Jül-686-RW (1970)
- 63.) KFA-Report Jül-1078-RW (1974), zusammengestellt von H.A. Schulze
- 64.) Koizlik, K.: KFA-Report Jül-1106 (1974)
- 65.) Pollmann, E.: Diplomarbeit RWTH Aachen (1975)
- 66.) Wolfrum, E.: KFA-Report Jül-1194 (1975)
- 67.) Scholand, B.: Diplomarbeit RWTH Aachen (in Vorbereitung)
- 68.) Bosnali, M.W., D. Perner: Z. Naturforschung 26a, 1768 (1971)

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Direktor Prof. Dr. H. Nickel, durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nickel danke ich für die Betreuung der Arbeit, sein großes Interesse und seine zahlreichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. R. Avni von N.R.C. Negev, Israel, und Frau Dr. M. Mazurkiewicz, IRW, sage ich meinen Dank für die Hilfe durch zahlreiche Diskussionen und Ratschläge.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Reaktorwerkstoffe bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.