

135



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Reaktorwerkstoffe

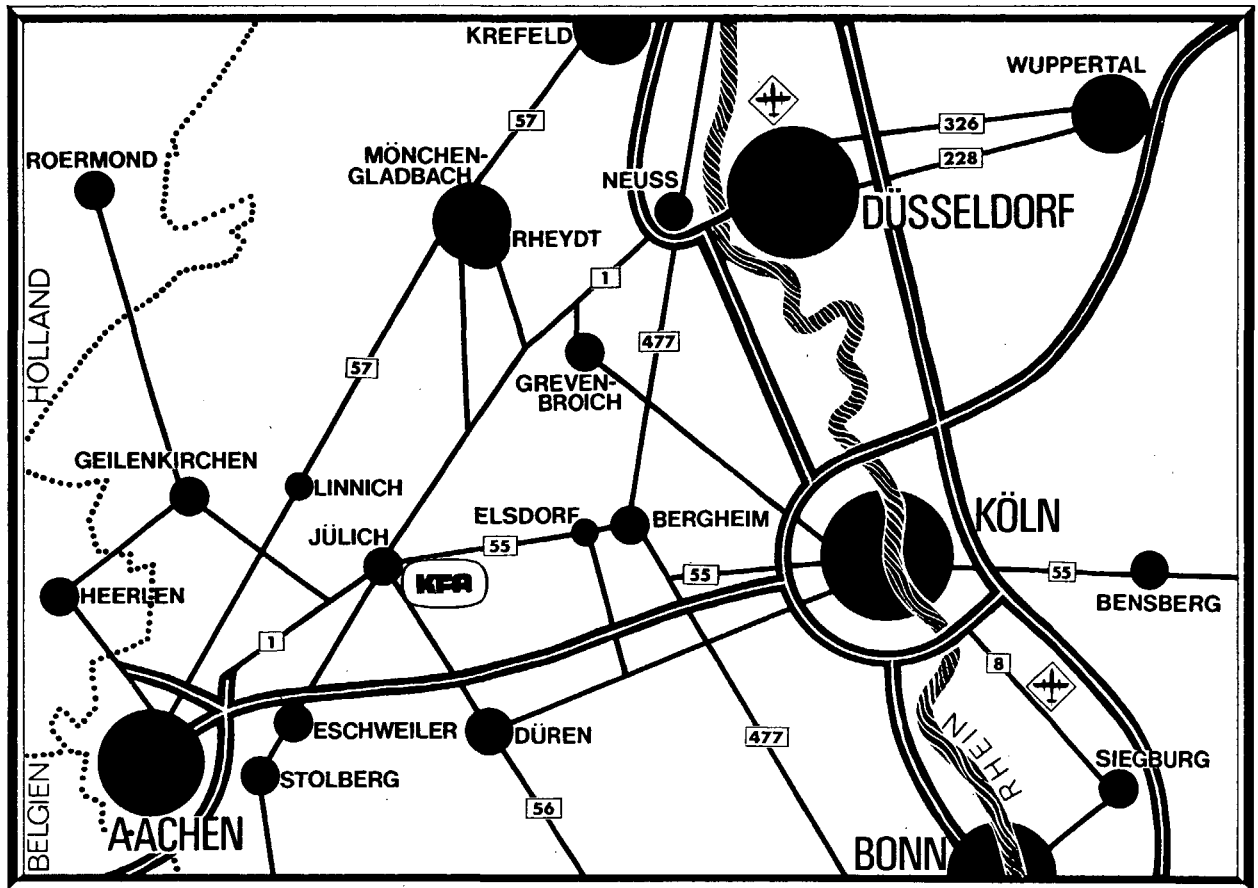
**Das Tröpfchenmodell
der Pyrokohlenstoffabscheidung
aus der Gasphase**

von

J. Linke, K. Koizlik, H. Lühlich und H. Nickel

**Jül - 1156
Januar 1975**

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1156

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 1156

Dok.: Pyrocarbon - Deposition Mechanism
 Pyrocarbon Deposition - Droplet Model
 Pyrocarbon - Pyroaggregate Hypothesis
 Pyrocarbon - Liquid Phase Droplet Model

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

Das Tröpfchenmodell der Pyrokohlenstoffabscheidung aus der Gasphase

von

J. Linke, K. Koizlik, H. Lühlich und H. Nickel

THE DROPLET MODEL OF PYROCARBON
DEPOSITION FROM THE GAS PHASE

by

J. Linke
K. Koizlik
H. Luhleich
H. Nickel

ABSTRACT

Based on extensive earlier work a model has been developed to describe the formation of carbon by pyrolysis of gaseous hydrocarbons. One of the central statements of this model is the assumption of the existence of a quasi liquid carbon phase during deposition process. This model is described and is discussed as are the consequences for the material properties and structural parameters which arise from it. To review the droplet model, statically deposited pyrocarbon is examined by characterization methods suitable to analyse just these structural parameters. The results prove the model conceptions to be realistic.

DAS TRÖPFCHENMODELL DER PYROKOHLEN- STOFFABSCHIEDUNG AUS DER GASPHASE

von

J. Linke
K. Koizlik
H. Lühleich
H. Nickel

KURZFASSUNG

Aufgrund umfangreicher früherer Arbeiten wurde für die Entstehung von Kohlenstoff durch Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe eine Modellvorstellung entwickelt, die als eine zentrale Aussage die Existenz einer quasiflüssigen Kohlenstoffphase während des Abscheidungsprozesses enthält. Dieses Modell wird dargestellt und diskutiert, ebenso die daraus folgenden Konsequenzen für die Materialeigenschaften bzw. Strukturmerkmale des Werkstoffs. Zur Überprüfung des Tröpfchenmodells wird statisch abgeschiedener Pyrokohlenstoff mit geeigneten Verfahren untersucht, die gerade diese Strukturmerkmale zu analysieren gestatten. Die Ergebnisse bestätigen die Modellvorstellungen.

Inhaltsverzeichnis

=====

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1 Pyrolyseprozesse	3
2.2 Abscheidungsmechanismus	5
2.3 Pyroaggregathypothese	8
2.4 Tröpfchenmodell	11
3. Beschichtung	15
3.1 Apparatur	15
3.2 Probenserie	17
4. Probenbearbeitung und Meßverfahren	19
4.1 Sekundärelektronenmikroskop	19
4.2 Herstellung keramographischer Schliffe	19
4.3 Optische Anisotropiemessung	20
4.4 Eindrückmethode nach Vickers	22
4.5 Plasmaoxydation	24
5. Versuchsergebnisse und Diskussion	25
5.1 Temperaturanstieg bei Beschich- tungsbeginn	25
5.2 Form der Pyrokohlenstoffschicht	27
5.2.1 Zigarrenform	28
5.2.2 Hantelform	
5.2.2.1 Unterschiedliche Schichtdicken im Querschliff	31
5.2.2.2 Unterschiedliche Anisotropiewerte im Querschliff	31

	<u>Seite</u>	
5.2.3	Deutung	33
5.2.3.1	Konsequenzen für den Einzelatommechanismus	33
5.2.3.2	Pyroaggregathypothese	33
5.2.3.3	Leidenfrostphänomen	34
5.2.3.4	Konsequenzen für das Tröpfchenmodell	42
5.3	Struktur der Pyrokohlenstoffschicht	47
5.3.1	OPTAF-Messungen	47
5.3.2	Bruchflächen	52
5.3.3	Plasmaoxydation	53
5.4	Korngrenzwinkel in der Pyrokohlenstoffoberfläche	58
5.4.1	Ergebnisse	59
5.4.2	Deutung	60
5.4.2.1	Konsequenzen für den Einzelatom	60
5.4.2.2	Konsequenzen für das Tröpfchenmodell	60
5.5	Bevorzugte Abscheidung in Kerben	61
5.6	Whisker	62
5.6.1	Deutung durch den Einzelatom-Mechanismus-Wachstum aus der Gasphase	66
5.6.2	Deutung durch das Tröpfchenmodell - VLS Mechanismus	67
5.6.3	Weitere Mechanismen für das Whiskerwachstum	70
5.7	Kondensationskeime	70
5.7.1	Meßergebnisse und Deutung	72
5.7.2	Tropfenbildung im Gasraum	76
6.	Folgerungen	84
7.	Zusammenfassung	86
8.	Literaturverzeichnis	88

1. Einleitung

=====

Zur weiteren Erhöhung des Wirkungsgrades von Kernreaktoren bei der Energiegewinnung wurde der sog. HTR (Hochtemperaturreaktor) entwickelt. Der in Jülich installierte AVR-Reaktor (Arbeitsgemeinschaft-Versuchsreaktor) erreichte kürzlich mit 950°C Helium-Temperatur das zunächst angestrebte Ziel. Eine Erhöhung um weitere 100°C oder noch mehr scheint aber durchaus im Bereich des Möglichen zu liegen. Damit ergibt sich neben der direkten Umwandlung in Elektrizität, die mit relativ hohen Verlusten bei Erzeugung und Transport behaftet ist, die Möglichkeit, die vom Reaktor gelieferte Energie zur Produktion der sogenannten chemischen Prozeßwärme heranzuziehen. Der Aufbau eines HTR-Reaktors unterscheidet sich wegen der hohen Temperaturen wesentlich von den herkömmlichen Typen: Statt der flüssigen Kühlmittel verwendet man hier Helium als Kühlgas und die metallischen Werkstoffe im Core werden durch keramische ersetzt. Dies bedingt eine vollkommen andere Gestaltung der Brennelemente. Die Brennstoffteilchen - sog. coated particles, aus Uran- und Thoriumdioxid bestehende Kugeln von weniger als 1 mm Durchmesser - werden in einer graphitischen Matrix entweder in Brennstoffkugeln von 6 cm Durchmesser verpreßt oder sie werden als sog. compacts oder fuel-sticks in prismatischen Blöcken aus Graphit in dafür vorgesehene Kanäle eingebracht. Die Brennstoffteilchen selbst sind zur Spaltstoffrückhaltung mit Hüllschichten aus pyrolytisch abgeschiedenem Kohlenstoff versehen. Trotz großer Neutronenflüsse und hoher Temperatur müssen die Hüllschichten von ca. 100 µm Stärke Spaltgasdrücken von mehreren 100 atm standhalten, um eine Kontamination des Heliumkreislaufes weitgehend zu vermeiden. Die Abscheidung dieser Pyrokohlenstoffhüllschichten erfolgt in Fließbettöfen durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen zwischen 1200 und 2000°C.

Da es trotz Einhaltung sämtlicher Beschichtungsparameter bisher noch schwierig ist, eine exakt reproduzierbare Abscheidung zu erhalten, hat man eine ganze Reihe von Verfahren zur Charakterisierung der abgeschiedenen Substanz und zum Studium des Pyrolysevorgangs entwickelt. Ein weiterer Weg, Aussagen über den Abscheidungsmechanismus zu erhalten, besteht darin, das abgeschiedene Material auf seine Struktur hin zu untersuchen und danach Rückschlüsse auf den Abscheidungsmechanismus zu ziehen. Zu diesem Zweck steht eine Reihe von Charakterisierungsverfahren zur Verfügung. Dazu gehören die Elektronenmikroskopie, die Röntgenbeugung, optische Anisotropiemessung, Mikrohärtmessung, Dichtemessung, Elastizitätsmessung etc.

Hinsichtlich der Abscheidung von Pyrokohlenstoff aus der Gasphase kennen wir heute zwei grundsätzlich verschiedene Modellvorstellungen - den Einzelatom-Mechanismus (Kap. 2.2) vergleichbar mit dem Festkörperwachstum, bei dem sich einzelne Atome nacheinander an der Abscheidungsfläche anlagern, und die Pyroaggregathypothese (Kap. 2.3), die eine Abscheidung in Form von winzigen, flüssigen Kohlenstofftröpfchen postuliert.

Der erste der beiden Mechanismen wird sicher bei der Pyrolyse eine Rolle spielen. Ziel der Arbeit ist es, anhand einer Probenserie mit den oben aufgeführten Charakterisierungsverfahren Hinweise zu finden, ob auch der zweite der erwähnten Abscheidungsmechanismen bei der Pyrolyse zum Tragen kommt und ob er in bestimmten Temperaturbereichen vielleicht sogar der dominierende ist.

2. Literaturübersicht =====

Die Pyrokohlenstoffabscheidung aus der Gasphase kann in zwei sich aneinander anschließende Prozesse aufgeteilt werden: die eigentliche Pyrolyse, im wesentlichen eine Aneinanderreihung chemischer Reaktionen, die zur Freisetzung von Kohlenstoff aus dem Beschichtungsgas führt, und der sich daran anschließende Abscheidungsprozeß, bei dem sich die entstandenen Kohlenstoffatome auf der Oberfläche der Abscheidungsunterlage in Form von Pyrokohlenstoff anlagern.

Über den ersten der beiden Prozesse, den Pyrolysemechanismus, wird in der Literatur sehr ausführlich, allerdings auch widersprüchlich berichtet.

Äußerst spärlich ist jedoch die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit der Untersuchung des Abscheidungsmechanismus befassen.

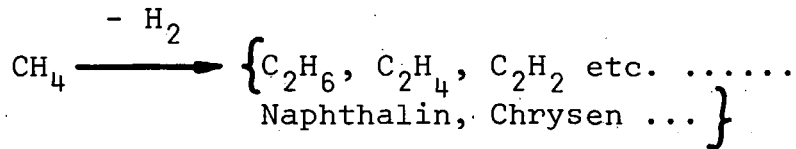
2.1 Pyrolyseprozesse

Die Entstehung des Kohlenstoffs bei der Gasphasenpyrolyse aus Kohlenwasserstoffgasen legt die Vermutung nahe, daß es sich um einen einfachen Spaltungsprozeß in die das Pyrolysegas bildenden Elemente handelt. Diese früher in der Literatur¹⁻⁵⁾ häufig vertretene Meinung würde demnach die für die hier untersuchten Fragen eingesetzte Methanpyrolyse durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Der Gasraum müßte sich also nach der Abscheidung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff anreichern. Untersuchungen der Methanpyrolyse⁶⁻⁹⁾ zeigten jedoch, daß sich im Pyrolysegas neben Wasserstoff auch Alkane, Alkene und Alkine nachweisen lassen. Außerdem sind in der abge-

geschiedenen Pyrokohlenstoffschicht höhere Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Naphthalin, Chrysen u.a. zu finden. Die oben aufgeführte Reaktionsgleichung wäre also durch die folgende zu ersetzen:



Es muß also der sicherlich nicht ganz auszuschließenden Kohlenwasserstoffspaltung ein weitaus wichtigerer Prozeß überlagert sein, der eine Polymerisation der Kohlenwasserstoffmoleküle zuläßt¹⁰⁾. Dabei entstehen unter Wasserstoffabspaltung kohlenstoffreiche Moleküle hohen Molekulargewichts. Die Richtigkeit dieser Hypothese wird jedoch zweifelhaft, wenn man die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenthalpie ΔG , die bekanntlich ein Maß für die Beständigkeit der Bindung darstellt, für die verschiedenen Kohlenwasserstoffe untersucht. Oberhalb von 550°C ist ΔG für alle Kohlenwasserstoffe positiv, so daß von dieser Schwelltemperatur an selbst das thermisch sehr beständige Methan⁹⁾ instabil wird. Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß bei Pyrolysetemperaturen von 1000°C und mehr die oben genannten Verbindungen entstehen können oder auch nur existenzfähig sind.

Eine weitere Hypothese geht davon aus, daß infolge der hohen Temperatur an der Abscheidungsfläche durch Dissoziation der Pyrolysegasmoleküle Radikale gebildet werden. Durch Diffusion und durch Turbulenzen im Pyrolyseraum können sie in energieärmere Bereiche des Reaktionsraumes zurückwandern und dort rekombinieren. Dabei kommt es zur Bildung höhermolekularer Verbindungen. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Prozesses entstehen unter ständiger Wasserstoffabgabe die im Pyrolyseraum nachgewiesenen Verbindungen.

Eine erneute Forderung nach einer anderen Modellvorstellung liegt darin begründet, daß sich statische Pyrokohlenstoffabscheidungen in sog. "cold-wall" Experimenten nicht mit der Radikal-Hypothese vereinbaren ließen¹²⁾. Der mit wachsendem Molekulargewicht ebenfalls steigende Siedepunkt der entstehenden aromatischen Verbindungen erfordert, daß sich diese in Form hochsiedender Öle an den kältesten Stellen der Pyrolyseapparatur abscheiden - im Falle des cold-wall-Experimentes also an den Gefäßwandungen. Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch (wie auch in der vorliegenden Arbeit), daß sich der während der Pyrolyse gebildete Kohlenstoff vorwiegend an der heißesten Stelle der Abscheidungsunterlage bildet. Besonders deutlich tritt dies bei dem bereits 1905 von Berthelot¹³⁾ beschriebenen Pyrolyseexperiment mit Methan in Erscheinung. Die Apparatur bestand aus einem doppelwandigen Gefäß, bei dem das Innenrohr, ein wassergekühlter Messingzylinder, und die Außenwand, ein beheiztes Quarzglasrohr, einen spaltförmigen Pyrolyseraum bildeten. Bei dieser Versuchsanordnung schied sich der Kohlenstoff auf der heißen Quarzrohrwand ab.

Wie jüngste Versuchsergebnisse zeigen, ist dieses Phänomen nicht allein auf die statische Abscheidung beschränkt, sondern tritt auch bei der dynamischen Pyrolyse im Fließbett¹⁴⁾ auf, z.B. bei der Beschichtung von Brennstoffteilchen.

Eine nahezu widerspruchsfreie Darstellung des Pyrolysemechanismus scheint erst die in Kap. 2.3 dargestellte Pyroaggregathypothese zu erlauben.

2.2 Abscheidungsmechanismus

Ähnlich den Pyrolyseprozessen existieren auch für die Abscheidungsmechanismen eine Reihe von Modellen, die sich nur selten ergänzen, zum Teil aber bereits selbst Widersprüche beinhalten.

Um sich ein Bild von der Abscheidung des bei der Zersetzungreaktion des Kohlenwasserstoffs freiwerdenden Kohlenstoffs machen zu können, wurde bisher der nächstliegende Formalismus, der "Einzelatom-Mechanismus"^{15,16)} angenommen. Nach dieser Vorstellung werden die aus ihrer ursprünglichen Bindung gelösten Kohlenstoffatome Baustein für Baustein an der Oberfläche der Abscheidungsunterlage unter Bildung von Pyrokohlenstoff angelagert, ein Prozeß also, der dem Kristallwachstum aus der Gasphase¹⁷⁾ entspricht. Eine Bekräftigung erfuhr dieses Modell durch die Tatsache, daß die erhaltenen Pyrokohlenstoffschichten mit abnehmender Abscheidungsrate höher kristallin waren und eine größere Ordnung zeigten. Diese Korrelation von Aufwachsgeschwindigkeit und Ordnungsgrad, die auch bei systematischen Untersuchungen^{18,19)} stets zu qualitativ gleichen Aussagen führte, erklärt sehr gut den Umstand, daß dieser Abscheidungsmechanismus als allein gültig oder zum mindesten als dominierend angesehen wurde.

Weitere Beiträge zum Abscheidungsmechanismus^{20,21)} führten allenfalls zu einer gewissen Korrektur der bereits vorhandenen Vorstellungen.

Als entscheidender Schritt zu einer neuen Vorstellung muß wohl das Abweichen von der strengen Einhaltung des Einzelatom-Mechanismus gewertet werden. Die veränderten Modelle^{10,22,23)} ließen neben der Einzelatomabscheidung die Bildung planarer Strukturen zu, d.h. von Molekülen, die durch Kohlenstoffringe gebildet werden. Diese geben den Wasserstoff aus ihren Bindungen frei und lagern sich bei der Abscheidung bevorzugt parallel zur Abscheidungsunterlage ab. Hohe Methan-Konzentrationen oder große Kontaktzeiten sollen sogar die Bildung kondensierter Tropfen von Polymeren hohen Molekulargewichts in der Gasphase ermöglichen, die einen großen Viskositätsbereich überstreichen können. Diese Tropfen wurden be-

reits 1950²⁴⁾ für die Kohlenstofffreisetzung in Flammen vorgeschlagen. Auch noch später¹⁵⁻²⁷⁾ werden diese Tröpfchen in der Literatur erwähnt.

Sie werden nach Aussage der Autoren unter Bildung einer relativ isotropen Pyrokohlenstoffschicht abgeschieden. Dabei müssen die hochmolekularen Kohlenwasserstoffagglomerate zu Kohlenstofftröpfchen kondensieren und binnen einer Pyrolysezeit von Sekundenbruchteilen nahezu ihren gesamten Restwasserstoff freisetzen. Die Annahme einer derartigen Reaktion steht jedoch in krassem Widerspruch zu den relativ langsam ablaufenden Verkokungsreaktionen hochmolekularer Kohlenwasserstoffe.

Eine weitere Änderung am Einzelatom-Mechanismus mußte vorgenommen werden, um das Auftreten eines Dichteminimums der entstehenden Pyrokohlenstoffschichten im mittleren Bereich der Abscheidungstemperaturskala erklären zu können. Ähnlich wie die oben beschriebenen Kohlenwasserstofftröpfchen sollen in diesem Temperaturbereich Rußteilchen im Pyrolysegas entstehen und anschließend in nicht nachverdichteter Form einen niedrigdichten, isotropen Pyrokohlenstoff bilden, wie er bei Fließbettabscheidungen vorgefunden wird^{28,29)}.

Um den gesamten Bereich der Pyrokohlenstoffabscheidung durch einen Abscheidungsmechanismus erklären zu können, wurde die sog. "Zweizonen-Hypothese" entwickelt^{25,30)}. Bei dieser Modellvorstellung wird der gesamte Gasraum in zwei Zonen eingeteilt: in einen inneren, die heiße Abscheidungsoberfläche einhüllenden Bereich, dem die Energie in erster Linie durch Wärmeleitung, weniger durch Strahlung zugeführt wird, und der daher den Namen "conduction-zone" trägt, und in die zweite Zone, die durch den gesamten übrigen Gasraum gebildet wird. In der conduction-zone, die den Bereich der eigentlichen Pyrokohlenstoffabscheidung darstellt, laufen

im wesentlichen die Prozesse ab, die über vorwiegend chemische Reaktionen zur Bildung des Kohlenstoffs führen. Er wird innerhalb dieser Zone in mehr oder weniger kristalliner Form abgeschieden. Die übrigen Bereiche des Gasraumes sind während der Abscheidung mit einem Nebel aus winzigen Kohlenstoffteilchen erfüllt. Hier kann sich während der Pyrolyse eine Rußbildung vollziehen.

2.3 Pyroaggregathypothese

Die oben beschriebene "Zwei-Zonen-Konzeption" des Gasraumes stellt eine wichtige Grundlage für das in den letzten Jahren entwickelte Pyrolysemodell, die Pyroaggregathypothese⁹⁾ dar. Vorteil dieser neuen Konzeption ist es, daß sie Abscheidungsprozesse mit beliebigen Werten der Abscheidungsparameter und die Struktur der resultierenden Pyrokohlenstoffschichten erklären kann. Neben der statischen Abscheidung ist sie in der Lage, auch die dynamischen Pyrolyseprozesse im Fließbett zu beschreiben. Die Darstellung in diesem Abschnitt soll sich jedoch auf die statische Abscheidung im "cold-wall-" Verfahren (d.h. bei direkter Beheizung der Substratoberfläche und kalter Umgebung) beschränken, um den Mechanismus möglichst übersichtlich darstellen zu können.

Das neue Pyrolysemodell sollte in der Lage sein, sämtliche bei der Beschichtung ablaufende Prozesse widerspruchsfrei zu erklären, so z.B. die Entstehung höherer Kohlenwasserstoffe, die Existenz einer "Anlaufphase" vor dem Einsetzen der eigentlichen Abscheidung, in der diese Kohlenwasserstoffverbindungen unter Wasserstoffabspaltung gebildet werden, die bevorzugte Pyrokohlenstoffbildung im Temperaturmaximum der Abscheidungsunterlage und andere Erscheinungen⁹⁾. Die in der Mitte des Reaktionsraumes befindliche Abscheidungsunterlage ist gleichzeitig die auslösende Energiequelle für die ablaufenden

Prozesse. Sie emittiert infolge ihrer hohen Oberflächentemperatur Photonen und Elektronen, die mit den Gasteilchen in Wechselwirkung treten. Dabei werden Moleküle in Atome und Radikale gespalten. Außerdem kommt es zu einer Anregung ihrer Elektronenhüllen. Bei den nicht aufgespaltenen Bindungen kann die Anregungsenergie auch in Form von Rotations- und Schwingungsenergie gespeichert werden. Die gesamte Energetik der Pyrolyse ist dennoch weitgehend ungeklärt, da auch die chemischen Prozesse hier eine entscheidende Rolle spielen.

Die angeregten und ionisierten Atome oder Moleküle können miteinander über Energieaustauschprozesse in Wechselwirkung treten, wenn ihre Lebensdauer³¹⁻³³⁾ statistisch gesehen groß genug ist. Durch diesen Energieaustausch können Kräfte auftreten, die zu einer Anziehung der miteinander wechselwirkenden Teilchen führen. Das Entstehen dieser Austauschkräfte wird in der Literatur ausführlich beschrieben.³⁴⁾

Diese im Bereich der hohen Energie- und Elektronendichte auftretenden Kräfte verursachen eine Zusammenballung der atomaren Bausteine zu Aggregaten oder Molekülagglomeraten, die im weiteren als "Pyroaggregate" bezeichnet werden sollen. Diese Agglomeration ist so zu verstehen, daß eine Ansammlung mehrerer freier Molekülrümpfe oder geladener Atome durch eine gemeinsame Elektronenwolke zusammengehalten wird. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Aggregatbildung ist zwar wegen der kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände relativ gering, jedoch entstehen wegen der hohen Elektronen- und Photonenemission hinreichend viele angeregte und ionisierte Teilchen. Die Bildungsrate der Pyroaggregate, beziehungsweise die Größe des Bereiches, in dem es zur Pyroaggregatbildung kommen kann, wächst mit der Oberflächentemperatur der Abscheidungsunterlage. Die Pyroaggregate ihrerseits geben infolge von Stößen und Strahlung einen Teil ihres Energieinhaltes ab und zerfallen, wenn die

Energieverluste nicht von seiten der Quelle ausgeglichen werden. Dies bedeutet, daß in Bereichen niedriger Energie- und Elektronendichte, sei es durch Abschattung oder durch zu großen Abstand von der Energiequelle, statistisch gesehen mehr Pyroaggregate zerfallen als entstehen. Es muß also eine Grenzfläche existieren, die eine Zone umschließt, in der der Prozeß der Neubildung überwiegt. Dieser Bereich ist mit der in Kap. 2.2 beschriebenen "conduction-zone" identisch und soll in Zukunft mit "Langmuirzone" bezeichnet werden. Die Tatsache, daß in der Langmuirzone freie Elektronen und Ionen in hohen Konzentrationen vorliegen, legt die Annahme nahe, daß es sich dabei um ein Plasma handelt. Dies wurde 1969 von H. Lühleich und L. Sütterlin^{30,35)} bestätigt.

Aus dieser Vorstellung resultiert also eine Folge von Bildungs- und Zerfallsprozessen von Pyroaggregaten, die sich effektiv wie eine "Wanderung" dieser Aggregate auf die energieemittierende Abscheidungsunterlage hin auswirkt.

Die Wanderung der Pyroaggregate in Richtung der Energiequelle ist eine Forderung, die sich zwangsweise aus diesem Pyrolysemechanismus ergibt. Teilt man die in einem beliebigen Zeitpunkt vorhandenen Agglomerate in zwei Klassen bezüglich ihrer Bewegungsrichtung relativ zum Energiedichte- bzw. Elektronendichtegradienten auf, so besitzen die sich von der Energiequelle entfernenden Pyroaggregate eine größere Zerfallswahrscheinlichkeit als die ihr sich nähernden. Der Grund liegt in der statistisch häufiger auftretenden Möglichkeit, die Energieverluste durch Elektronen- bzw. Photonenwechselwirkung zu kompensieren oder den Energieinhalt sogar zu erhöhen, denn die Energiedichte wird infolge der Abschattung (durch Massenkonzentrationen in Nähe der heißen Oberfläche) zusätzlich verringert.

Durch Verbrauch der Gasteilchen bei der Pyroaggregatbildung sinkt ihr Partialdruck innerhalb der Langmuirzone, so daß neue Gasmoleküle von außen in die Reaktionszone diffundieren.

Bei hohen Energie- und Elektronendichten können die Pyroaggregate in Stabnähe sehr schnell wachsen und so durch Abschattung die Energiezufuhr in die äußeren Bereiche verringern. Die hier bereits entstandenen Agglomerate zerfallen wieder, was ein Zusammenziehen der Langmuirzone zur Folge hat. Nach der Abscheidung der substratnahen Aggregate auf der Unterlage verschwindet der Abschattungseffekt und es kommt zu einer Expansion - in der zeitlichen Abfolge also zu einem Pulsieren der Langmuirzone.

Die an der Grenzschicht aus der Langmuirzone herauswandernden Pyroaggregate zerfallen je nach Größe und Wasserstoffgehalt unter Bildung von Kohlenwasserstoffketten oder zyklischen Verbindungen. Die mehr oder weniger gasförmigen niedermolekularen Kohlenwasserstoffe werden im weiteren Pyrolysegeschehen der Langmuirzone wieder zugeführt. Die höhermolekularen Anteile werden in Form hochviskoser, teerähnlicher Produkte in den Gasraum abgegeben.

2.4 Tröpfchenmodell

Die Beschreibung der Pyrokohlenstoffabscheidung nach dem in Kap. 2.2 beschriebenen Einzelatom-Mechanismus ließ noch keine widerspruchsfreie Erklärung sämtlicher auftretender Phänomene zu. Die gerade diskutierte Pyroaggregathypothese hat nun einen neuen Abscheidungsmechanismus zur Folge, der auch die noch offenen Fragen klären kann.

Die auf die Energiequelle zuwandernden Pyroaggregate sind durch die ständige Energieabsorption im Bereich höherer Energiedichte relativ stabil. Durch Verschmelzung mit anderen Aggregaten kommt es zur Bildung größerer, sehr energiereicher Materieanhäufungen in der Langmuirzone. Die endgültige Größe dieser Pyroaggregate, deren

Durchmesser im μm -Bereich liegen kann, läßt eine grobe Abschätzung ihres Energieinhaltes aufgrund von Anregungen zu, der von L. Sütterlin⁹⁾ mit Werten von 10^8 eV und mehr angegeben wird. Da ihre thermische Energie etwa in der gleichen Größenordnung liegt, müssen die Pyroaggregate einen "effektiven Energieinhalt" besitzen, der einer Temperatur von 4000 K und mehr entspricht. In Abb. 1 ist das Zustandsdiagramm für Kohlenstoff darstellt.

(Nach einem Entwurf von F. P. Bundy)³⁶⁾ Bei niedrigen Drucken und Temperaturen oberhalb 4000 K zeigt der Kohlenstoff eine flüssige Phase. Wegen des sehr groß gewählten Maßstabes ist der erste Tripelpunkt, der in anderen Literaturstellen^{37,38)} mit 100 atm und 4000 K angegeben wird, nicht eingezeichnet. Dies würde allerdings bedeuten, daß für die niedrigen Gasdrucke, wie sie bei den Pyrolyseexperimenten angewandt werden, der Kohlenstoff gasförmig vorliegen muß, wenn er in reiner Form bei hinreichend hohen Temperaturen abgeschieden wird.

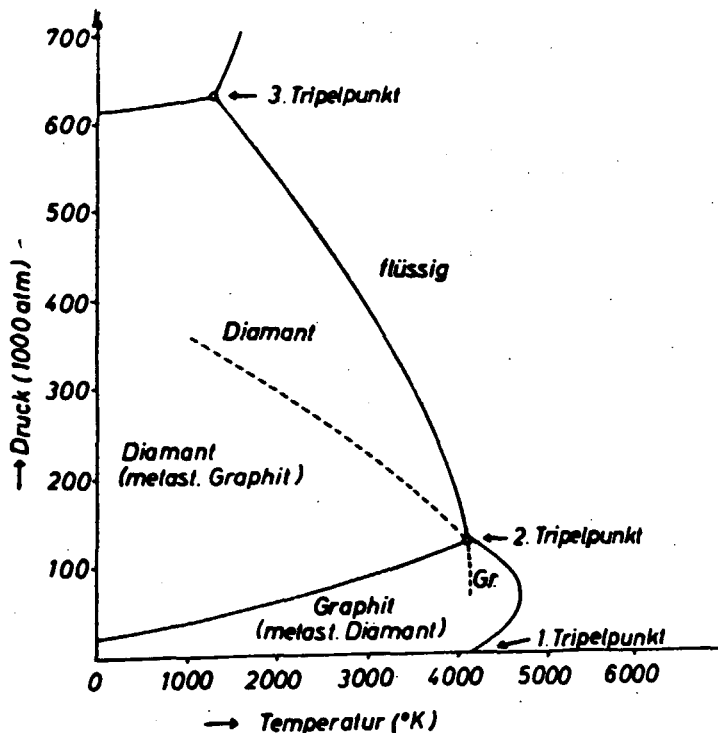


Abb. 1: Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (36)

Ob sich die bei den Pyroaggregaten vorliegenden Bedingungen allerdings ohne weiteres mit dem Phasendiagramm des Kohlenstoffs erklären lassen, ist fraglich. Für die Kohlenstoffagglomerate innerhalb des Plasmas dürften die Bedingungen sicherlich stark verändert sein. So wäre z.B. zu berücksichtigen, daß der Binnendruck innerhalb der Pyroaggregate wegen der Oberflächenspannung mit abnehmendem Radius steigt (Kap. 5.7.2). Andererseits besitzen die Pyroaggregate noch relativ große Wasserstoffanteile, sowie in geringem Maße andere Verunreinigungen, die eine Verschiebung der Schmelzkurve zu niedrigeren Temperaturen bzw. Drucken bewirken. Es scheint daher durchaus notwendig, den Pyroaggregaten einen fluiden Charakter zuzuschreiben, so daß mit einem Abscheidungsmechanismus in Form winziger, flüssigkeitsähnlicher Kohlenstofftröpfchen zu rechnen ist. Diese Vorstellung wird als "Tröpfchenmodell" bezeichnet.

Aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit im Tropfen sind die Wasserstoffatome in der Lage, die Tropfen durch Diffusion zu verlassen. Beim Erreichen der Substratoberfläche sind die Pyroaggregate bereits sehr wasserstoffarm. Durch Energieabgabe an die Abscheidungsunterlage (zu der die sowieso schon vorhandenen Strahlungsverluste hinzutreten) verfestigen sich die Tröpfchen von außen nach innen, so daß es zumindest in den Außenbereichen der Tröpfchen zur Ausbildung einer kristallinen Struktur kommt. Diese Modellvorstellung wird durch erste Pyrokohlenstoffuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop recht gut bestätigt³⁹⁻⁴¹).

Die Existenz der Anlaufzeit bis zum Beginn der Beschichtung ist eine notwendige Folge dieser neuen Modellvorstellung. Die Abscheidung kann erst dann in merklichem Maße einsetzen, wenn in der Langmuirzone hinreichend viele Pyroaggregate gebildet worden sind. Ebenso ist es einleuchtend, daß die Abscheidung auch nach Abschalten der Energie-

quelle erst langsam abklingt. Es sind noch viele Tröpfchen vorhanden, die entweder wieder zerfallen oder aber infolge ihrer thermischen Bewegung die Abscheidungsfläche erreichen können, was ebenfalls nachgewiesen wurde⁹⁾. Die relativ kurzen Erstarrungszeiten lassen andererseits ein Auskristallisieren des Pyrokohlenstoffs nicht zu, es entsteht daher ein weniger perfektes "turbostratisches Gefüge".

Um die mannigfaltigen Strukturen der abgeschiedenen Schichten erklären zu können, stehen bei der Deutung durch die Pyroaggregathypothese in Verbindung mit dem Tröpfchenmodell eine Reihe von Parametern zur Verfügung: Temperatur und Geometrie der Abscheidungsunterlage, Pyrolysegasdruck und -zusammensetzung, Größe der Pyroaggregate, ihr Energieinhalt, die Konzentration ihrer Restwasserstoffanteile, ihre Erstarrungsgeschwindigkeit sowie chemische Prozesse.

Das Tröpfchenmodell wird den in Kap. 2.2 beschriebenen "Einzelatom-Mechanismus" einschließlich seiner Varianten sicherlich nicht vollständig verdrängen. Es stellt aber einen zusätzlichen Prozeß für die Pyrokohlenstoffabscheidung zur Verfügung, der, in manchen Temperaturbereichen sicher gemeinsam mit der Einzelatomabscheidung die Pyrokohlenstoffentstehung durch die Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe widerspruchsfrei beschreiben kann.

3. Beschichtung =====

Um die für die Untersuchung benötigten Pyrokohlenstoff-Abscheidungen zu erhalten, wurde eine Probenserie mit verschiedenen Beschichtungsparametern hergestellt. Hierbei wurde der Pyrokohlenstoff auf Graphitstäbchen statisch in einem sog. "cold-wall Ofen" abgeschieden. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde die statische Abscheidung der Pyrolyse im Fließbett vorgezogen, um einen Pyrokohlenstoff zu erhalten, der eine Abhängigkeit von möglichst wenigen Beschichtungsparametern zeigt. Um gezielte Aussagen über den Pyrolysevorgang machen zu können, ist es ratsam, zunächst die äußerst komplexen Vorgänge im Fließbett außer acht zu lassen und statt dessen die physikalischen Phänomene der Pyrolyse an der wesentlich einfacheren statischen Abscheidung zu studieren. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollten, so weit wie möglich, anschließend auf das Fließbett übertragen werden.

3.1 Apparatur

Die Beschichtungen wurden in einer liegenden zylindrischen Kammer aus VA-Stahl mit 19 cm Innendurchmesser und 20 cm Länge des Innenraumes durchgeführt. Die Stirnflächen der evakuierbaren Kammer bestehen aus angeflanschten planparallel geschliffenen Quarzglasscheiben. Um die Halterungen, die die Stromzuführung für die elektrische Beheizung der Graphitstäbchen enthalten, in die Kammer einführen zu können, befinden sich auf dem Zylindermantel 8 Stützen (jeweils um 45° gegeneinander versetzt) mit Anschlüssen für Kleinflansche. Die Halterungen werden horizontal durch zwei gegenüberliegende Ansätze eingeführt und das zu beschichtende Graphitstäbchen von 1 mm \emptyset und 20 mm Länge zwischen den wassergekühlten Kupferkontakten an ihren Spitzen eingeklemmt. Ein weiterer Tubus dient zum Evakuieren

der Kammer und zur Beschickung mit dem Pyrolysegas. Um die Temperatur der zu beschichtenden Probe auch während der Pyrolyse konstant zu halten, ist die Stromregelung für die elektrische Beheizung der Graphitstäbchen mit der Temperaturmessung gekoppelt. Eine Messung der Oberflächentemperatur durch die emittierte Lichtintensität wäre zu ungenau, weil sich die Oberfläche (und damit die Intensität) während des Pyrolysevorganges vergrößert. So diente zur Temperaturmessung ein Quotientenpyrometer. Diesem Gerät liegt das Prinzip zugrunde, daß der Quotient der Intensität zweier Wellenlängenbereiche des Emissionsspektrums ein Maß für die Oberflächentemperatur darstellt. Zum Ausfiltern der beiden Wellenlängenbereiche dienen Linienfilter mit Transmissionsmaxima bei 500 nm (grün) bzw. 600 nm (blau).

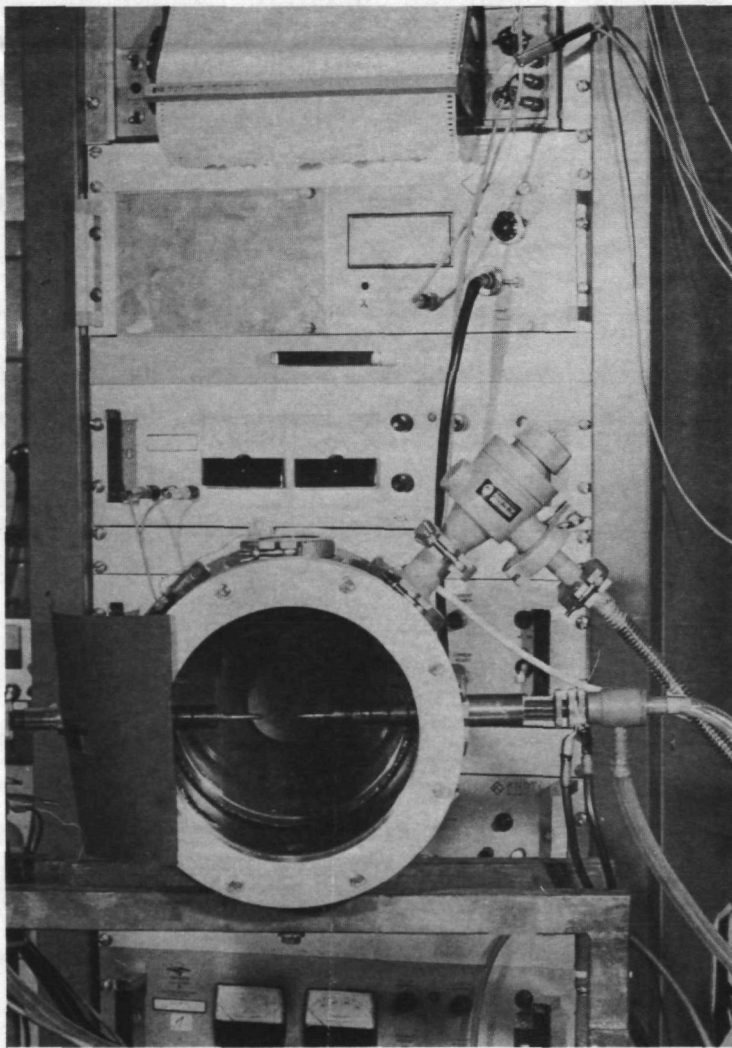


Abb. 2:

Pyrolyseapparatur
mit Quotienten-
pyrometer und
Stromversorgungs-
teil.

Während einer Beschichtung werden Temperatur und Heizspannung von einem Schreiber aufgezeichnet. Zusätzlich werden Heizstrom und Heizspannung in Intervallen von 200 ms von einem Rechner gespeichert. Aus diesen beiden Werten werden der Widerstand des Stäbchens und die Heizleistung berechnet und diese vier Größen graphisch als Funktion der Zeit aufgetragen.

3.2 Probenserie

In einer CH_4 -Atmosphäre von 100 Torr Anfangsdruck wurden zunächst 16 Stäbchen beschichtet. Da sie noch keine Markierung zur Erkennung ihrer Lage in der Pyrolysekammer trugen, wurden zusätzlich 6 geeignet markierte Proben hergestellt. Weitere 5 Stäbchen wurden als Wiederholversuch, zum Teil mit verringerten Methandrukken beschichtet (Tab. 1).

Die Pyrolysetemperatur wurde im Intervall von 1150°C bis 2400°C variiert. Der Pyrolysevorgang wurde entweder bei einem maximalen Heizstrom von 40 A oder aber schon vorzeitig abgebrochen. Eine solche Abbruchserie mit Pyrolysezeiten zwischen 33,6 und 167 s stellen die Proben PK 5 - PK 9 bei einer Beschichtungstemperatur von 2300°C dar.

Vor der Beschichtung wurden sämtliche Stäbchen bei 2000°C 5 min lang im Vakuum aufgeheizt. Dieser Prozeß diente zur Befreiung der Graphitstäbchen von eventuell vorhandenen Verunreinigungen.

In Tab. 1 sind die Proben der ersten Serie PP1, PP2, PK0 - PK14 nach steigender Pyrolysetemperatur geordnet. Die darauf folgenden Stäbchen PK15 - PK20 stellen die markierten Proben dar; PK21 - PK25 sind die Ergebnisse der Wiederholversuche.

Bezeichnung	T_D	t_D	Bemerkung
	$^{\circ}\text{C}$	s	
PP 1	1150	$7,2 \cdot 10^4$	
PP 2	1400	$3,2 \cdot 10^5$	
PK 0	1500	-	
PK 1	1500	5760	
	+2400	240	a,b
PK 2	1500	$5,94 \cdot 10^4$	
PK 3	1750	3600	a
PK 10	1900	83	abgeschaltet bei $i_{\text{max}} = 40 \text{ A}$
PK 14	1900	836	a
PK 11	2000	319	a
PK 12	2100	228	a
PK 13	2200	172	a
PK 9	2300	33,6	c
PK 8	2300	67,2	Methananfangsdruck 10 Torr
PK 6	2300	75,6	d
PK 7	2300	137,5	Methananfangsdruck 1 Torr
PK 5	2300	167,0	a
PK 4	2400	48,0	a
PK 17	1900	600	
PK 19	1900	150	
PK 16	2100	198	a
PK 18	2100	95	
PK 15	2300	163	a
PK 20	2300	84	
PK 21	1500	5760	
	+2400	240	a,b
PK 22	1500	5760	
	+2400	150	a,b
PK 23	1500	5760	
	+2400	180	a,b
PK 24	1500	7200	c
PK 25	1500	7200	d

Tab. 1: Abscheidungsparameter der in dieser Arbeit untersuchten Proben. T_D : Pyrolysetemperatur, t_D : Pyrolysezeit

4. Probenbearbeitung und Meßverfahren =====

4.1 Sekundärelektronenmikroskop

Zur Untersuchung der abgeschiedenen Oberflächen und der plasmaoxidierten Schlitze (siehe Kap. 4.5) stand ein Sekundär-Elektronenmikroskop (SEM) Typ JSM-U 3 der Firma JEOL zur Verfügung. Das Gerät erreicht bei kontinuierlich regelbarer Strahlspannung von 5 - 50 kV eine Auflösung unter 200 Å. Das eingesetzte SEM überstreicht dabei einen Bereich von 20 - 140 000-facher Vergrößerung.

Um einen hinreichend großen Kontrast zu erzielen, mußte bei den vorliegenden SEM-Aufnahmen eine Beschleunigungsspannung von 25 kV benutzt werden. Damit die Kohlenstoffatome der eingesetzten Pyrokohlenstoffprobe beim Elektronenbeschuß nicht aus ihrem Verband gelöst werden können und so eine Kontamination der Vakuumsäule hervorrufen, wurden die Proben mit einer dünnen Goldschicht bedampft.

4.2 Herstellung keramographischer Schlitze

Um die Beschichtung auf den Graphitstäbchen in Längs- und Querschleif betrachten und anschließend die optische Anisotropie (Kap. 4.3) messen zu können, mußten keramographische Schlitze mit minimaler Oberflächenrauigkeit hergestellt werden. Dazu wurden die Proben zunächst in zwei etwa gleich große Stücke gebrochen und anschließend in Kupferresin-Einbettmasse heiß verpreßt. Beim Anschleifen der Preßkörper mit 600er SiC-Nachschleifpapier wurde soviel Substanz entfernt, daß einmal die Stäbchenachse in der Schleifebene (Längsschleif), ein anderes Mal senkrecht zur Schleifebene lag (Querschleif). Daran schlossen sich drei Poliergänge von

jeweils 10 min Dauer mit Diamantpasten der Körnungen $3\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ und $0,25\mu\text{m}$ und als letzter Arbeitsgang eine Politur mit Tonerde an. Abb. 8 zeigt keramographische Schliffbilder von pyrokohlenstoffbeschichteten Graphitstäbchen. Um durch den Schleifvorgang keine scheinbare optische Anisotropie (Kap. 4.3) zu erzeugen, muß die Polierichtung ständig gewechselt werden.

4.3 Optische Anisotropiemessung

Unabhängig von den unterschiedlichen Vorstellungen über Entstehung und Abscheidung von Pyrokohlenstoff gehen heute praktisch alle Veröffentlichungen über Pyrokohlenstoff von der Annahme aus, daß dieses Material aus wenigstens zwei verschiedenen Kohlenstoffkomponenten aufgebaut ist. In dieser Darstellung des Materials existiert neben der kristallinen Struktur mit einer röntgenographisch bestimmten scheinbaren Kristallitgröße L_c von $50-200 \text{ \AA}$ (röntgenographische Kohärenzlänge) ein amorpher, rußartiger Anteil. Die kristalline Komponente weist hohe Dichte-, Elastizität- und Festigkeitswerte auf und wird mit "HDC" (High Dense Component) bezeichnet. Die rußartige Komponente wird auch "CBC" (Carbon Black-like Component) genannt. Im Gegensatz zum Graphiteinkristall (Abb. 3), besteht auch in der kristallinen Komponente keine dreidimensionale Ordnung, da die Einzelebenen beliebig um die c-Achse verdreht sind (turbostratischer Kohlenstoff). Als mittlerer Schichtebenenabstand $\frac{c}{2}$ wird in der Literatur für den ungeordneten Pyrokohlenstoff im allgemeinen $3,44 \text{ \AA}$ angegeben. Aufgrund seiner Eigenschaft optisch einachsig und stark absorbierend zu sein, zeigt der Pyrokohlenstoff ähnlich dem Graphiteinkristall die Erscheinung der Bireflexion, d.h. das Reflexionsvermögen für linear polarisiertes Licht ist von der Lage der Schwingungsebene des E-Vektors relativ zur c-Achse des Kristalls abhängig.

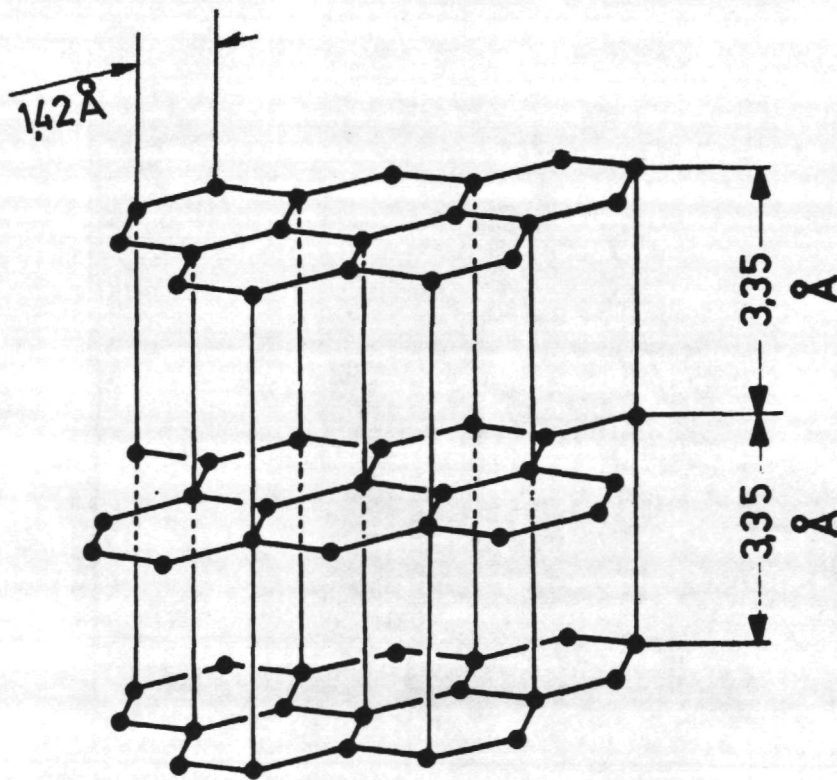


Abb. 3: Kristallstruktur des Graphits

Diesen Effekt macht man sich zur Bestimmung des optischen Anisotropiefaktors (OPTAF) zunutze, der wie der röntgenographisch meßbare Bacon Anisotropiefaktor (BAF) den Grad der Vorzugsorientierung der kristallographischen c-Achsen beschreibt. Als Meßapparatur wird ein Polarisationsmikroskop MPV 2 der Ernst Leitz GmbH mit einem Photometeraufsatz verwendet (Abb. 4).

Als Meßbeleuchtung dient eine hochstabilisierte Nieder-volt-Glühlampe. Die Intensität des von der Probe reflektierten Lichtes wird mittels eines Sekundärelektronen-Vervielfachers vom Typ 9592A der Firma EMI Electronics Ltd. in Kombination mit einem Digitalampèremeter bestimmt. Die Größe des kreisförmigen Meßfeldes kann mittels einer Blende variiert werden. Bei den meisten OPTAF-Messungen wurde der minimale Meßfelddurchmesser von 5, μm benutzt. Da der Wert des OPTAF nur im sichtbaren Bereich des Spektrums frequenzunabhängig ist, dient ein gelb-grün Filter mit einem Transmissionsmaximum bei 545 nm zur Beschränkung auf dieses Intervall^{42,43}).

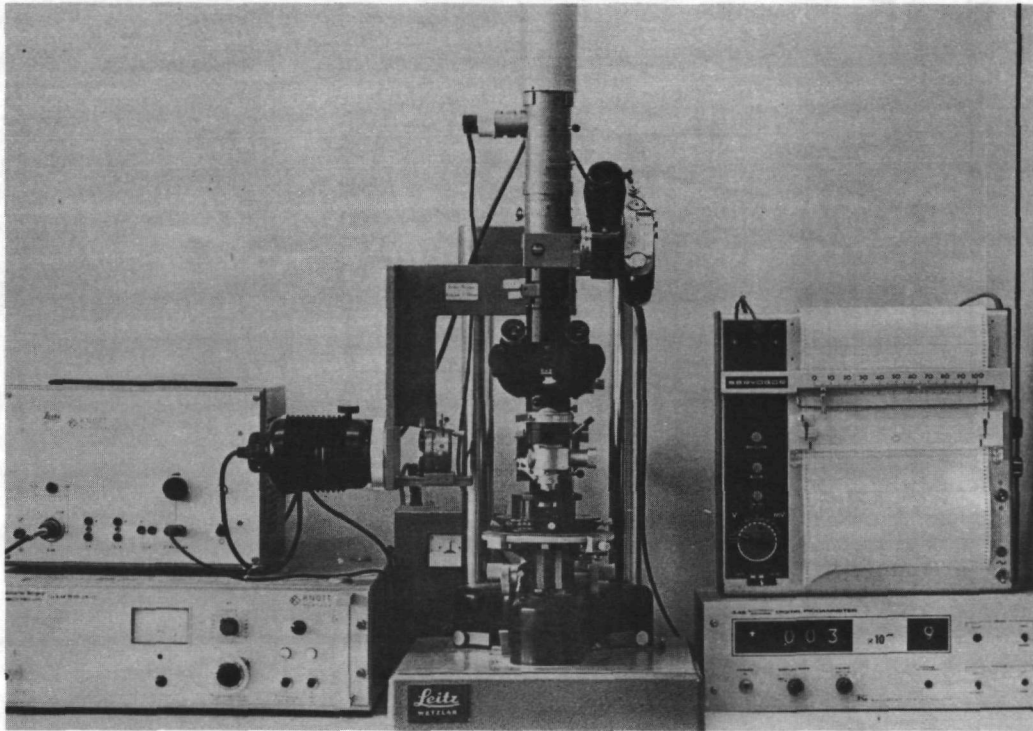


Abb. 4: Apparatur zur Messung des optischen Anisotropie-Faktors (OPTAF). (Mikroskopphotometer mit Versorgungsteil und Anzeigegeräten)

4.4 Eindrückmethode nach Vickers

Als ein weiteres Untersuchungsverfahren an den keramographischen Schlifflagen wurde die Eindrückmethode nach Vickers eingesetzt. Zur Durchführung der Messung - in der Literatur meist als Mikrohärtemessung bezeichnet - dient ein Mikrohärtprüfer der Firma Ernst Leitz GmbH Wetzlar⁴⁴⁾ (Abb. 5). Mit einem Druckgeber (Lasten zwischen 2 p und 400 p variabel) wird an der zu untersuchenden Stelle der Pyrokohlenstoffschicht ein Eindruck einer regulären Diamantpyramide erzeugt (Spitzenwinkel zwischen zwei einander gegenüberliegenden Pyramidenseiten $\approx 136^\circ$). Wegen der völlig elastischen Relaxation des Probenmaterials würde der Prüfkörper

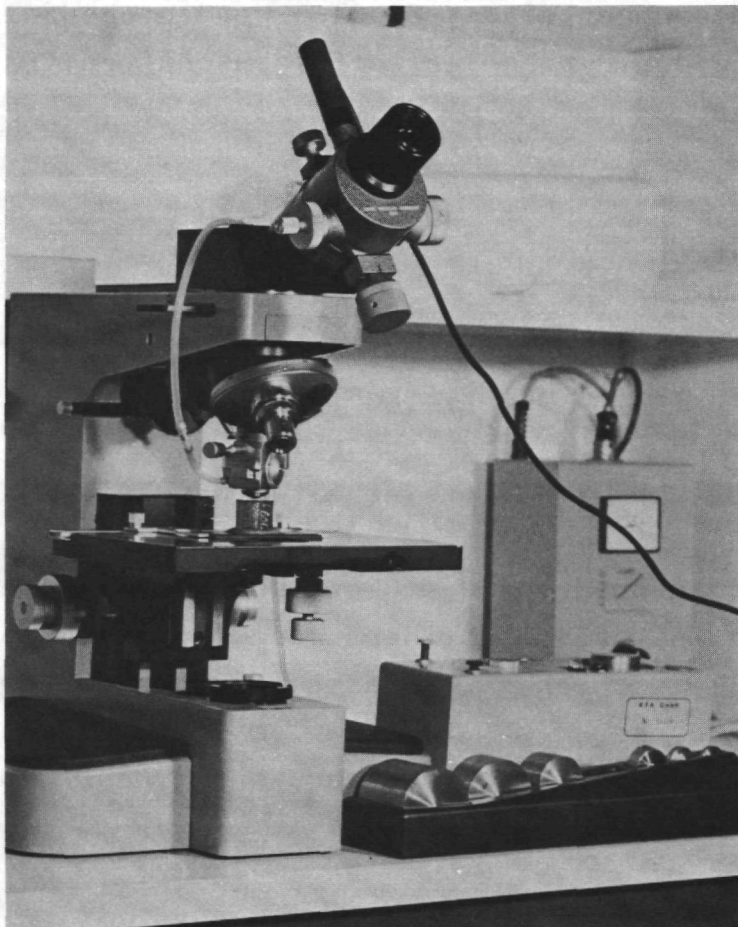


Abb. 5: Apparatur zur Bestimmung der sog. Mikrohärtete

keinen Härteeindruck hinterlassen. Aus diesem Grunde wurden zur Markierung des Vickers-Eindruckes auf die keramographischen Schlitze Kupferschichten von 2500 bzw. 3000 Å aufgedampft. In einer Vakuumkammer wird nach Evakuierung auf 10^{-5} Torr das Kupfer in einem Wolframschiffchen durch Gleichstrom zum Verdampfen gebracht. Die Dicke der abgeschiedenen Cu-Schicht wird mittels eines Dickenmessers der Firma Sloan Instruments Corporation überwacht. Zur Meßwertregistrierung dient ein Schwingquarz, dessen Resonanzfrequenz sich infolge der Beschichtung ändert. Nach dem Drücken werden die Diagonalen d des eingravierten Quadrats (Abb. 34a) optisch ausgemessen und der Quotient

$$G = \frac{\text{Last des Druckgebers}}{\text{Eindruckfläche}}$$

gebildet. Messungen dieser Größe G werden ebenfalls zur Beschreibung der Pyrokohlenstoffeigenschaften (Kap. 5.7.1) herangezogen.

4.5 Plasmaoxydation

Das in Kap. 4.3 beschriebene 2-Komponentenmodell beschreibt den Aufbau des Pyrokohlenstoffs mit einem kristallinen HDC und einem rußartigen CBC Anteil. Das unterschiedliche Oxydationsverhalten der beiden Komponenten kann dazu benutzt werden, die locker gebundenen amorphen Strukturen aus der Oberfläche der angeschliffenen Pyrokohlenstoffschicht herauszulösen. Bei dem hier angewandten Verfahren, der Plasmaoxydation, wurde ein sog. Kaltverascher (Abb. 6) (Low Temperature Asher, Model LTX-30B der Firma Tracerlab Corp., Mass., USA) verwendet.

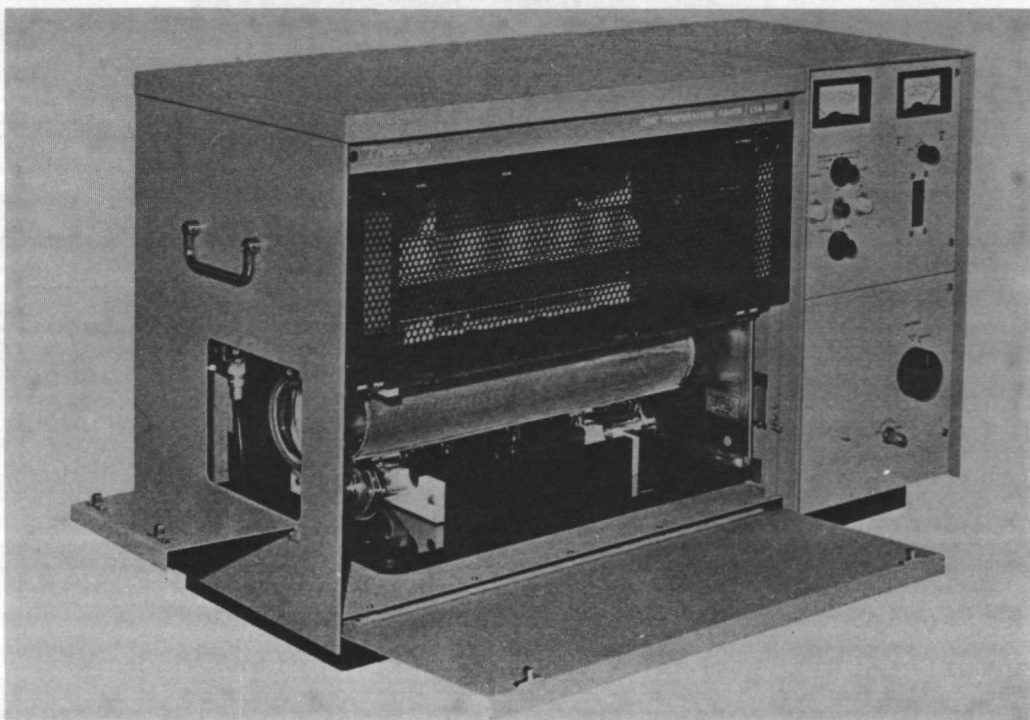


Abb. 6: Ansicht des Kaltveraschers zur Plasmaoxydation

In einem Hochfrequenz-Entladungskondensator wird ein kaltes Sauerstoffplasma erzeugt. Dabei befinden sich die zu ätzenden Schliiffflächen direkt im Plasmastrom (Sauerstofffluß = $50 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ min}$, Sauerstoffdruck = $0,5 \text{ Torr}$). Dadurch, daß CBC durch den atomaren Sauerstoff schneller angegriffen wird als HDC, entsteht aus der ursprünglich glatten Schliifffläche eine reliefartige Oberfläche (Abb. 20,22). Die Ätzdauer betrug 30 Minuten. Die geätzten Oberflächen wurden im optischen Mikroskop bei 200 - 1000-facher Vergrößerung im Schräglicht und im Sekundärelektronenmikroskop betrachtet.

5. Versuchsergebnisse und Diskussion =====

5.1 Temperaturanstieg bei Beschichtungsbeginn

Während der Beschichtung der Graphitstäbchen in der Pyrolysekammer wurden Temperatur und Heizspannung als Funktion der Beschichtungszeit t_D aufgezeichnet. Wie hier in Abb. 7 am Beispiel der Probe PK 7 gezeigt, ergibt sich für alle Beschichtungen ein qualitativ gleicher Kurvenverlauf. Nach Einschalten des Heizstromes bei $t_D = 0$ besitzt die Heizspannung U_h ihren maximalen Wert, der während der ersten Minute der Beschichtung nahezu kontinuierlich abfällt. Die Temperatur der Staboberfläche wird dabei auf dem Sollwert (z.B. 2300°C) festgehalten. Abbruchversuche mit gleichartigen Proben bei Beschichtungszeiten $t_D < 60 \text{ s}$ zeigen nur eine äußerst geringe Pyrokohlenstoffschicht. Das Einsetzen einer kräftigen Beschichtung dürfte wohl, wie weitere Abbruchversuche zeigen, erst an der mit einem Pfeil gekennzeichneten Stelle einsetzen. Exakt im Zeitpunkt des Temperaturpeaks von $2-3^\circ\text{C}$ fällt U_h stark ab. Betrachtet man gleichzeitig die vom Rechner ermittelte Widerstandskurve, so fällt auf, daß der Widerstand zunächst nur minimal abfällt, was durch die leichte Beschichtung der Staboberfläche

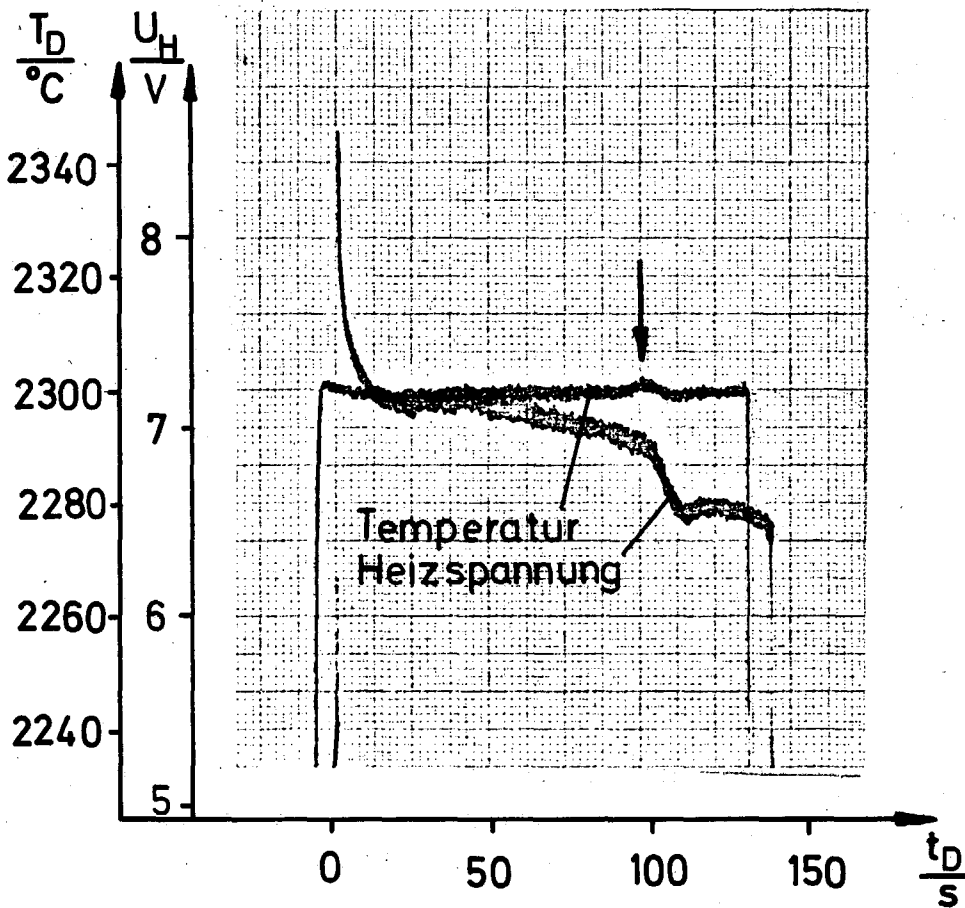


Abb. 7: Oberflächentemperatur des Graphitstäbchens und anliegende Heizspannung während der Pyrolyse. Die mit dem Pfeil gekennzeichnete Stelle stellt den Beschichtungsbeginn dar.

und der damit verbundenen guten elektrischen Leitfähigkeit der Pyrokohlenstoffschicht in Richtung der Stäbchenachse zu erklären ist.

Das Einsetzen einer kräftigen Abscheidung läßt sich an einem deutlichen Abfall der Widerstandskurve erkennen, der ebenfalls gleichzeitig mit der Temperaturerhöhung auftritt.

Das Phänomen, daß sich die Staboberfläche mit dem Einsetzen der Beschichtung um einige Grad erwärmt, läßt sich nur durch die Existenz einer flüssigen Phase des

sich in der Abscheidung befindlichen Kohlenstoffs erklären. Der Temperaturanstieg von 2 bis 3 Grad (in Stabmitte) kann nicht durch eine Erhöhung der ausgestrahlten Leistung aufgrund eines erhöhten Stromdurchflusses erklärt werden.

Der Verlauf der elektrischen Leistung W zeigt keinen Anstieg und beginnt, bedingt durch die elektronische Temperaturregelung, vom Zeitpunkt der Temperaturerhöhung an zu fallen. Ein späterer Wiederanstieg von W wird durch die Vergrößerung der strahlenden Oberfläche verursacht. Also kann der den Temperaturanstieg erzeugende "Energieüberschuß" nur dem sich abscheidenden Pyrokohlenstoff entstammen. Eine exotherme chemische Reaktion kann ausgeschlossen werden. Geht man von der Existenz einer flüssigen Zwischenphase während der Pyrolyse aus, so läßt sich der Temperaturanstieg durch die an der Staboberfläche freiwerdende Kristallisationswärme erklären. Wegen der Trägheit der elektronischen Nachregelung (Regelansprechzeit 250 ms) kommt es zur Ausbildung eines Peaks. Dieser Effekt ist noch kein direkter Beweis für das Tröpfchenmodell, da er sich bereits durch die Existenz einer Flüssigphase erklären läßt. Denn ohne die Pyroaggregathypothese (Kap. 2.2.2) zu benutzen läßt sich diese Erscheinung auch durch einen Teilchenstrom aus der Gasphase in die gerade abgeschiedene noch flüssige erste Pyrokohlenstoffschicht nach dem Einzelatommechanismus (ähnlich dem VLS-Mechanismus, Kap. 5.6.2) erklären.

5.2 Form der Pyrokohlenstoffschicht

Die Verteilung des Pyrokohlenstoffs auf den Graphitstäbchen unterliegt einer starken Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur. Und zwar erhält man ein Maximum der Pyrokohlenstoff-Schichtdicke in den meisten Fällen nicht,

wie es zu erwarten wäre, an den kältesten Stellen des Stäbchens oder an den Kammerwänden, sondern in Stabmitte im Temperaturmaximum. Eine solche Form der Pyrokohlenstoffschicht soll im Folgenden als "Zigarrenform" bezeichnet werden.

5.2.1 Zigarrenform

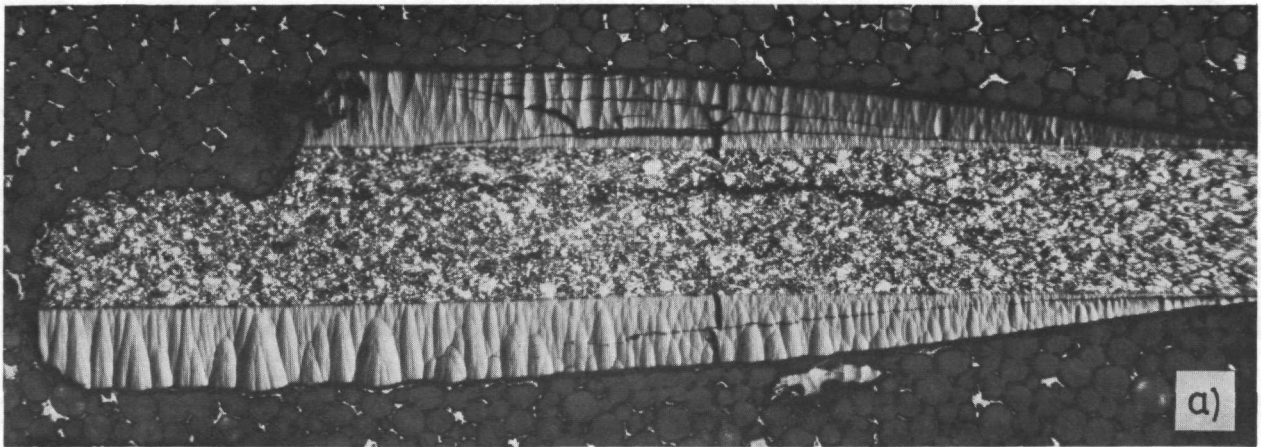
Bei den hier eingestellten Versuchsbedingungen zeigten nur die Proben eine solche zigarrenförmige Beschichtung, die bei Temperaturen bis zu 2000°C abgeschieden wurden. (PP2, PK2, PK3, PK10, PK11, PK14) sowie die entsprechenden Markierungs- bzw. Wiederholversuche. In Abb. 8a ist ein Beispiel für diese Abscheidungsform dargestellt.

5.2.2 Hantelform

Bei Beschichtungen, die im Temperaturbereich zwischen 2100 und 2300°C abgeschieden wurden, sind in Stabmitte nur sehr geringe Kohlenstoffabscheidungen zu finden (Abb. 8b). Im Gegensatz zur Zigarrenform soll diese Abscheidungsform "Hantelform" genannt werden.

Der zeitliche Ablauf einer derartigen Beschichtung ist deutlich an den Proben PK5 - PK9 zu sehen. Die Beschichtung wurde hier bei vollkommen identischen Versuchsbedingungen zu verschiedenen Zeitpunkten ($t_D = 33,6 - 167$ s) abgebrochen. Dabei ist eine Verschiebung des Schichtdickenmaximums von außen zur Stabmitte hin mit wachsender Pyrolysezeit zu beobachten (Abb. 9).

Bei Pyrolysetemperatur oberhalb 2400°C scheint die Hantelform wieder in eine Zigarrenform überzugehen. PK4, die einzige aus diesem Temperaturbereich vorliegende Probe, zeigt zwar noch ausgeprägte Maxima 7 mm beiderseits der Stabmitte; der dazwischenliegende Bereich



Stabmitte

Stabende

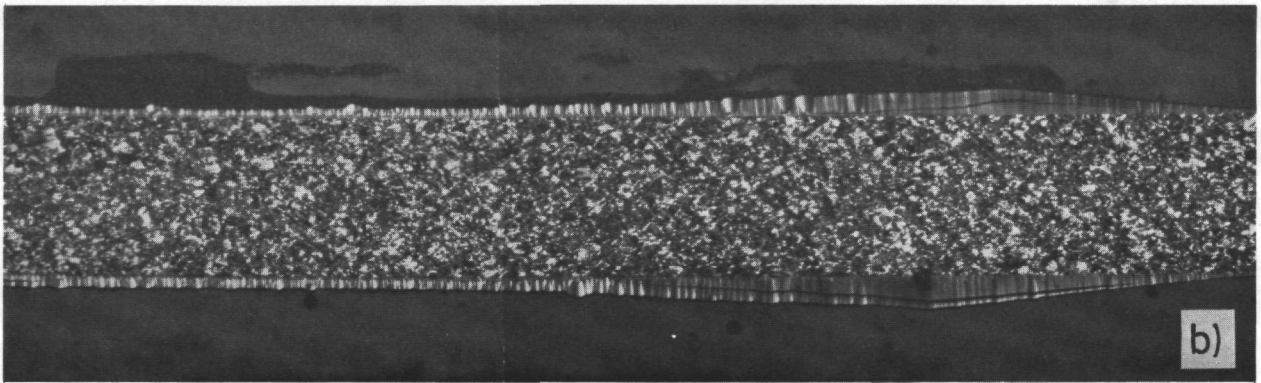


Abb. 8: Keramographische Schliffbilder von pyro-
kohlenstoffbeschichteten Graphitstäbchen
(Vergrößerung $\times 20$)

- a) Zigarrenform (Beschichtungsmaximum
in Stabmitte) PK 14
- b) Hantelform (Beschichtungsmaxima ~ 7 mm
beiderseits der Stabmitte) PK 7

zeigt aber ebenfalls eine starke Pyrokohlenstoffschicht
von ~ 80 μ m Dicke.

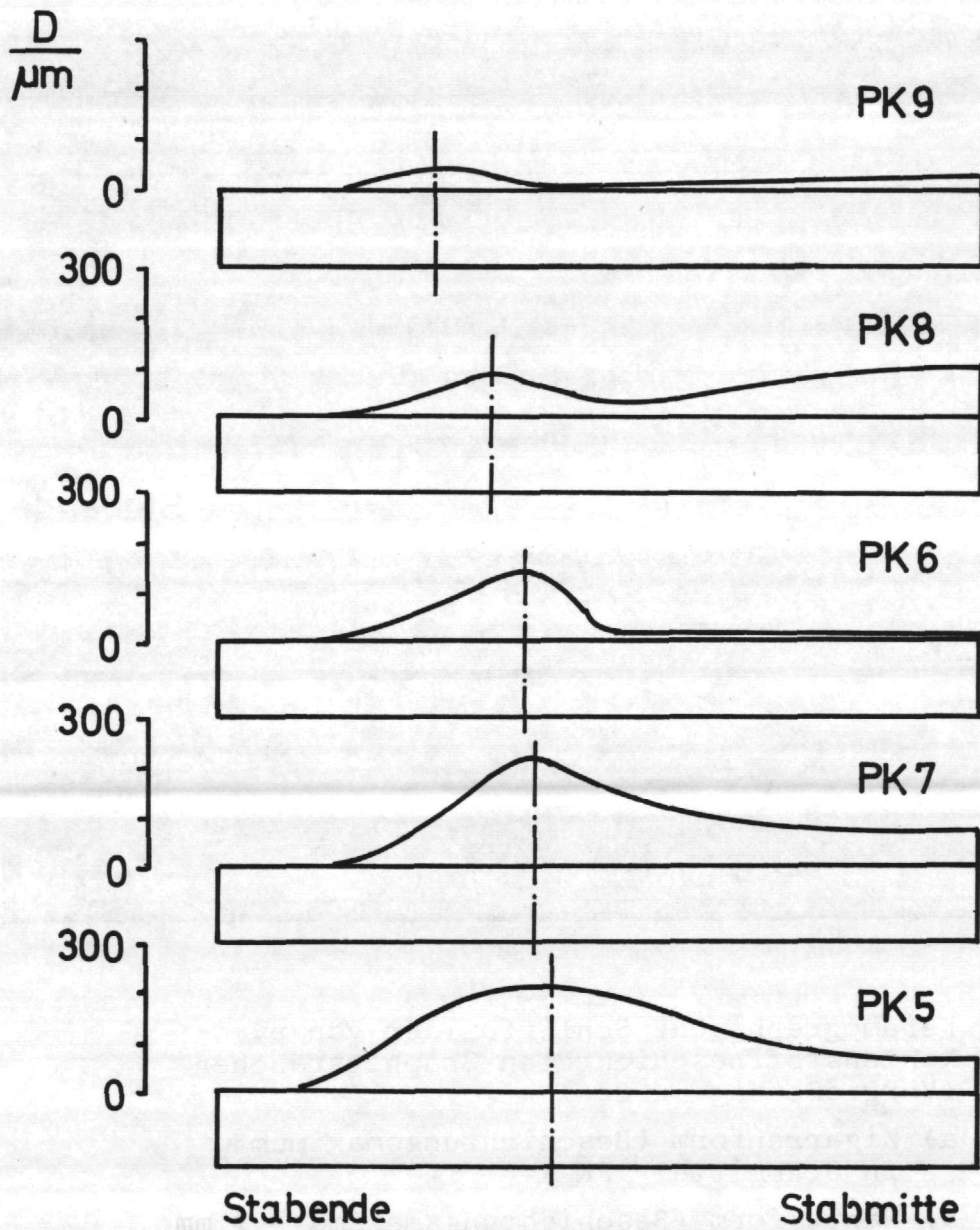


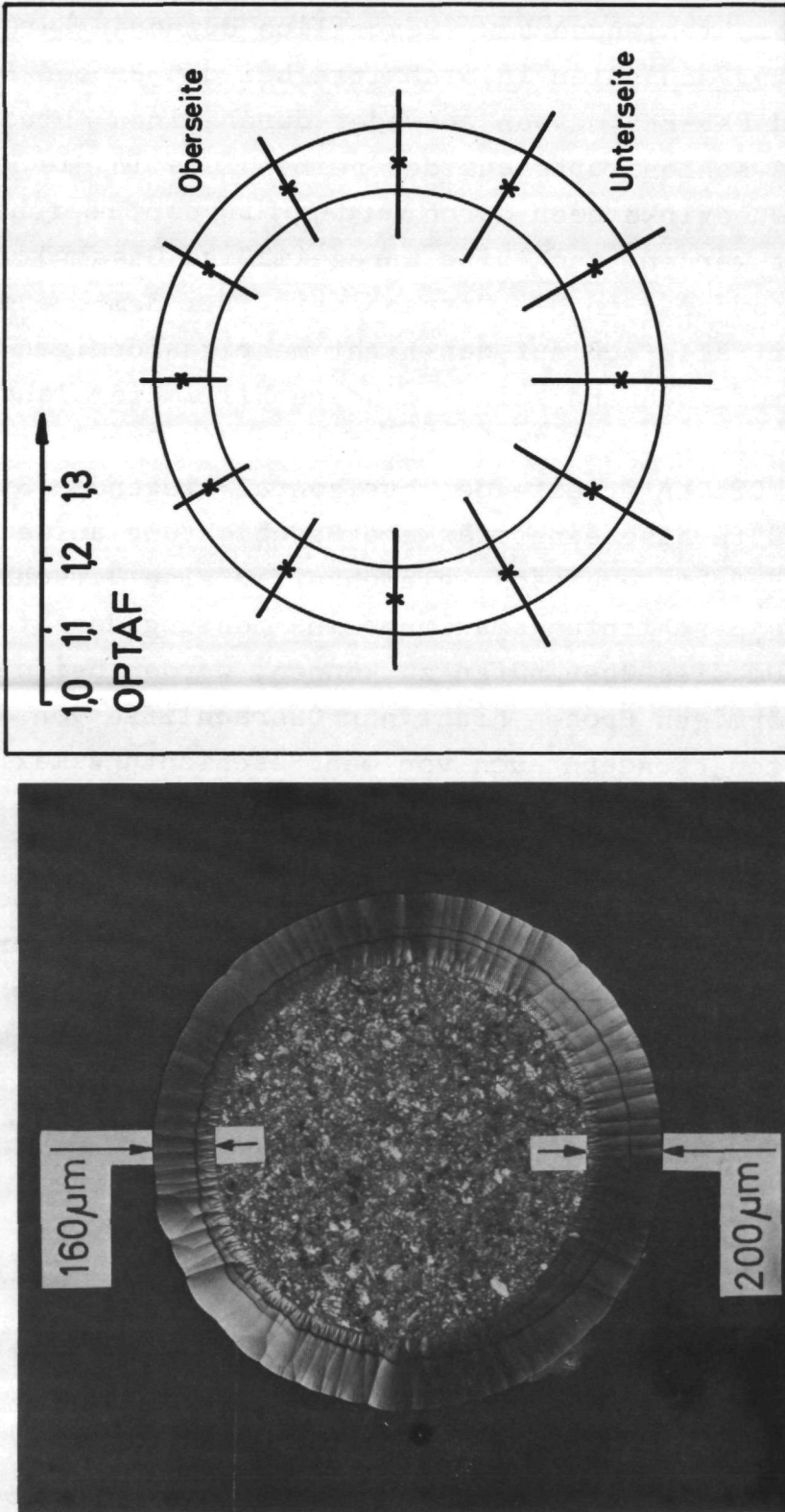
Abb. 9: Wachstum einer hantelförmigen Pyrokohlenstoffabscheidung ($T_D = 2300^\circ\text{C}$). Die Abbruchserie zeigt mit fortschreitender Beschichtung eine Verschiebung der maximalen Schichtstärke in Richtung Stabmitte.

5.2.2.1 Unterschiedliche_Schichtdicken_im_Querschliff

Die nahezu fehlenden bzw. wesentlich dünneren Pyrokohlenstoffschichten in Stabmitte bei den Proben PK12, PK13 und PK5-PK9 müssen entweder durch einen Abtransport des Kohlenstoffs aus der heißen Zone in die kälteren Außenbezirke oder durch Verdampfung der Tröpfchen gedeutet werden. Auch eine unregelmäßige Gasströmung in der Kammer kann die Ursache sein. Bei dem ersten der drei Fälle muß auf den nicht mehr gasförmigen Kohlenstoff während seines mehrere Millimeter langen Weges entlang der Stäbchenoberfläche die Gravitation wirken. Die Unterseite des horizontal liegenden Stäbchens müßte also eine stärkere Beschichtung aufweisen. Dieser Effekt verursacht gleichzeitig eine Verschiebung des Beschichtungsmaximums in Richtung der Stabmitte. Um dies überprüfen zu können, wurden bei den hantelförmigen Proben nicht nur Querschliffe von den Stabmitten, sondern auch von den Beschichtungsmaxima in den Hanteln angefertigt. Außerdem konnte durch die mittels Längs- und Querkerben markierten Proben der zweiten Serie (PK15 - PK20) die Lage des Stäbchens bezüglich einer Drehung um seine Längsachse fixiert werden. Wie Abb. 8a und 10a zeigen, ist die Schichtdicke an der Stabunterseite größer und das Beschichtungsmaximum dichter an der Stabmitte als an der Staboberseite.

5.2.2.2 Unterschiedliche_Anisotropie-Werte_im_Querschliff

Wegen der verschiedenen Schichtdicken im Querschliff müssen die Wachstumsbedingungen der Pyrokohlenstoffschicht auf Stabober- und Stabunterseite unterschiedlich sein. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, daß auch die OPTAF-Werte ähnlichen Schwankungen unterworfen sind. In Abb. 10b sind die OPTAF-Werte für einen Querschliff dargestellt. Die an der Stabunterseite liegenden Meßpunkte zeigen deutlich höhere Werte.



a)

b)

Abb. 10: Querschliff durch das Beschichtungsmaximum einer hantelförmigen Abscheidung. - PK15

- a) keramographisches Schliffbild mit unterschiedlichen Schichtdicken
- b) unterschiedliche OPTAF-Werte an Ober- und Unterseite des Stäbchens
(Die eingezeichneten Linien stellen Vorzugsorientierung und Absolutbetrag der optischen Anisotropiefaktoren dar.)

5.2.3 Deutung

5.2.3.1 Konsequenzen für den Einzelatommeechanismus

Die Abscheidung aus der Gasphase würde verlangen, daß sich der Kohlenstoff an der kältesten Stelle niederschlägt. Die erzeugten Pyrokohlenstoffschichten befanden sich jedoch an den heißesten Stellen der Stäbchen, wobei lediglich im Temperaturbereich von 2100-2300°C die Oberfläche einer Abscheidung entgegenzuwirken schien. Die so entstehende Hantelform könnte durch eine turbulente Anströmung des Graphitstäbchens durch das Pyrolysegas gedeutet werden, derart, daß an den kälteren Randzonen günstigere Pyrolysebedingungen herrschen⁴⁵⁾. Das Entstehen der ungleichen Materialverteilung auf Ober- und Unterseite und die damit verbundene Schwankung des OPTAF läßt sich wohl weder durch eine Anströmung von unten noch durch Annahme eines niedrigviskosen Zustands des abgeschiedenen Pyrokohlenstoffes (bedingt durch Wasserstoffrückstände und unter dem Einfluß der hohen Temperatur) erklären, weil dann Profil- bzw. OPTAF-Messungen an Querschliffen in Stabmitte eine ähnliche Tendenz zeigen müßten, was jedoch nicht beobachtet wird. Dies ist allerdings noch kein eindeutiger Gegenbeweis.

5.2.3.2 Pyroaggregathypothese

Die in Kap. 2.3 diskutierte Pyroaggregathypothese postuliert eine Wanderung der Pyroaggregate in Richtung des Energie- und Elektronendichtegradienten. Wie bereits oben gezeigt, führen sie zwar individuell keine gerichtete Wanderung aus, jedoch in der statistischen Abfolge von Entstehung und Zerfall nehmen sie ihren Weg in Richtung des Temperaturgradienten, bis es schließlich zu einem Kontakt zwischen Pyroaggregat und Staboberfläche und damit zur Abscheidung kommt.

Das Auftreten der maximalen Schichtdicke in Stabmitte steht also in vollem Einklang mit der Pyroaggregathypothese. Um jedoch auch eine plausible Erklärung für die hantelförmigen Kohlenstoffverteilungen im Temperaturintervall von 2100 - 2300°C geben zu können, müssen das Tröpfchenmodell und das Leidenfrostphänomen herangezogen werden.

5.2.3.3 Leidenfrostphänomen

Die Tatsache, daß ein auf eine erhitzte Metallplatte gebrachter Wassertropfen nicht schlagartig verdampft, sondern auf einem "Dampfkissen" zu tanzen beginnt, wurde 1756 erstmals von J.G. Leidenfrost beschrieben⁴⁶⁾. Das nach ihm benannte Phänomen soll an dieser Stelle eingehend behandelt werden. Anstelle der Wassertropfen soll es hier auf die in der Langmuirzone entstehenden Kohlenstofftröpfchen angewandt werden⁴⁷⁻⁴⁹⁾.

Für das über der Substratoberfläche schwebende Tröpfchen muß in erster Näherung folgende Energiebilanz gelten:

$$\dot{Q}_c + \dot{Q}_1 = \dot{Q}_2 + \lambda W \quad 5-1$$

wobei die linke Seite der Gleichung die zeitliche Energiezufuhr, die rechte Seite die Energieabgabe darstellt. \dot{Q}_c ist der Energieanteil, der dem Tropfen in der Zeiteinheit durch Wärmeleitung zugeführt wird, \dot{Q}_1 der entsprechende Term bedingt durch Strahlung. Gegenüber \dot{Q}_1 , das im wesentlichen proportional zur vierten Potenz der Oberflächentemperatur T_1 ist, kann der Leitungsterm \dot{Q}_c wegen der nur linearen Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Tropfen $T_1 - T_2$ praktisch vernachlässigt werden, wenn die Temperaturen wie im vorliegenden Falle im Bereich von 10^3 K liegen. \dot{Q}_2 stellt die zeitlichen Strahlungsverluste

des Tröpfchens dar, λ die Verdampfungswärme der Substanz, aus der das Tröpfchen gebildet wird, und W die Verdampfungsrate.

Um die Größe \dot{Q}_1 zu bestimmen, muß die differentielle Strahlungsleistung $d^2\dot{Q}_1$, die von jedem Punkt der Substratoberfläche in den durch die Tropfenoberfläche aufgespannten Raumwinkel einwirkt, über einen hinreichend großen Bereich der strahlenden Unterlage integriert werden⁵⁰⁾. Es gilt

$$d^2\dot{Q}_1 = \alpha_2 L_1 \Omega_{12}(\gamma_1) \cos \gamma_1 dF_1, \quad 5-2$$

wobei α_2 der Absorptionsgrad des Tropfens ist, L_1 die Strahlungsdichte der ebenen Substratoberfläche, $\Omega_{12}(\gamma_1)$ der Raumwinkel, unter dem in Punkt P der Tropfen mit dem Radius r erscheint, und γ_1 der Neigungswinkel der betrachteten Strahlung zur Flächennormalen (Abb. 11a).

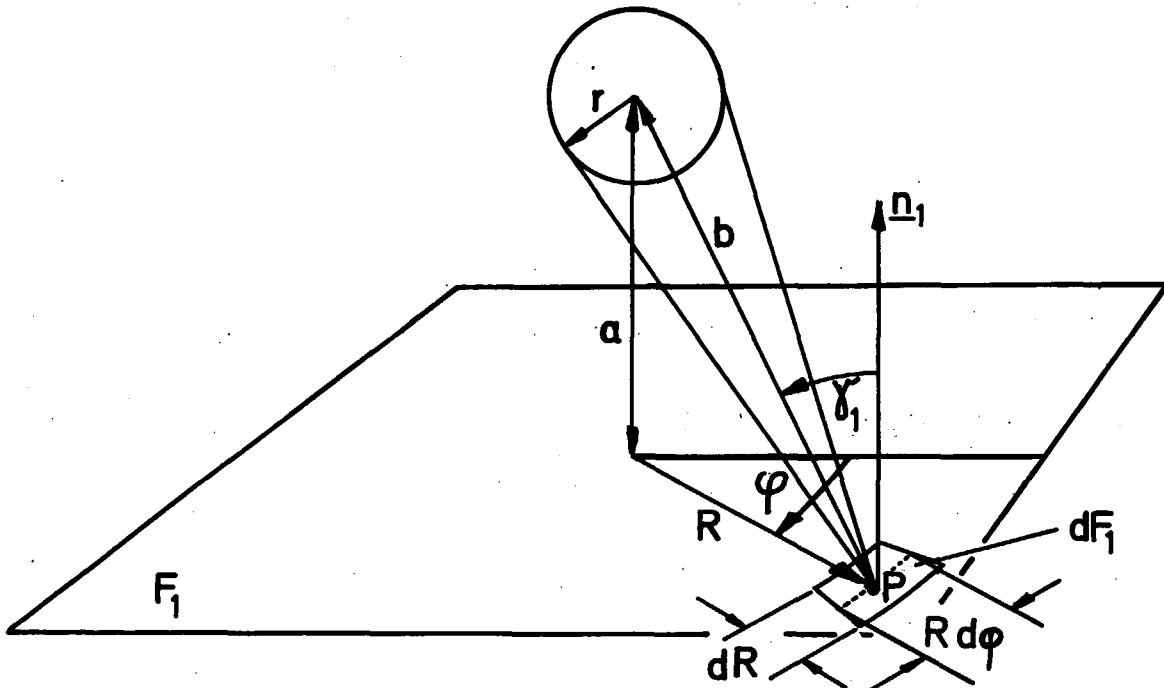


Abb. 11a: Flüssigkeitstropfen über einer ebenen Fläche

Unter Berücksichtigung von

$$\Omega_{12} = \frac{\pi r^2}{b^2} \quad 5-3$$

ist die Strahlungsleistung gegeben durch

$$\dot{Q}_1 = \iint \alpha_{2L_1} \frac{\pi r^2}{b^2} \cos \gamma_1 dF_1 \quad 5-4$$

Zur Durchführung der Integration werden ebene Polarkoordinaten eingeführt und bis zu einem Radius R' integriert:

$$\dot{Q}_1 = \int_0^{R'} \int_0^{2\pi} d\varphi \cdot R \alpha_{2L_1} \cos \gamma_1 \cdot \frac{\pi r^2}{b^2} dR \quad 5-5$$

Mit Hilfe der aus Abb. 11a zu entnehmenden Beziehungen

$$\cos \gamma_1 = \frac{a}{b} \quad 5-6$$

und

$$b = (a^2 + R^2)^{1/2} \quad 5-7$$

ergibt sich

$$\dot{Q}_1 = 2\pi^2 r^2 a \alpha_{2L_1} \int_0^{R'} dR \frac{R}{(a^2 + R^2)^{3/2}} \quad 5-8$$

Die Integration liefert:

$$\dot{Q}_1 = 2\pi^2 r^2 a \alpha_{2L_1} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{(a^2 + R^2)^{1/2}} \right) \quad 5-9$$

Der Abstand des Tröpfchens von der Substratoberfläche liegt in der Größenordnung seines Durchmessers, also im μm -Bereich. R' kann deshalb so gewählt werden, daß $R' \gg a$ ist. Dann vereinfacht sich Gl. 5-9 folgendermaßen:

$$\dot{Q}_1 \approx 2\pi^2 r^2 \alpha_2 L_1 \left(1 - \frac{a}{R'}\right) \approx 2\pi^2 r^2 \alpha_2 L_1 = 2\pi \alpha_2 L_1 A \quad 5-10$$

Die dem Tropfen zugestrahlte Leistung setzt sich also zusammen aus der Strahlungsdichte der Fläche, der Querschnittsfläche des Tröpfchens, seinem Absorptionsgrad und dem Faktor 2π , dem Halbraum also, in dem für den Tropfen die Substratoberfläche erscheint.

Für die Strahlungsleistung des Tropfens in den ihn umgebenden Raum gilt in Analogie zu Gl. 5-2

$$d^2\dot{Q}_2 = L_2 \left(\int d\Omega_2 \cos \gamma_2 \right) \cdot dF_2 \quad 5-11$$

Der Klammerausdruck beinhaltet die Abstrahlung in den Halbraum unter Berücksichtigung des Lambert'schen Cosinusetzes. Die Integration läßt sich nach Einführung von Polarkoordinaten sehr leicht ausführen:

$$\int d\Omega_2 \cos \gamma_2 = \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \gamma_2 \cos \gamma_2 d\gamma_2 = \pi \quad 5-12$$

Integration von Gl. 5-11 über die gesamte Tropfenoberfläche liefert somit

$$\dot{Q}_2 = L_2 \cdot 4\pi^2 r^2 = 4\pi L_2 \cdot A \quad 5-13$$

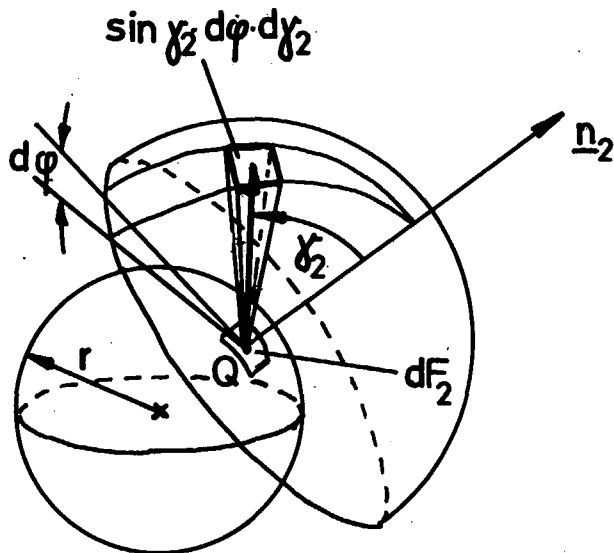


Abb. 11b: Strahlung eines Punktes P der Tropfenoberfläche in den Halbraum

Es ergibt sich ein der Gl. 5-10 sehr ähnlicher Ausdruck, der sich von ihr lediglich dadurch unterscheidet, daß der Halbraum durch den gesamten Raumwinkel 4π zu ersetzen ist und der Absorptionsgrad α_2 nicht mit eingeht.

Aus der Energiebilanz Gl. 5-1 folgt unter Vernachlässigung des Terms \dot{Q}_c wegen $\lambda W > 0$:

$$\dot{Q}_1 > \dot{Q}_2$$

Unter Berücksichtigung des Stefan-Boltzmann-Gesetzes, angewandt auf den grauen Körper,

$$L = \epsilon \sigma T^4, \quad 5-14$$

worin ϵ den Emissionsgrad, σ die Stefan-Boltzmann-Konstante bedeuten, führt Gl. 5-14 auf folgende Ungleichung:

$$\alpha_2 \epsilon_1 T_1^4 > 2 \epsilon_2 T_2^4 \quad 5-15$$

Wird der Tropfen als grauen Strahler angesehen, so ist sein Absorptionsgrad α_2 gleich seinem Emissionsgrad ϵ_2 . Als obere Grenztemperatur des Tropfens gilt dann folgende Beziehung:

$$T_2 < \left(\frac{\epsilon_1}{2} \right)^{1/4} T_1 \quad 5-16$$

Das würde bedeuten, daß die Tröpfchentemperatur maximal den 0,84-fachen Wert der Oberflächentemperatur erreichen kann. Eine Flüssigphase kann also nur dann vorliegen, wenn die Tropfen noch hinreichend hohe Wasserstoffanteile besitzen, also durch eine teerähnliche Substanz gebildet werden.

Bei der Temperaturabschätzung für T_2 wurde jedoch ein Term in der Energiebilanz vernachlässigt, nämlich der Anteil von \dot{Q}_1 , der nicht aus der Substratoberfläche, sondern aus dem Gasraum auf den Tropfen einstrahlt. Um diesen Term nach oben hin abschätzen zu können, wird eine Halbkugel mit dem Radius R' über dem Tropfen errichtet, die auf ihrer Schale die Strahlungsdichte L_G besitzen. Dann gilt für die differentielle Strahlungsleistung dieser Hülle in den Tropfen:

$$d^2\dot{Q}_G = \alpha_2 \cdot L_G \Omega_G \cdot dF_G$$

$\Omega_G = \frac{\pi r^2}{R'^2}$ ist der Raumwinkel, unter dem der Tropfen an jeder Stelle der Hülle erscheint. Die Integration über alle Flächenelemente dF_G liefert

$$\dot{Q}_G = \alpha_2 L_G^2 \pi^2 r^2 = 2 \pi \alpha_2 L_G \cdot A \quad 5-17$$

Die Größe dieses Terms kann nur sehr vage abgeschätzt werden, da das Gas, abgesehen von bereits vorhandenen festen Komponenten, in Banden strahlt, also allenfalls als partiell grauer Körper angesehen werden kann. Eine Berücksichtigung in der Energiebilanz führt anstelle von Gl. 5-15 auf die Ungleichung

$$\alpha_2 (\epsilon_1 T_1^4 + \epsilon_G T_G^4) > 2 \epsilon_2 T_2^4 \quad 5-18$$

Wird der Tropfen wiederum als grauer Strahler betrachtet und berücksichtigt, daß die Temperatur des Gases die der emittierenden Oberfläche nicht erreicht, so erhält man folgende Abschätzung für T_2 :

$$T_2 < \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_G}{2} \right)^{1/4} T_1 \quad 5-19$$

Daraus ist ersichtlich, daß bei Vernachlässigung des Terms $\lambda \cdot W$ die Tropfentemperatur T_2 die Oberflächentemperatur T_1 nur dann erreichen kann, wenn ϵ_1 und ϵ_G gegen 1 streben. Es ist anzunehmen, daß der Emissionsgrad des Gases ϵ_G aus den oben genannten Gründen weit unter demjenigen der Graphitoberfläche liegen muß, die bekanntlich einen hohen ϵ -Wert besitzt. Höchstens die Summe der beiden Emissionsgrade ϵ_1 und ϵ_G dürfte etwa den Wert 1 haben; wegen des Exponenten $1/4$ ist der genaue Wert unkritisch. Das würde wieder bedeuten, daß die Tropfentemperatur etwa dem 0,84-fachen Wert der Substratoberfläche entspricht, sofern für die Verdampfung des Tropfens benötigte Energiebeträge vernachlässigt werden.

Bei einem Durchmesser von 1μ ergeben sich je nach Zusammensetzung und Dichte der Tropfensubstanz für die Atomzahl Werte, die bei $1,5 - 5 \cdot 10^{10}$ C-Atomen pro Tröpfchen liegen. Die Energie, die benötigt wird, ein solches Kohlenstoffagglomerat restlos zu verdampfen, liegt unter

10^{11} eV, wenn man eine Verdampfungswärme von 1 kcal/Mol C-Atome zugrunde legt. Die den Tropfen erreichende Strahlungsleistung hingegen beträgt:

$$\dot{Q}_1 + \dot{Q}_R = 2 \pi^2 r^2 \alpha_2 \sigma (\epsilon_1 T_1^4 + \epsilon_G T_G^4) \quad 5-20$$

Für eine mittlere Pyrolysetemperatur von 1900°C und unter den oben vorgenommenen Abschätzungen für ϵ_1 , ϵ_G und T_G erhält man für die Strahlungsleistung

$$\dot{Q}_1 + \dot{Q}_R = \alpha_2 \cdot 6,9 \cdot 10^{12} \frac{\text{eV}}{\text{s}}$$

Dabei können nur vage Aussagen über die Größe des Absorptionsgrades α_2 gemacht werden, da die Oberflächenstruktur der Tropfen vollkommen unbekannt ist. Es kann jedoch angenommen werden, daß unter dem Einfluß der Oberflächenspannung der Tropfensubstanz eine sehr glatte Grenzfläche und daher ein Absorptionsgrad $\alpha_2 < 0,1$ vorliegt.

Bei den obigen Betrachtungen wurde in der Strahlungsdichte L nur der Photonenanteil (Gl.5-14) berücksichtigt. Im folgenden soll die Energieeinstrahlung in den Tropfen durch die von der Substratoberfläche emittierten Elektronen berechnet werden. Das Richardsonsche Gesetz gibt den Zusammenhang zwischen der Temperatur T einer Metalloberfläche und der Stromdichte j der aus ihr austretenden Elektronen wieder:

$$j = CT^2 \cdot e^{-\frac{b}{kT}} \quad 5-21$$

Darin stellt b eine Materialkonstante dar, die mit der Austrittsarbeit der Elektronen zusammenhängt und für Kohlenstoff den Wert $4,36$ eV besitzt. Die Konstante C ist materialunabhängig und wurde experimentell zu $5 \cdot 10^3 \dots 1,15 \cdot 10^6 \text{ A m}^{-2} \text{ Grd}^{-2}$ bestimmt. Der Elektronenanteil der Strahlungsdichte L_{e1} ist gegeben durch das

Produkt aus Teilchendichte j/e und mittlerer kinetischer Energie eines Elektrons $\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT$:

$$L_{e1} = \frac{j}{e} \langle E \rangle = \frac{3}{2} \frac{C k}{e} T^3 e^{-\frac{b}{kT}} \quad 5-22$$

Aufgrund des Exponentialfaktors steigt L_{e1} schneller mit der Temperatur an als die mit der vierten Potenz der Temperatur wachsende Strahlungsdichte der Photonen (Gl. 5-14), ist jedoch um mehrere Zehnerpotenzen kleiner (Abb. 12). Selbst wenn man die Konstante in Gl. 5-22 extrem hoch, nämlich zu $C = 1,15 \cdot 10^6 \text{ A m}^{-2} \text{ Grd}^{-2}$ wählt, erreicht die Strahlungsdichte der Elektronen L_{e1} selbst bei der höchsten angewandten Pyrolysetemperatur von 2400°C nur weniger als 1 % des Photonenanteils. Der Einfluß der Elektronenemission auf die thermische Aufheizung der Tröpfchen kann also bei sämtlichen Pyrolysetemperaturen vernachlässigt werden. Für die Anregung und Ionisation der Gasmoleküle bzw. der atomaren Bausteine im Tropfen sind die emittierten Elektronen jedoch von entscheidender Bedeutung.

5.2.3.4 Konsequenzen für das Tröpfchenmodell

Da die Strahlungsleistung \dot{Q}_1 mit der vierten Potenz der Oberflächentemperatur des Graphitstäbchens ansteigt, wird von einer gewissen Temperatur an, dem sog. Leidenfrostpunkt, die Verdampfungsrate so hoch werden, daß die emittierten Gasteilchen den Tropfen in der Schwebe halten können.

Wie die Experimente zeigen, tritt bei Temperaturen von etwa 2100°C an eine deutliche Verminderung der Pyrokohlenstoff-Schichtdicke in Stabmitte ein. Will man diesen Effekt durch das Leidenfrostphänomen deuten, so muß man bei den hier vorliegenden Versuchsbedingungen (Methanpyrolyse bei 100 Torr) diese Schwelltemperatur von $\sim 2100^\circ\text{C}$ als Leidenfrostpunkt ansehen.

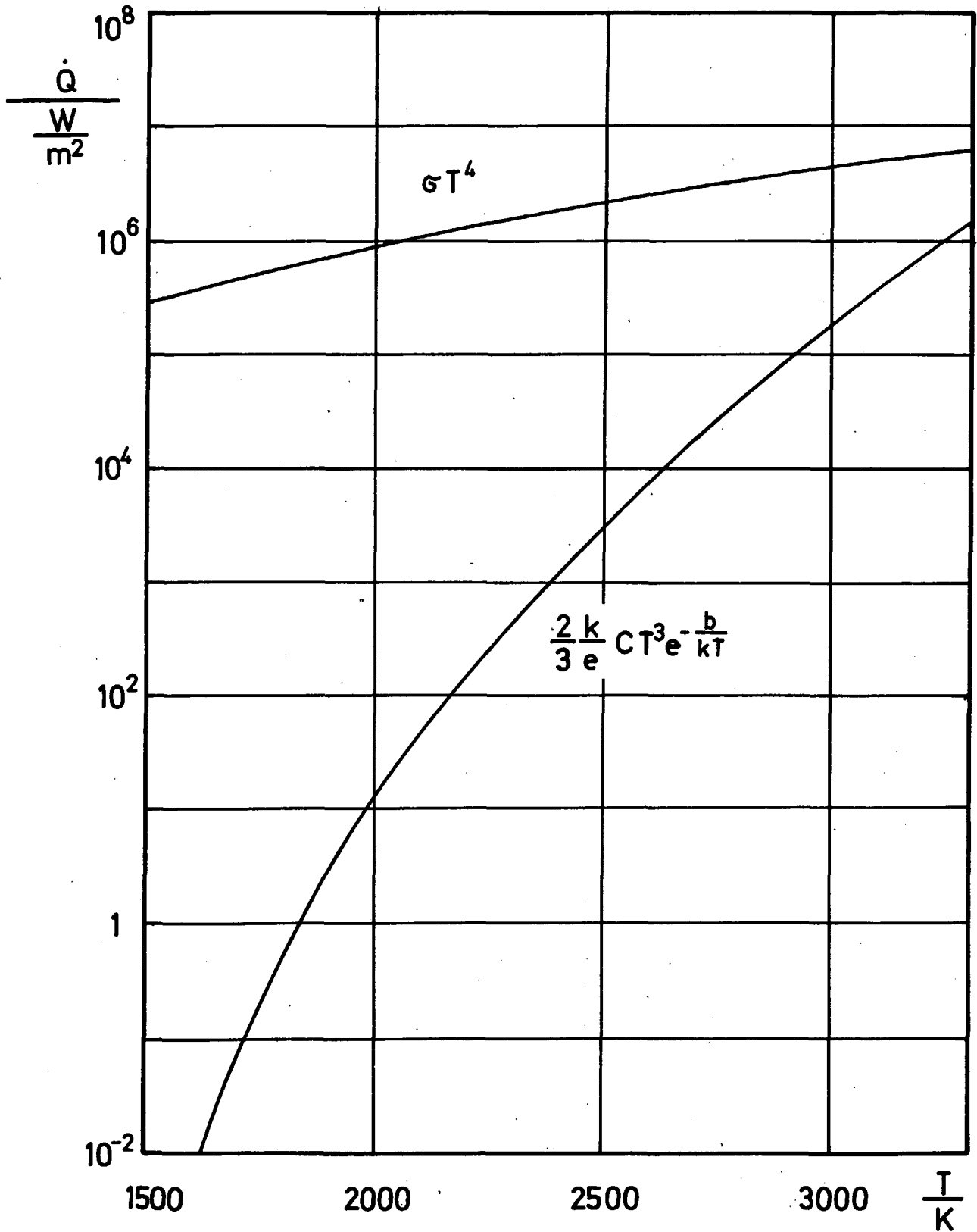


Abb. 12: Strahlungsleistung eines schwarzen Körpers und Leistung der aus einer Kohlenstoffoberfläche emittierten Elektronen unter günstigsten Bedingungen als Funktion der Oberflächentemperatur. ($C = 1,150 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Grd}^{-2}$; $b = 4,36 \text{ eV}$)

Aufgrund thermischer Bewegung laufen die Tröpfchen unter dem Einfluß von Gravitation und Energieaustauschkräften so lange an der Staboberfläche entlang, bis sie restlos verdampft sind oder aber in kältere Außenbereiche gelangen und sich dort verfestigen. In Abb. 13 ist die Abscheidungsrate \dot{V} als Funktion der Pyrolysetemperatur aufgetragen. Wie zu erwarten ist, beschreibt die Kurve eine Parabel höherer Ordnung, die jedoch bei 2300°C ein ausgeprägtes Minimum aufweist. Bei Temperaturen oberhalb 2100°C , dem Leidenfrostpunkt, verringert sich die

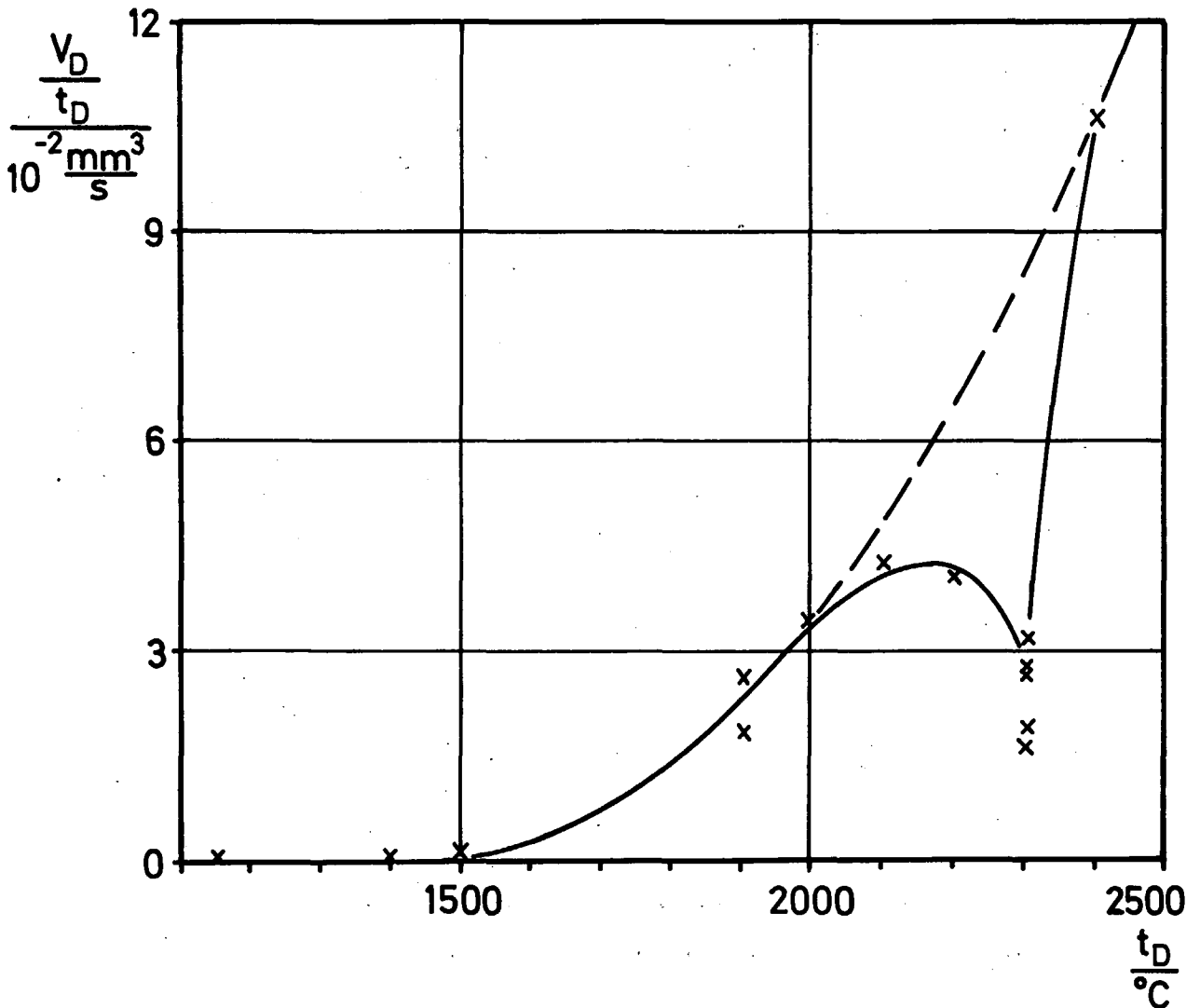


Abb. 13: Abscheidungsrate \dot{V} (Volumen des abgeschiedenen Pyrokohlenstoffs/Abscheidungszeit) als Funktion der Pyrolysetemperatur

Abscheidungsrate trotz Temperaturerhöhung ganz erheblich, da die Tröpfchen bei ihrem Weg entlang der Staboberfläche große Massenverluste durch Verdampfung erfahren.

Abb. 14a zeigt den qualitativen Verlauf der Temperaturverteilung über die Stablänge. Eine Beschichtung kann nur dort stattfinden, wo die Stabtemperatur niedriger ist, als die Schwelltemperatur des Leidenfrostphänomens T_L (Abb. 14b).

Die abgeschiedene Pyrokohlenstoffschicht bewirkt eine Verringerung des elektrischen Widerstands in den Abscheidungs-zonen. Nimmt man an, daß die Schicht einen $10 \times$ größeren Widerstandswert besitzt als der darunterliegende Graphitstab, so wird in diesen Bereichen die Energieabstrahlung infolge der Verringerung des Gesamtwiderstandes auf $\frac{10}{11}$ des ursprünglichen Wertes reduziert. Der Wert dürfte in Wirklichkeit wesentlich geringer sein, da eine Pyrokohlenstoffschicht von $10 \mu\text{m}$ Stärke den Querschnitt des Stabes um $\frac{1}{25}$ vergrößert, Pyrokohlenstoff aber im Gegensatz zum Graphit eine wesentlich bessere spezifische Leitfähigkeit besitzt, da seine Schichtebenen weitgehend parallel zur Staboberfläche liegen und so die Elektronenbewegung in dieser Richtung begünstigen. Als Folge wird das Maximum der Temperaturverteilung im Stab zur Mitte hin eingeengt (Abb. 14d). Die inneren Flanken der Pyrokohlenstoffschicht erhalten dadurch eine unter T_L liegende Temperatur, die es den aus der Stabmitte "dahingleitenden" Tröpfchen erlaubt, sich anzulagern. Auf diese Weise entsteht eine asymmetrische Form der Abscheidungen mit relativ steilen Flanken an der Innenseite (Abb. 14e). Bei fortschreitender Beschichtung wird sich das Maximum der Temperaturverteilung weiter verengen, bis der gesamte Zwischenraum beschichtet ist. Gleichzeitig bildet sich eine nach unten "durchhängende" Pyrokohlenstoffschicht, bedingt durch die Gravitation, die auf die Teilchen während ihres mehrere Millimeter parallel zur Stabachse verlaufenden Weges wirkt. Dadurch wird das Schichtdickenmaximum an

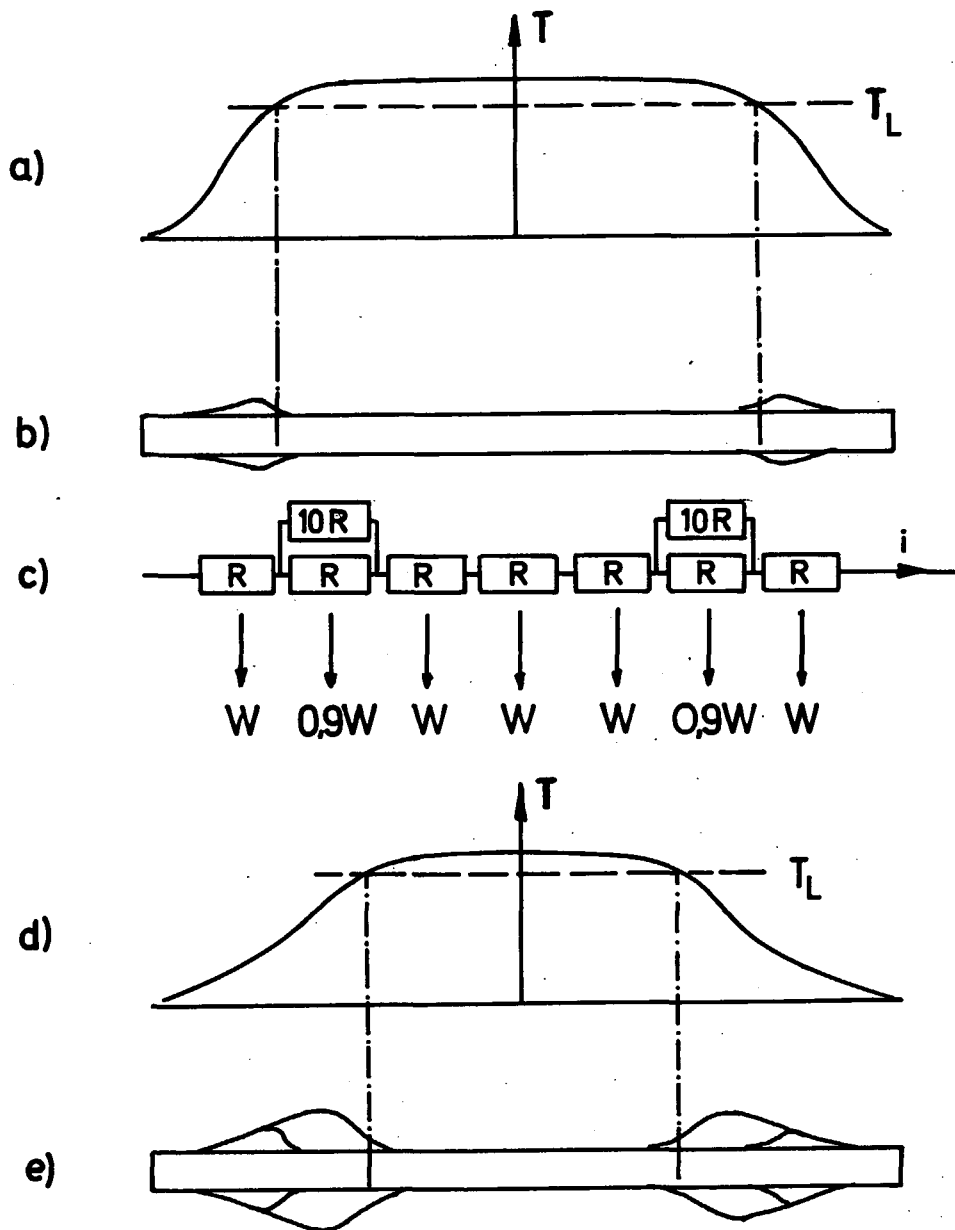


Abb. 14: Verschiebung des Beschichtungsmaximums in Stabmitte mit fortschreitender Beschichtung.
a) Temperaturprofil des unbeschichteten Graphitstäbchens (T_L =Leidenfrosttemp.)
b) Beginn der Abscheidung in Bereichen $T < T_L$
c) Einfluß der Widerstandsänderung auf die emittierte Leistung W
d) Temperaturprofil nach Einsetzen der Beschichtung
e) Mit der Verlagerung der Bereiche mit $T < T_L$ in Richtung Stabmitte verschiebt sich auch das Beschichtungsmaximum.

der Stabunterseite schneller in Richtung Stabmitte verschoben. Dies ist an dem in Abb. 8b dargestellten Längsschliff deutlich zu erkennen. Der Effekt wird wahrscheinlich noch dadurch verstärkt, daß die Unterseite durch die Anströmung durch das relativ kalte Pyrolysegas abgekühlt wird und so den Tröpfchen gestattet, sich hier schneller anzulagern.

Das Auftreten der höheren Anisotropiewerte an der Stabunterseite wird also in diesem Modell in erster Linie durch die veränderten Abscheidungsbedingungen aufgrund des Leidenfrostphänomens verursacht.

Das an der Stabunterseite in verstärktem Maße stattfindende Entlanggleiten der Tröpfchen fördert die Bildung anisotroper Pyrokohlenstoffschichten. Wäre die Anströmung der Unterseite des Graphitstäbchens mit dem kalten Pyrolysegas für die unterschiedlichen Anisotropiewerte verantwortlich, so müßten an der Staboberseite die höchsten Werte zu finden sein, denn gerade hier besitzt das Gas seine niedrigste Kohlenstoffkonzentration, wodurch wegen der niedrigeren Aufwachsrate eine anisotrope Schicht entsteht. Gegen diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß OPTAF-Messungen an Querschliffen der Stabmitten diesen Effekt ebenfalls nicht zeigen.

5.3 Struktur der Pyrokohlenstoffschicht

5.3.1 OPTAF-Messungen

Die OPTAF-Messungen aller Proben liefern folgende qualitativ gleiche Meßergebnisse. Abb. 15 zeigt am Beispiel der Probe PK10 schematisch den Verlauf der OPTAF-Werte im gesamten Längsschliff. (Wegen der Symmetrie ist nur ein Viertel des Längsschliffes dargestellt, wobei die Dicke der Pyrokohlenstoffschicht in 20-facher Ausdehnung eingezeichnet ist.) Die Meßwerte wurden mit

Meßfeldgrößen von $5\text{ }\mu\text{m}$ und $15\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Wie aus der Darstellung deutlich hervorgeht, nehmen die OPTAF-Werte von der Innenseite zur Außenseite stets zu. Diese Tendenz ist bei sämtlichen Proben zu beobachten, wobei die OPTAF-Gradienten je nach den verwendeten Abscheidungsparametern sehr unterschiedliche Werte annehmen können. (Eine direkte Abhängigkeit von Abscheidungstemperatur, -geschwindigkeit etc. scheint anhand der vorliegenden Meßergebnisse nicht abzuzeichnen.) Ein ähnlicher Zuwachs der optischen Anisotropiefaktoren ist entlang der Stäbchenachse von Stabmitte zum Stabende zu beobachten. Auch dieser Effekt zeigt sich bei sämtlichen Proben - eine Ausnahme bilden die bei $2200\text{--}2300^\circ\text{C}$ abgeschiedenen Pyrokohlenstoffschichten. Hier findet man im Bereich der maximalen Schichtdicke ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Minimum der OPTAF-Werte. Eine Erklärung für diese Abweichung ist in den in Kap. 5.2.3.4 diskutierten geänderten Abscheidungsbedingungen in diesem Temperaturbereich zu sehen.

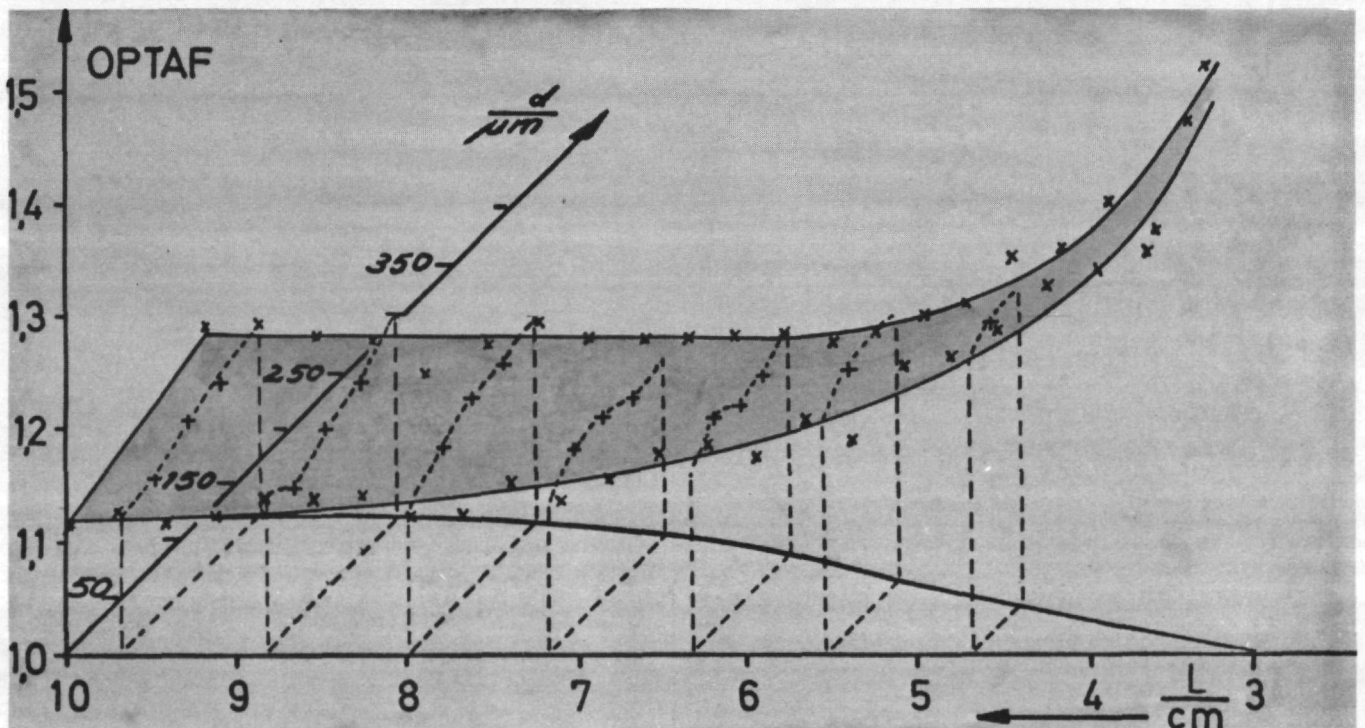


Abb. 15: Messung der optischen Anisotropiefaktoren am Längsschliff einer zigarrenförmigen Probe. PK10.

Die Zunahme des OPTAF in axialer Richtung dürfte in erster Linie durch die geringeren Wachstumsgeschwindigkeiten an den Stabenden verursacht werden. Dadurch können sich die Atome bzw. Atomgruppen beim Einbau in die Schicht besser orientieren. Da Temperaturverteilung und Abscheidungsrate entlang der Stabachse qualitativ einander sehr ähnlich sind, liegt die Vermutung nahe, daß beide in funktionalem Zusammenhang stehen, wie es die Pyroaggregathypothese fordert. Das Ansteigen der OPTAF-Werte in radialer Richtung kann nicht durch eine temperaturbedingte Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit erklärt werden, da zumindest in Stabmitte die Substratoberfläche auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

Eine mögliche Erklärung könnte in der geringfügigen Abnahme der Kohlenstoffatomkonzentration im Gasraum während der Beschichtung bei gleichzeitiger Zunahme der Staboberfläche durch das Anwachsen der Pyrokohlenstoff-Schichtdicke liegen. Durch die dadurch verringerte Wachstumsrate erhöht sich im allgemeinen der Ordnungsgrad. Die minimale Konzentrationsabnahme allein wird dabei nur eine untergeordnete Rolle spielen.

An den Schliffbildern (Abb. 16a-c) ist deutlich die innere Struktur der erhaltenen Schichten zu erkennen. Je nach Abscheidungstemperatur erhält man mehr oder weniger große Konen unterschiedlicher Struktur. Der Wachstumsmechanismus dürfte für alle diese Fälle der gleiche sein: An der Oberfläche der Abscheidungsunterlage oder in der abgeschiedenen Schicht befindliche Zentren (kugelförmige Kondensationskeime oder sehr kleine Kohlenstoff-Whisker (Kap. 5.7.1) dienen als Ausgangspunkte für das Konenwachstum. Dabei wird der Pyrokohlenstoff in Form halbkugelförmiger Schalen auf diesen Zentren abgeschieden, wobei mit zunehmendem Radius die Krümmung der Oberfläche sich ständig verringert. An der Berührungslinie zweier Wachstumsfronten kommt es zur Ausbildung von "Korngrenzen", deren Gesamtheit eine deutliche Konenstruktur aufweist¹⁰⁾.

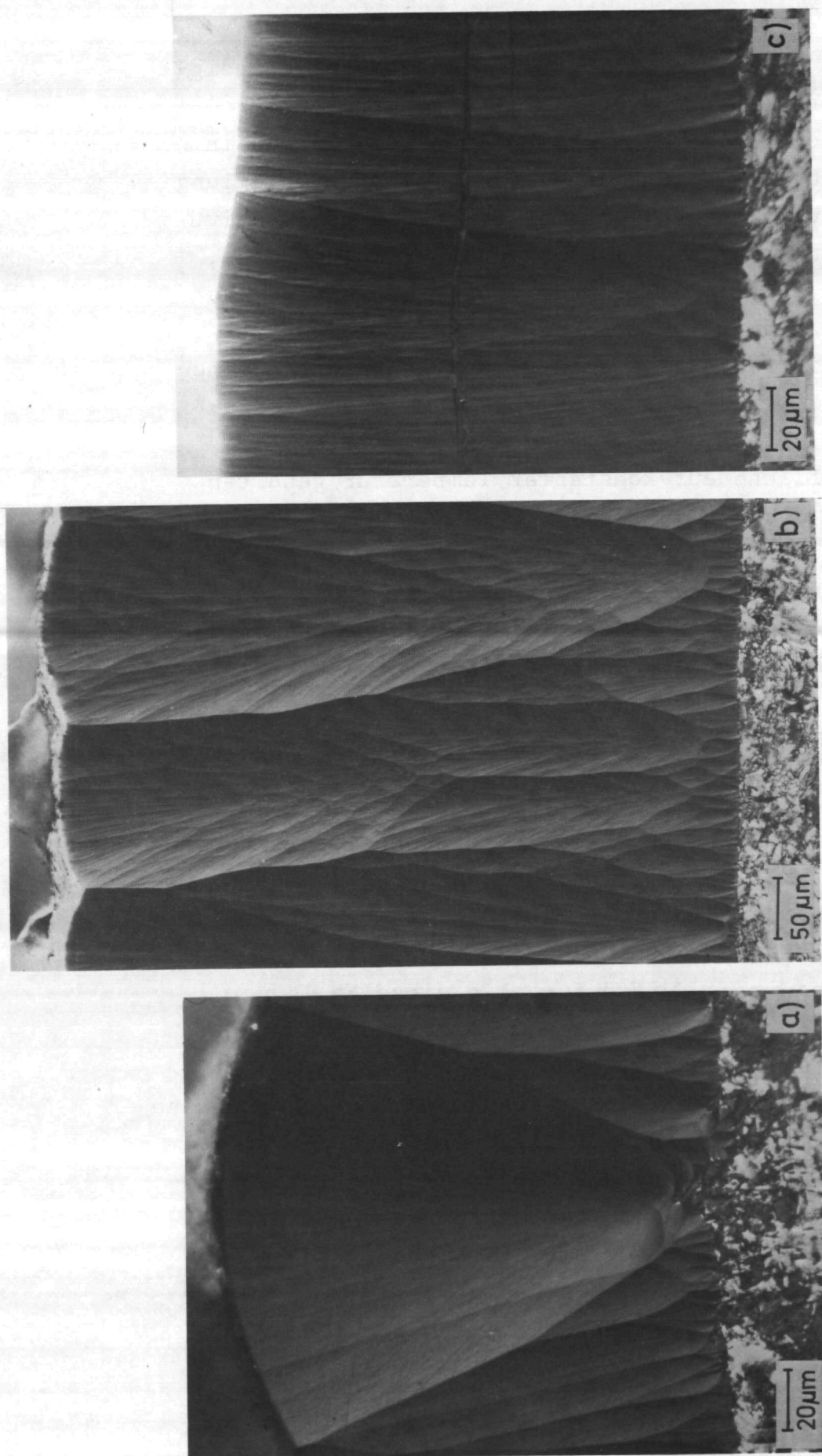


Abb. 16: Keramographische Schlibbilder von Längsschliffen durch die Pyrokohlenstoffschicht bei unterschiedlichen Abscheidungstemperaturen T_D

- | | | |
|----|-------|------------------------------|
| a) | PK 2 | $T_D = 1500^{\circ}\text{C}$ |
| b) | PK 14 | $T_D = 1900^{\circ}\text{C}$ |
| c) | PK 7 | $T_D = 2300^{\circ}\text{C}$ |

David, Sublet, Auriol und Rappeneau^{51,52)} erhielten mittels eines sog. Zufallsgenerator eine willkürliche Verteilung von Wachstumszentren auf einer Abscheidungsfläche und konstruierten daraus unter Annahme eines kugelschalenförmigen Wachstums die in Abb. 17 dargestellte Textur.

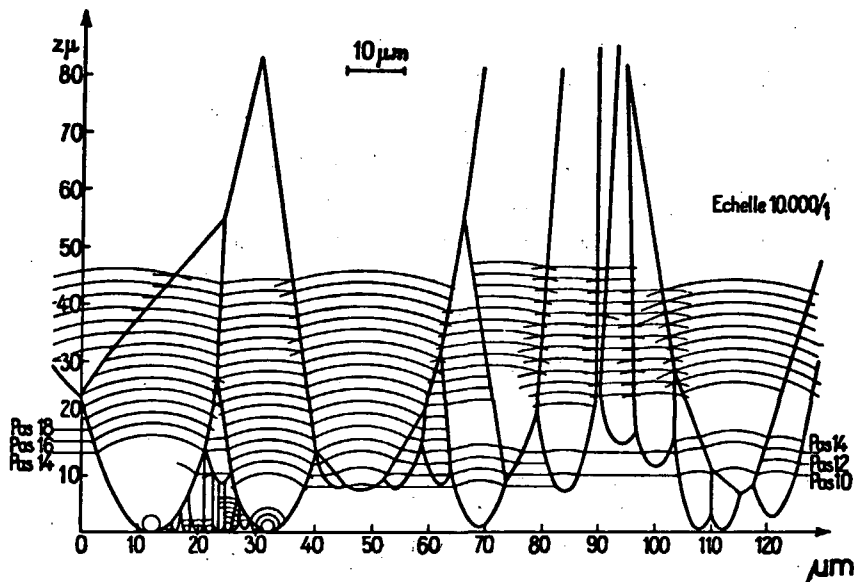


Abb. 17: Konstruktion einer Textur unter Annahme eines kugelschalenförmigen Wachstums auf statistisch verteilten Wachstumszentren (51).

Die so erhaltenen Konen zeigen ein den tatsächlich beobachteten Strukturen äußerst ähnliches Bild. Die als Halbkreise eingezeichneten Wachstumsfronten stellen gleichzeitig die bevorzugte Lage der Schichtebenen dar. Dies wurde durch mehrere Meßreihen am Polarisationsmikroskop bestätigt. (Bei Drehung der Probe im polarisierten Licht konnte die maximale Intensität des reflektierten Lichtes bestimmt werden.) Die Graphitstäbchen werden demnach, bei ihrer Beschichtung schalen-

förmig von mehr oder weniger gut ausgeprägten Schichtebenen hexagonaler Struktur eingehüllt. Abb. 32a zeigt im Längsschliff einige Spannungsrisse, die dem Verlauf der Schichtebenen folgen. Die C-Atome einer Ebene sind durch homöopolare Bindung fest aneinander gebunden. Diese so gebildeten Schichten werden durch die zwischen ihnen liegende Elektronenwolke nur leicht zusammengehalten. Durch den turbostratischen Charakter des Pyrokohlenstoffs wird diese Bindung weiter verringert. Aus diesem Grunde werden sich zum Spannungsausgleich, wie er z.B. beim Abkühlen der Probe auftreten kann, zunächst nur die Schichten voneinander trennen, in sich aber geschlossen bleiben.

Schließlich soll noch ein weiterer Grund für das Ansteigen der OPTAF-Werte in radialer Richtung genannt werden: Das gerade diskutierte Pyrokohlenstoffwachstum innerhalb der Konen in Form von kugelschalenförmigen Wachstumsfronten bedingt, daß die Schichtebenen am Konusende praktisch senkrecht zur Anschliffebene stehen, am Konusfuß dagegen bei einem nicht durch die Konusachse verlaufenden Schliff um den weiter unten im Kap. 5.3.3 genannten Winkel δ geneigt sind. Dieser Effekt ist umso größer, je weiter die Anschliffebene außerhalb der Konusachse liegt und je größer die Konen sind.

5.3.2 Bruchflächen

Besonders deutlich tritt der Verlauf der Schichtebenen hervor, wenn die Pyrokohlenstoffschicht senkrecht zu ihrer Oberfläche gebrochen wird (Abb. 18). Die in der Bruchfläche beobachteten Stufen von wenigen μ m Höhe geben ähnlich den Spannungsrisse die Lage der Schichtebenen an. Auch lassen sich beim Brechen der Pyrokohlenstoffabscheidung wegen der lockeren Bindung der

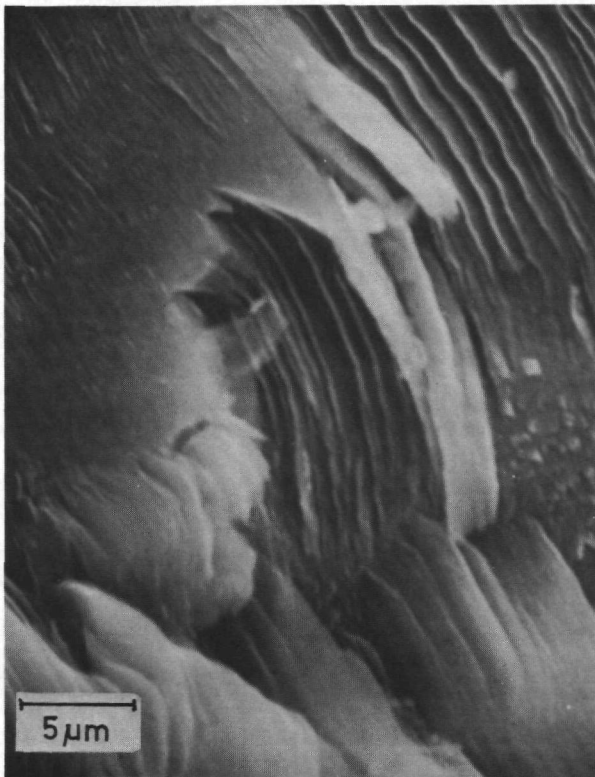


Abb. 18: SEM-Aufnahme einer senkrecht zur Stabachse verlaufenden Bruchfläche. PK 8.

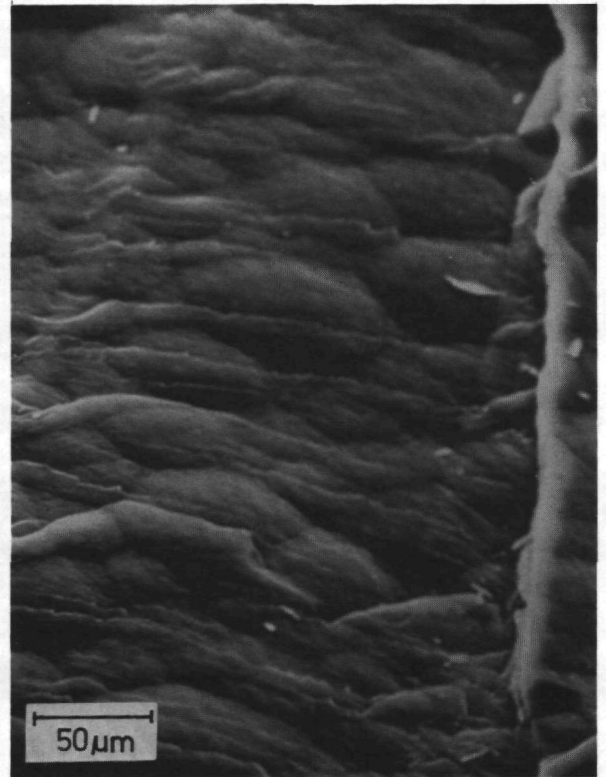


Abb. 19: SEM-Aufnahme einer inneren Oberfläche, die nach dem Abbrechen der äußeren Pyrokohlenstoffschichten sichtbar wird. PK 11.

Ebenen aneinander ganze Teile schalenförmig entfernen, so daß die Struktur innerer Schichten sichtbar wird (Abb. 19).

5.3.3 Plasmaoxydation

Ein Teil der Proben wurde nach dem in Kap. 4.5 beschriebenen Verfahren im Plasmastrom oxydiert und anschließend im Schräglicht betrachtet (Abb. 20).

Abb. 20 zeigt das für die kaltoxydierten Schiffe statisch abgeschiedener Proben typische Aussehen. Die heller erscheinenden Konusfüße scheinen erhaben zu sein, was sich durch Variation des Schärfebereichs im optischen Mikroskop bestätigen läßt. Jedoch ist

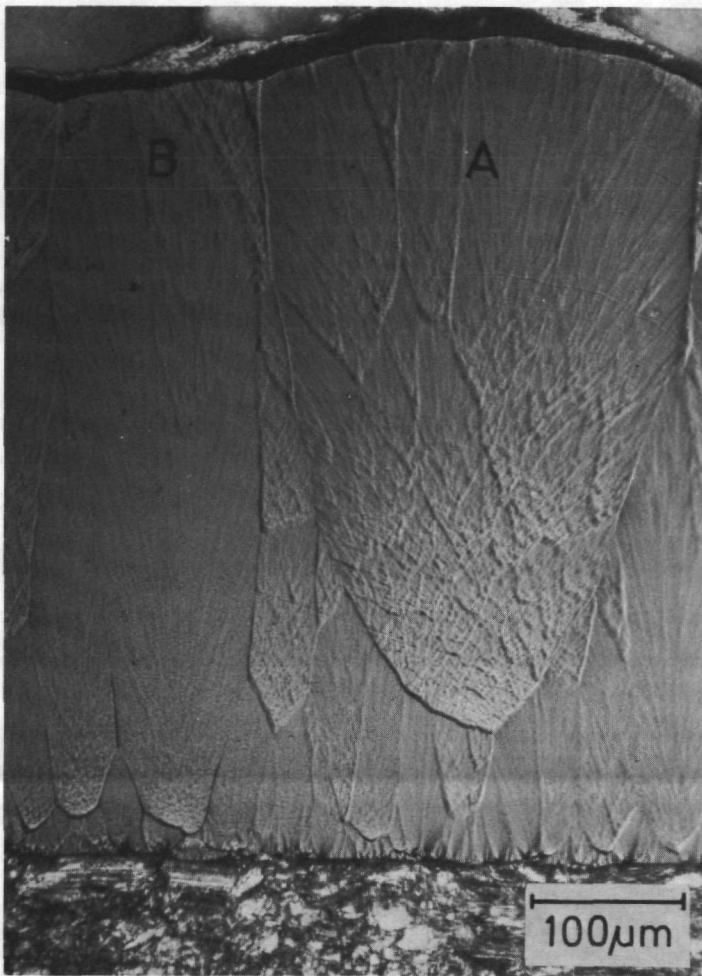


Abb. 20: Schräglichtaufnahme einer plasmaoxydierten Probe. PK 14. A seitlich; B zentral angeschliffener Konus

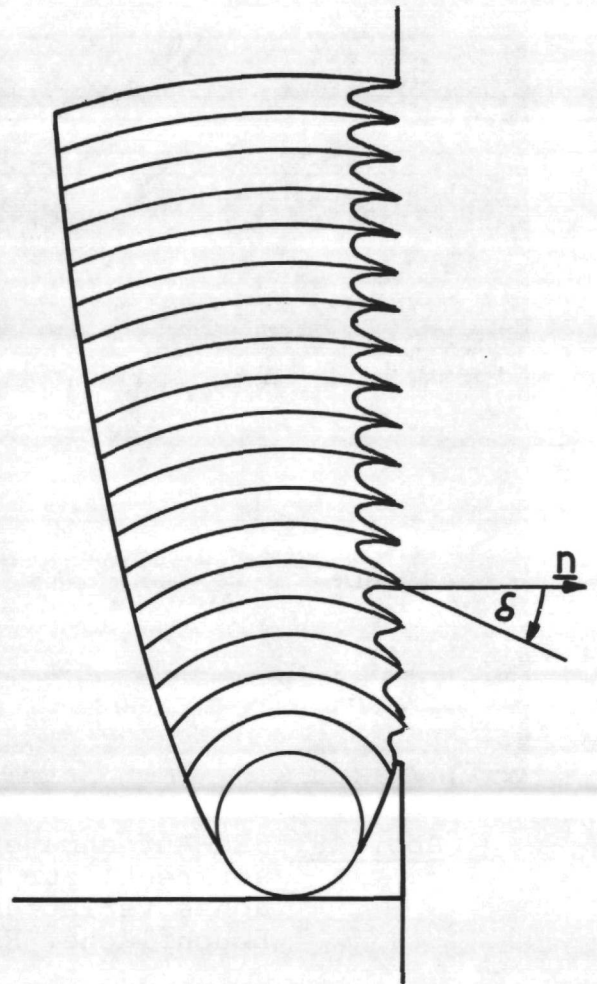


Abb. 21: Wirkung der Plasmaoxydation bei nicht zentral angeschliffenen Konen.

die Stufenhöhe geringer als $1\mu\text{m}$. Dieses Phänomen ist eine Folge der unterschiedlichen Oxydierbarkeit der Netzebenen, je nach ihrer Ausrichtung zum Plasmaström. Beim Anschleifen einer aus Konen bestehenden Schicht werden diese meist nicht im Zentrum, sondern im Außenbereich ungeschliffen. Daher berühren im Bereich des vermeintlichen Konusfußes die Schichtebenen die Schlifffläche unter einem Winkel δ zur Schliffflächennormalen (Abb. 21). Da sich aus der Mitte einer geschlossenen Netzebene aufgrund der drei relativ festen Bindungen die C-Atome nur sehr

schlecht herauslösen lassen, ist die Plasmaoxydation am Ende der Schichten und besonders an den amorphen Anteilen im Pyrokohlenstoff wirksam. Mit wachsendem Winkel δ wird die zu ätzende Schicht von dem oxydierenden Plasma immer weniger angegriffen. Die nicht in ihrer Achse angeschliffenen Konen werden deshalb in der Nähe ihres Fußes weniger stark abgetragen (Abb. 20, Typ A), wohingegen ein symmetrisch angeschnittener Konus überall gleich stark geätzt wird (Abb. 20, Typ B).

Die unterschiedliche Oxydierbarkeit je nach Lage der Schichtebenen relativ zu den zu oxydierenden Flächen zeigt sich sehr deutlich in Abb. 22. Das linke obere Bild zeigt den unbehandelten keramographischen Schliff, daneben den gleichen Ausschnitt nach der Plasmaoxydation. Die Breite der beiden Spannungsrisse, die die Pyrokohlenstoffschicht parallel zu ihren Schichtebenen durchziehen, hat sich während der Oxydation nicht merklich vergrößert. Der im unbehandelten Schliff kaum erkennbare Riss senkrecht zur Substratoberfläche hingegen verbreitert sich bei der Plasmaoxydation auf $5\mu\text{m}$, weil hier die Schichtebenen ebenso wie in der Schlifffläche vom Rand her oxydiert werden können.

Diese bei 2100°C abgeschiedene Pyrokohlenstoffschicht zeigt beim Anschleifen im Bereich der Konusfüße eine sich abwechselnde Schichtung heller und dunkler Pyrolyseprodukte (Abb. 22a). Ebenso wie die Spannungsrisse gibt ihr Verlauf die Lage der Schichtebenen bzw. der Wachstumsfronten wieder. Bei der anschließenden Plasmaoxydation zeigen die helleren Zwischenschichten einen äußerst geringen Angriff, so daß sie in Form erhabener Linien zurückbleiben (Abb. 22b,c). Die Tiefe der abgetragenen dunkleren Bereiche beträgt etwa $3\mu\text{m}$ und entspricht demnach recht genau der Abtragungsrate in den senkrecht verlaufenden Spannungsrisen.

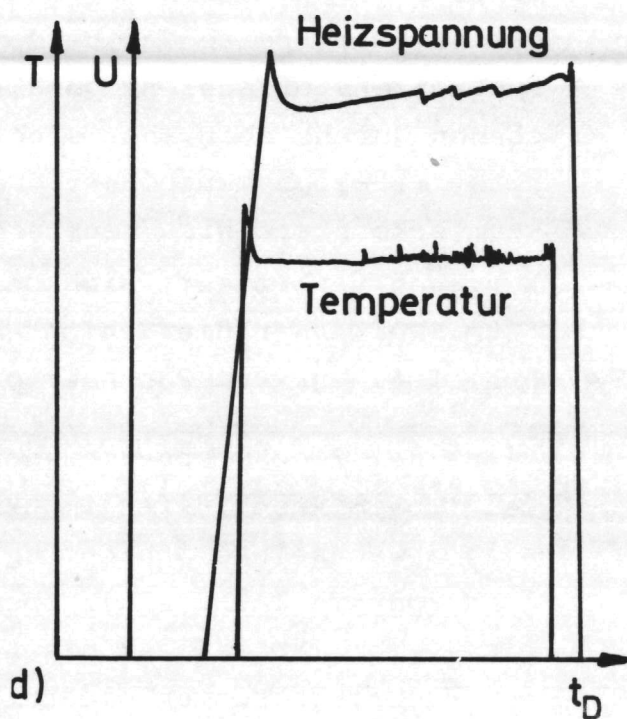
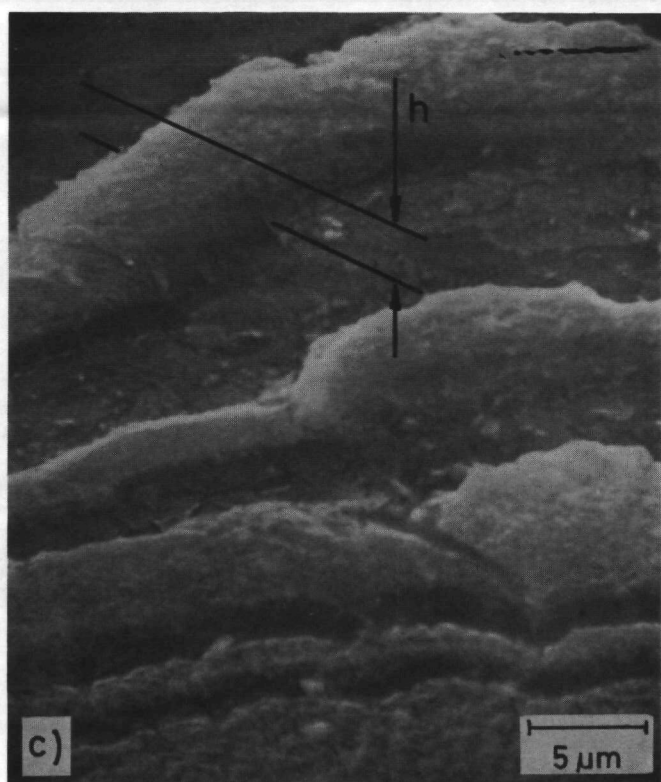
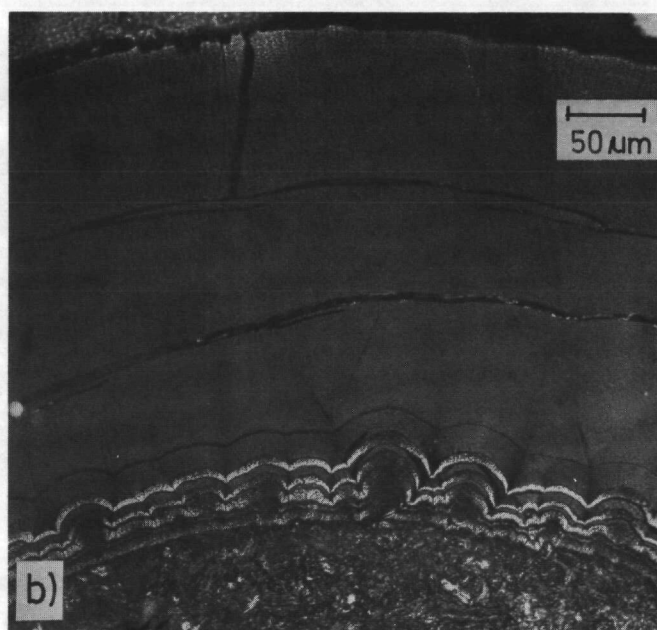
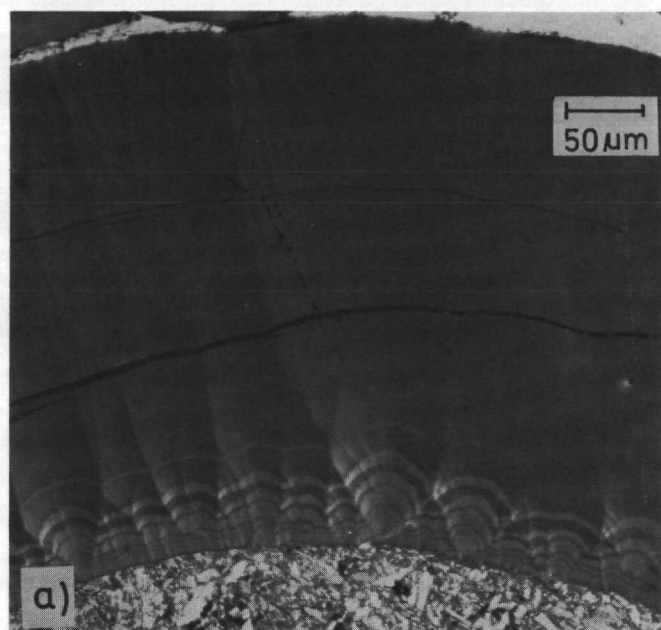


Abb. 22: Einlagerung heller Zwischenschichten im Bereich der Konusfüße. PK 12.

- a) unbehandelter Schliff
- b) Schräglichtaufnahme der plasmaoxydierten Probe
- c) SEM-Aufnahme der plasmaoxydierten Probe, Stufenhöhe $h \approx 3 \mu\text{m}$
- d) Verlauf von Oberflächentemperatur und Heizspannung während der Beschichtung

Die Höhe Widerstandsfähigkeit der helleren Zonen gegenüber der Plasmaoxydation kann nur durch andere chemische Zusammensetzung oder durch eine höhere kristalline Ordnung erklärt werden. In beiden Fällen muß eine Änderung der Abscheidungsbedingungen als Ursache angesehen werden. Dies wird durch den in Abb. 22d dargestellten Temperatur- und Spannungsverlauf während der Beschichtung bekräftigt.

Die Oberflächentemperatur zeigt drei deutliche Peaks, die über die automatische Temperaturregelung eine Senkung der Heizspannung verursachen. Ähnlich der in 5.1.1 beschriebenen Temperaturerhöhung muß es auch hier bei jedem Temperatursprung zu einer erneut einsetzenden Beschichtung kommen. Dieser Effekt läßt sich mit Hilfe der Pyroaggregathypothese durch ein Pulsieren der Langmuirzone erklären (Kap. 2.3). Die Tatsache, daß diese helleren Zwischenschichten nicht bei Pyrolysetemperaturen unterhalb 2100°C auftreten, bei der vorliegenden Probe auch nur in Stabmitte, also im Bereich des Temperaturmaximums, legt die Annahme nahe, daß es eine untere Grenztemperatur für dieses Phänomen gibt. Diese scheint außerdem, zumindest bei den gegebenen Versuchsparametern mit der Leidenfrosttemperatur übereinzustimmen (Kap. 5.2.3.3).

5.4 Korngrenzwinkel in der Pyrokohlenstoff-Oberfläche

Abb. 23a zeigt die typische Struktur einer statisch abgeschiedenen Pyrokohlenstoff-Oberfläche, wie sie, abgesehen von geringfügigen Unterschieden, bei sämtlichen Proben vorgefunden wurde. Die halbkugelförmigen Gebilde sind die Wachstumsfronten der in Kap. 5.3.1 beschriebenen Konen. Eine vollkommen gleichartige Struktur findet man, wenn man vorsichtig einige der äußeren Schalen des Pyrokohlenstoffs abbricht und auf eine innere Oberfläche sieht (Abb. 19). Um die Oberflächenstruktur genau analysieren zu können, wurden bei mehreren Proben die Berührungswinkel der "Korngrenzen" ausgemessen und ihre Verteilung aufgetragen (Abb. 23b).

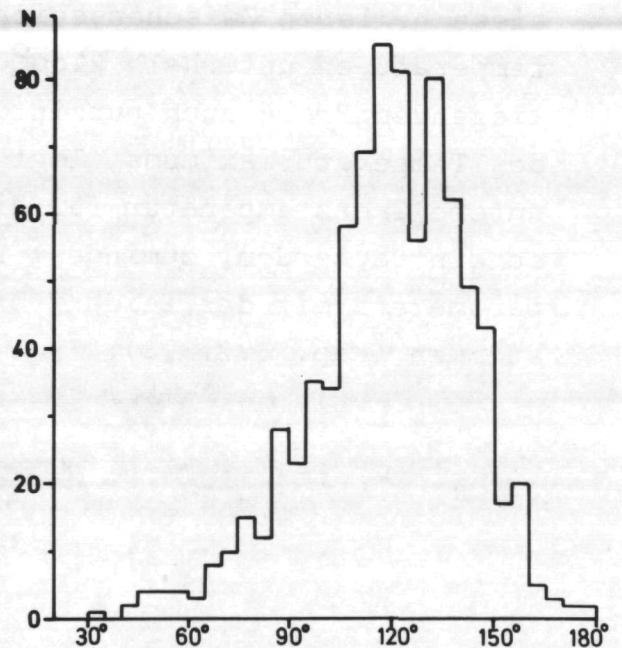
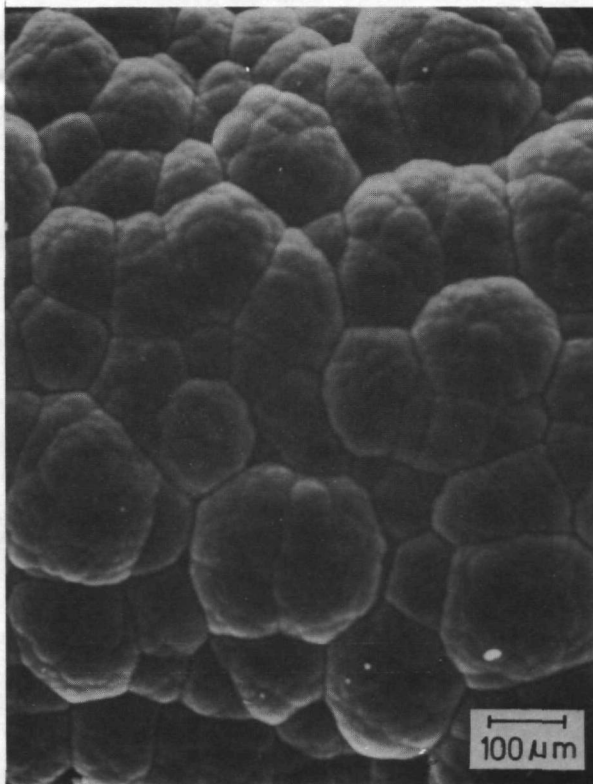


Abb. 23a: SEM-Aufnahme einer Pyrokohlenstoff-Oberfläche. PK 1.

Abb. 23b: Verteilung der Grenzwinkel der an der Oberfläche des Pyrokohlenstoffs aneinanderstoßenden Konen.

Nach dem gleichen Verfahren wurde die Oberfläche einer Styroporplatte mit nahezu konstanter Korngröße charakterisiert (Abb. 24a und b).

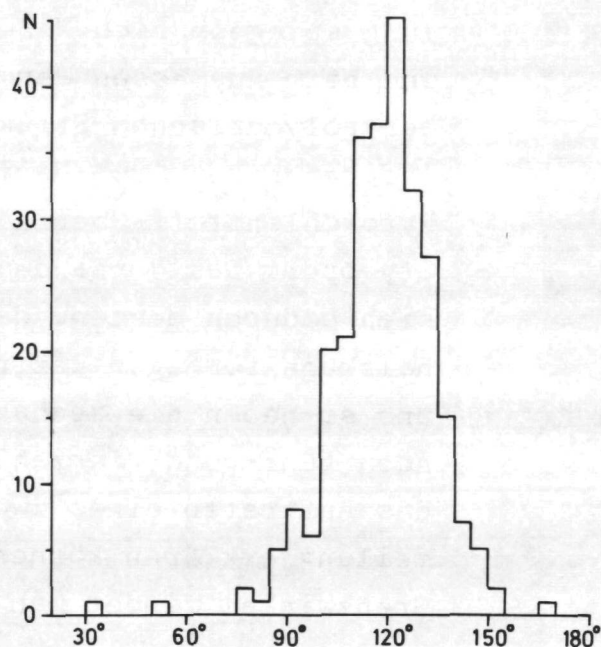
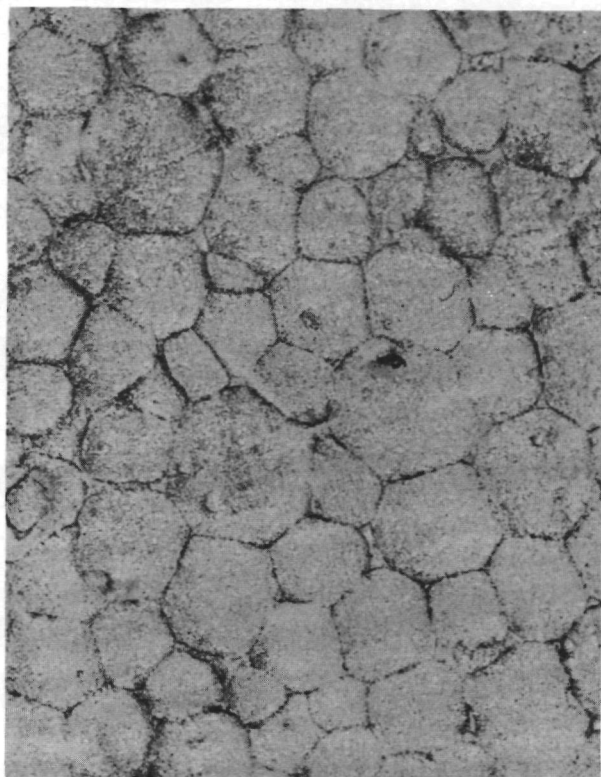


Abb. 24a: Oberfläche einer Styroporplatte

Abb. 24b: Verteilung der Winkel zwischen aneinanderstoßenden Korngrenzen an der Oberfläche der Styroporplatte.

5.4.1 Ergebnisse

Die Winkelverteilung der Pyrokohlenstoff-Probe zeigt zwei deutliche Maxima: eines bei 120° und ein etwa kleineres bei 135° . Im Gegensatz dazu weist die Verteilung der Styroporfläche nur ein einziges Maximum bei 120° auf. Außerdem ist die gesamte Verteilung wesentlich schärfer. Die Halbwertsbreite beträgt hier 30° , beim Pyrokohlenstoff 50° .

5.4.2 Deutung

Nimmt man beim Styropor eine exakt polyedrische Struktur an, so müssen sich im Idealfall beim Zusammentreffen dreier Korngrenzen jeweils zwei von diesen unter einem Winkel von 120° berühren. In der beobachteten Verteilung spiegeln sich Meßungenauigkeiten beim Einzeichnen und beim Ausmessen der Korngrenzen und ein Abweichen von der polyedrischen Struktur wider. Die Ursache für das Auftreten des 120° -Maximums in der Winkelverteilung der Pyrokohlenstoff-Oberfläche ist die gleiche wie bei Styropor. Das Vorhandensein des Maximums bei 135° läßt sich dadurch deuten, daß hier die Größen der einzelnen halbkugelförmigen Bezirke sich voneinander unterscheiden und so neben die sechszähligen polyedrischen Strukturen noch fünf- und vierzählige Strukturen hinzutreten, die das Auftreten eines zweiten Maximums in der Winkelverteilung erklären können. Ähnliche Verteilungen der Grenzwinkel findet man bei den polyedrischen Schäumen⁵³⁻⁵⁵⁾

5.4.2.1 Konsequenzen für den Einzelatom-Mechanismus

Nimmt man ein Kristallwachstum aus der Gasphase an, ohne eine Flüssigkeit als Zwischenzustand zuzulassen, so kann das Übereinstimmen von gemessener Winkelverteilung der "Korngrenzen" und der Grenzwinkelverteilung in polyedrischen Schäumen nur eine Zufallserscheinung sein.

5.4.2.2 Konsequenzen für das Tröpfchenmodell

Erklärt man die Pyrokohlenstoffabscheidung mit Hilfe des Tröpfchenmodells, so ist zu erwarten, daß die neu entstehende Oberfläche nach dem Auftreffen der energiereichen Tröpfchen zumindest eine geringe Zeit noch flüssig oder hochviskos bleibt, denn die parallel zur Abscheidungsunterlage verlaufenden Schichtebenen gestatten nur eine

sehr schlechte Wärmeabgabe an den Stab. Es ist also naheliegend, daß sich die derart entstehenden Konenober- teile ähnlich wie die Blasen in einem polyedrischen Schaum verhalten. Da die erhaltene Verteilung der Korn- grenzwinkel und die entsprechende Winkelverteilung für polyedrische Schäume qualitativ übereinstimmen, kann dies zumindest als ein Hinweis auf die Existenz einer Flüssigphase gewertet werden. Auch bei der Rekristalli- sation flüssiger Metalle treten ähnliche Oberflächen- strukturen auf.

5.5 Bevorzugte Abscheidung in Kerben

Einen besonders starken Einfluß auf die Beschichtung zeigen Kerben von einigen 100,um Länge in der Stab- oberfläche. Befanden sich diese Kerben in einem Bereich, in dem die Probe nur äußerst schwach beschichtet wurde, d.h. in den kälteren äußeren Bereichen, so zeigen die Flanken dieser Rillen bis tief in die Kerbe hinein eine sehr intensive Beschichtung mit Pyrokohlenstoff (Abb. 25). Die Auswirkung einer Kerbe auf die Beschichtung bietet keine Möglichkeit der Deutung durch den Einzelatom- Mechanismus. Aus der in Kap. 2.2.2 und 5.2.3.2 dis- kutierten Pyroaggregathypothese folgt, daß die Pyro- kohlenstoffabscheidung normalerweise an der heißesten Stelle der Abscheidungsunterlage beginnen sollte. Dies trifft jedoch für die Zonen, in denen sich die Kerben befinden, nicht zu. Entscheidend für die Entstehung der Pyroaggregate und die Ausbildung von Attraktionskräften ist nämlich nicht die Temperatur, sondern die Energie- und Elektronendichte. Aber gerade in den Kerben erreicht die Strahlungsdichte wegen der relativ großen Oberfläche infolge der Photonen und Elektronenemission einen Maxi- malwert. Beim Berühren der Kerbeninnenwand kristallisieren die Kohlenstofftröpfchen unter Bildung der bereits dis- kutierten Pyrokohlenstoff-Struktur. Die Annahme, daß eine veränderte Gaskonzentration bzw. ein unterschiedliches Strömungs- verhalten für diese Erscheinung mit verantwortlich sind, kann bisher nicht ausgeschlossen werden.

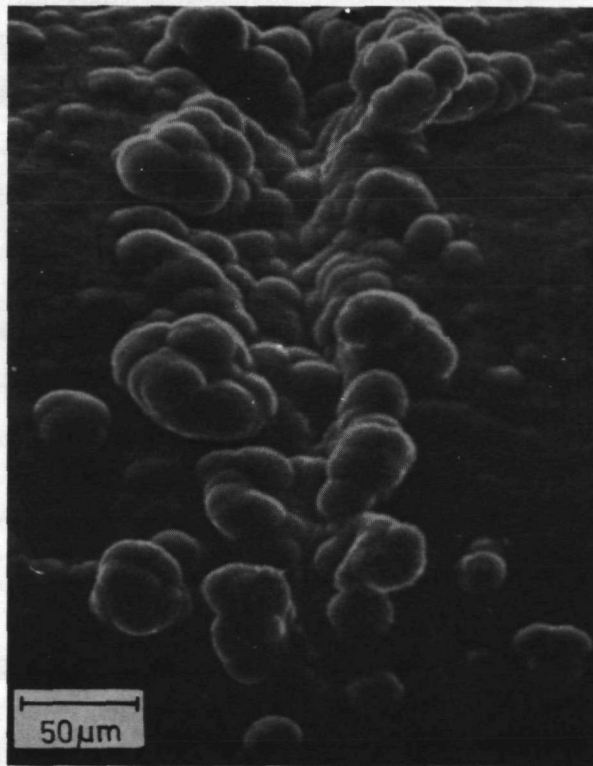


Abb. 25: SEM-Aufnahme der Beschichtung an einer Kerbe im Graphitstab. PK 5.

5.6 Whisker

Bei einer der insgesamt 27 beschichteten Graphitstäbchen wurden auf der Oberfläche die in Abb. 26 dargestellten Gebilde gefunden. Dabei handelt es sich um eine Schicht, die zunächst 1,6 h bei 1500°C und anschließend 4 min lang bei 2400°C abgeschieden wurde. Bei sämtlichen anderen Proben waren keine vergleichbaren Strukturen zu erkennen, obwohl ein Teil der Beschichtungen als Wiederholversuch mit identischen Parametern durchgeführt wurde. Dies legt die Vermutung nahe, daß neben den genau eingehaltenen noch weitere unbekannte Parameter, wie z.B. Verunreinigungen an der Staboberfläche, zum Wachstum derartiger Formen führen. Es ist naheliegend, die beobachteten kegel- und säulenförmigen Gebilde als Whisker zu deuten⁵⁶⁻⁵⁸⁾. Schliffe parallel zu ihrer

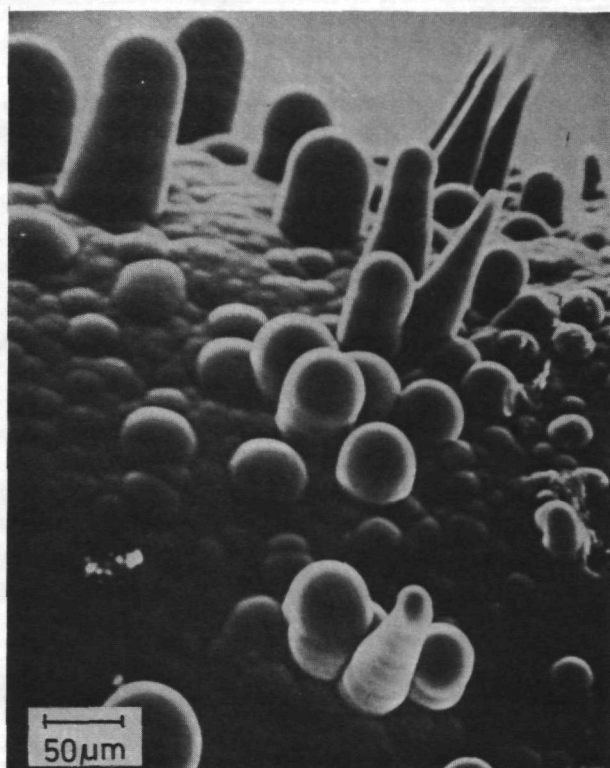
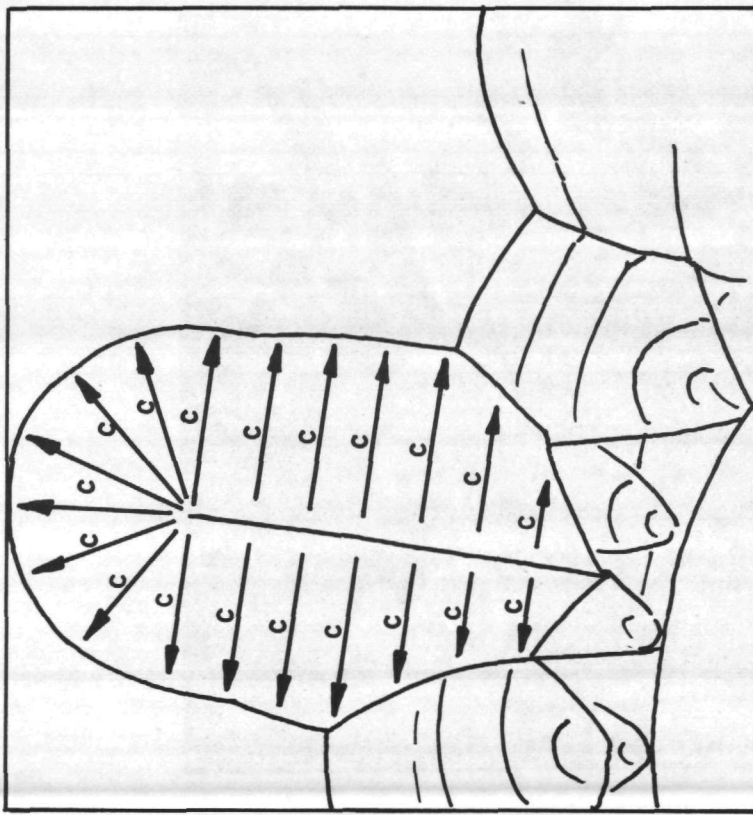


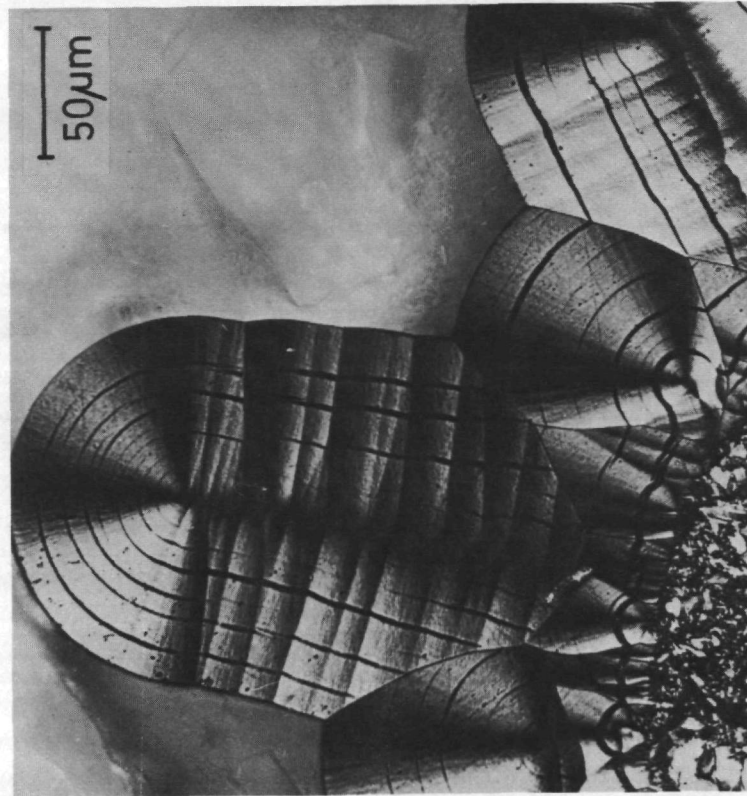
Abb. 26: SEM-Aufnahme von "Pseudo-Whiskern" in der Pyrokohlenstoffschicht. PK 1.

Längsachse (Abb. 27a) zeigen jedoch, daß es sich nicht um Graphit-Whisker im herkömmlichen Sinne handelt. Die c-Achsen (Abb. 27b) weisen von der fadenförmigen Seele nach außen, in der "Whiskerspitze" sind sie radial um den Endpunkt der Seele angeordnet. Die Kuppen dieser Pseudo-Whisker lassen kein weiteres Wachstum der Zylinderstruktur zu; so kann allenfalls ihre Seele ein echter Whisker sein, auf dem es anschließend zu einer Pyrokohlenstoffabscheidung gekommen ist^{56,59,60}).

Die Abb. 28 zeigt in 1000-facher Vergrößerung die Konusfüße einer bei 2000°C abgeschiedenen Pyrokohlenstoffschicht. Das Zentrum zweier Füße (Pfeile) wird dabei durch nadelförmige Whisker von 5,µm Länge gebildet⁵¹).



b)



a)

Abb. 27: Innere Struktur der "Pseudo-Whisker",
a) keramographisches Schliiffbild
b) Orientierung der C-Achsen.

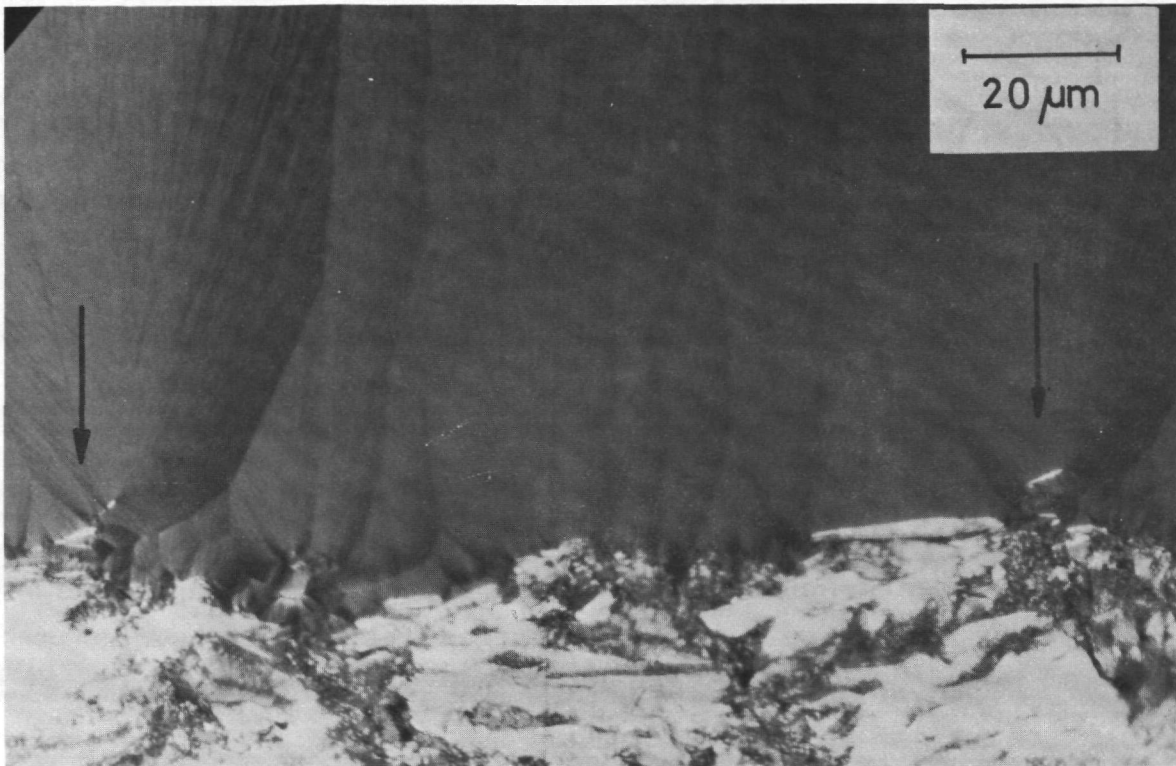


Abb. 28: Aufnahme von Whiskern in Konusfüßen (Pfeile) bei Beleuchtung mit polarisiertem Licht (Polarisationsvektor in Richtung der Whiskerachse). PK 11.

Die Anisotropie dieser "Fäden" ließ sich wegen ihrer geringen Größe mittels OPTAF nicht mehr quantitativ bestimmen. Sie muß jedoch sehr groß sein, da die Whisker beim Drehen der Probe im polarisierten Licht abwechselnd extrem hell bzw. extrem dunkel erscheinen.

Die echten Graphitwhisker zeigen die in Abb. 29 dargestellte Struktur. Die teppichrollenähnlich aufgewickelten Graphitschichten weisen eine Stärke von einigen 100 Å auf^{57,61,62}). Bedingt durch diese Schichtanordnung besitzen die Graphitfäden eine außerordentlich hohe Festigkeit. Für die weitere Beschichtung mit Pyrokohlenstoff

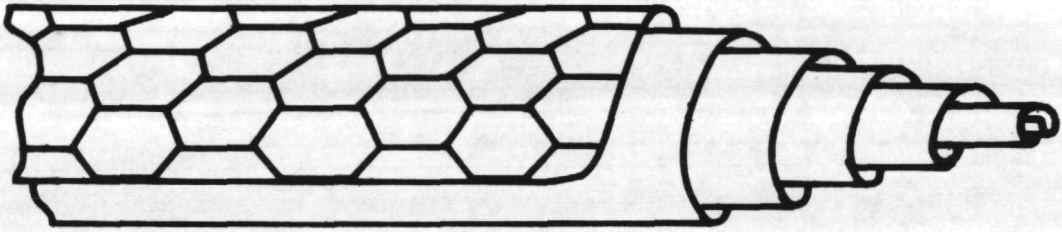


Abb. 29: Struktur eines Graphit-Whiskers

dient die Whiskeroberfläche mit den radial nach außen weisenden c-Achsen als ideale Wachstumsunterlage. Das Wachstum der teppichrollenartig aufgewickelten Graphitwhisker kann auf folgende Arten erklärt werden.

5.6.1 Deutung durch den Einzelatom-Mechanismus - Wachstum aus der Gasphase

Das Kristallwachstum aus der Gasphase (ohne flüssige Zwischenstufe) geschieht im allgemeinen an Versetzungslinien, insbesondere an Schraubenversetzungen. Die Stufe von meist nur ein oder zwei Atomlagen Höhe ermöglicht ein kontinuierliches Kristallwachstum. Gegenüber der Adsorption von Atomen an der ungestörten Kristalloberfläche ist das Wachstum an der Versetzung dadurch begünstigt, daß es bereits bei wesentlich niedrigeren Dampfdrücken einsetzt. Durch Scherbeanspruchung des Kristallgitters, verursacht durch die Schraubenversetzung, kommt es zu einer Gitterdrehung (Eshelby-twist)⁵⁷⁾.

Ein Fehlen dieser Gitterdrehung (so auch beim Graphitwhisker) kann folgende Ursachen haben:

5.6.3 Weitere Mechanismen für das Whiskerwachstum

Im Gegensatz zu den kubischen Kristallen besitzt der hexagonale Graphit stark anisotrope Eigenschaften. Bei dem in Abb. 29 dargestellten Whisker besitzen die äußeren Schichten eine wesentlich geringere Oberflächenenergie als die Whiskerspitze. Bei besonders stark anisotropen Kristallen dürfte diese Energiedifferenz allein ausreichen, um ein Whiskerwachstum zu ermöglichen⁵⁷⁾. Leider existieren noch keine detaillierten Theorien, wohl in erster Linie wegen der noch größtenteils unbekanntenen Werte für die Oberflächenenergien. Diese Vorstellung kann aber sicherlich das Whiskerwachstum in vielen organischen Kristallen mit stark gerichteten Strukturen erklären.

5.7 Kondensationskeime

Die Erfahrung zeigt, daß zur Kondensation einer Flüssigkeit aus der gesättigten Gasphase (wie etwa des Wasserdampfes in der Atmosphäre) die Gegenwart von Fremdkörpern, sogenannten Kondensationskernen oder eine hinreichende Übersättigung des Dampfes nötig ist.

Der in Abb. 32a dargestellte Schliff durch einen Konus in der Pyrokohlenstoffschicht zeigt eine Abweichung von der bisher beobachteten Konenstruktur. Der Konusfuß besteht aus einem nahezu kugelförmigen Kern, von dessen Oberfläche aus das Wachstum der Pyrokohlenstoffschicht radial nach außen ausgegangen zu sein scheint.

Statt von diesem kugelförmigen Kern kann das Wachstum auch von einem im Konusfuß liegenden Whisker ausgehen. Die Vermutung liegt nahe, daß stets einer dieser beiden Typen von "Kondensationskeimen" als Ausgangspunkt für das Konenwachstum anzusehen ist. Daß die meisten Konen ohne Kern gewachsen zu sein scheinen, läßt sich durch

Die Größen der Grenzflächenenergien fest-flüssig, flüssig-gas und fest-gas müssen bestimmte Werte haben, denn das Whiskerwachstum nach dem VLS-Mechanismus erfordert einen exakten Grenzwinkel Θ . Seine Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 31 schematisch dargestellt.

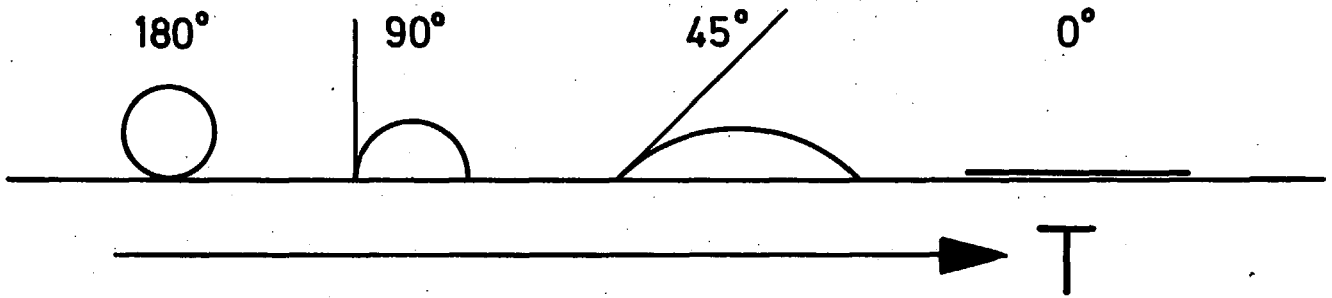


Abb. 31: Temperaturabhängigkeit der Benetzungswinkel eines auf einer ebenen Fläche aufsitzenden Tropfens

Die das Whiskerwachstum begünstigende Temperatur muß deshalb genau eingehalten werden, da es sonst zu starken Schwankungen im Tropfendurchmesser kommt.

Da die Stabilität eines Flüssigkeitstropfens von Durchmesser, Oberflächenspannung und Übersättigung abhängt, bildet der Durchmesser eines Tropfens von $0,1\mu\text{m}$ eine untere Schranke bei den für das VLS-Wachstum herrschenden Bedingungen.

Das Whiskerwachstum nach dem VLS-Mechanismus ist nicht notwendigerweise ein Beweis für das Tröpfchenmodell, sondern fordert nur die Existenz einer Flüssigphase.

Massenverlust durch Aufnahme von Kohlenstoff aus der Gasphase aus, so daß ein kontinuierliches Wachstum des Whiskers einsetzt, wobei der Flüssigkeitstropfen durch den entstehenden Whisker angehoben wird (Abb. 30). Dadurch, daß neben dem Kohlenstoff auch Verunreinigungen in den Tropfen diffundieren, aber nur reiner Kohlenstoff abgeschieden wird, wächst die Anreicherung des Tropfens mit den Fremdatomen ständig, was schließlich zur Beendigung des Whiskerwachstums führt.

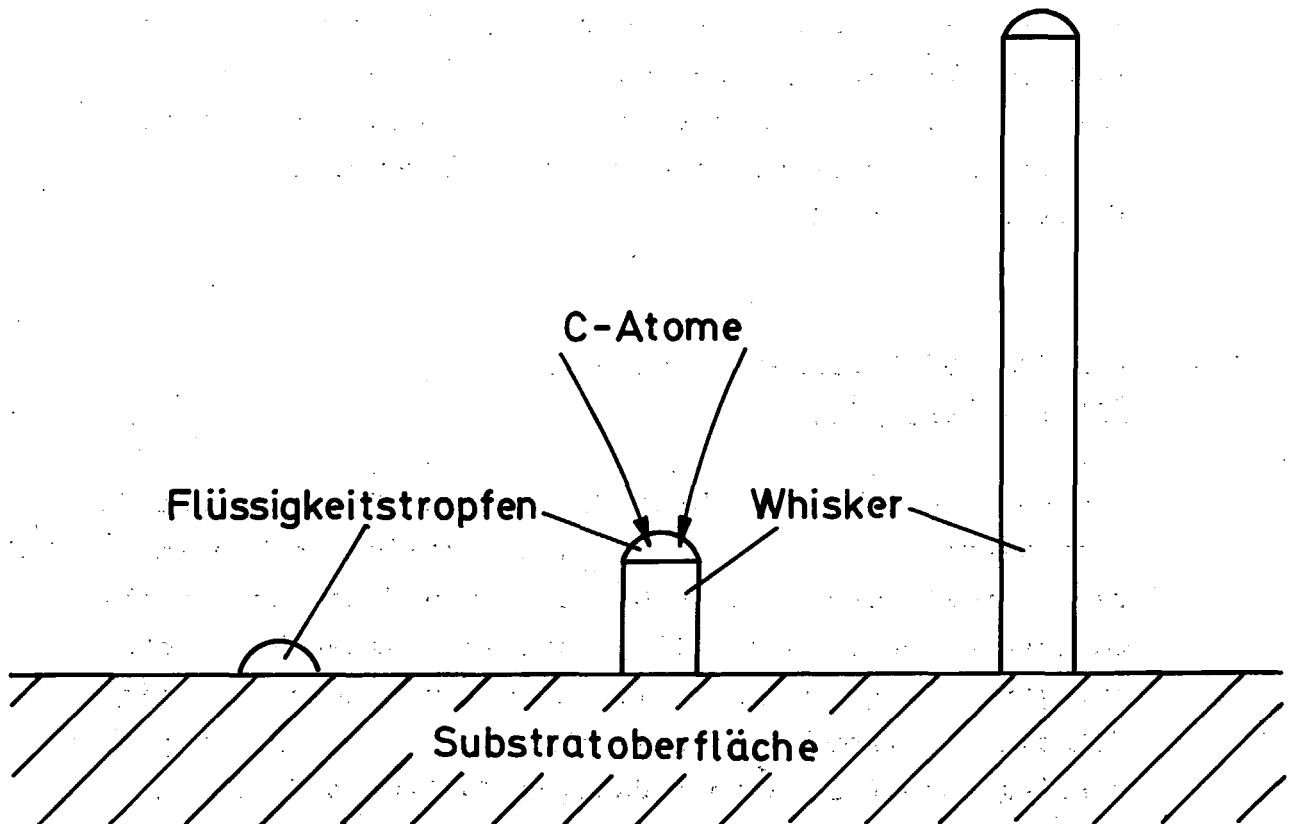


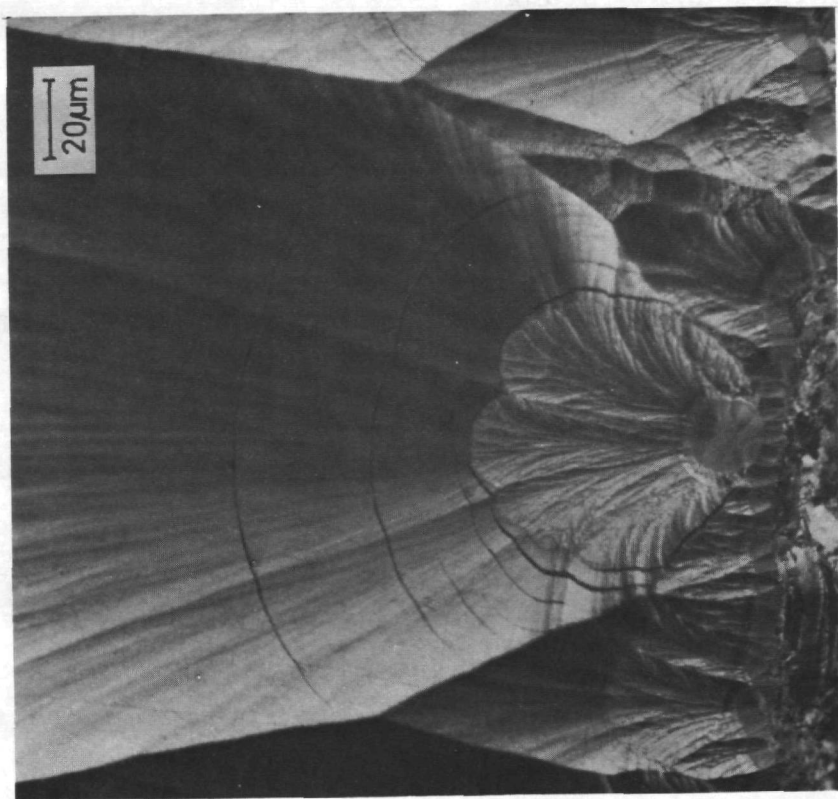
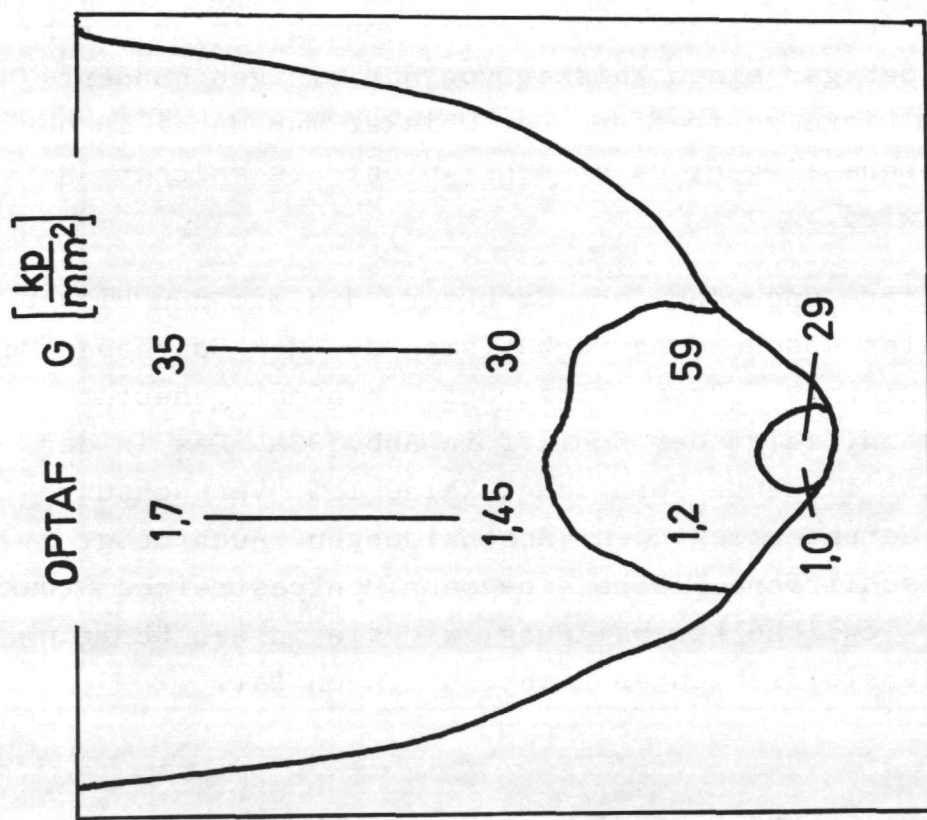
Abb. 30: Schematische Darstellung des Whiskerwachstums nach dem VLS-Mechanismus

- a) der Whisker enthält mehrere Schraubenversetzungen von ungleichem Vorzeichen, so daß sich der Effekt kompensiert;
- b) die Schraubenversetzung hat den Whisker während des Wachstums durch Diffusion oder durch thermische Verschiebungsprozesse verlassen;
- c) es liegt ein anderer Wachstumsmechanismus vor.

G.W. Sears⁶³⁾ schlägt für den Graphitwhisker ein Wachstum in zwei Schritten vor: zunächst ein Längenwachstum des Whiskerkerns, wobei die c-Achsen des abgeschiedenen Kohlenstoffs mit der Whiskerachse übereinstimmen. Die zweite Phase besteht in einem Wachstum von c-Schichten auf den säulenartigen a-Oberflächen des entstandenen Kerns, wobei sie gewöhnlich nicht in sich geschlossen sind. Die so entstehende Stufe würde also eine kontinuierliche Wachstumskante für das Dickenwachstum des Whiskers darstellen.

5.6.2 Deutung durch das Tröpfchenmodell - Der VLS-Mechanismus

Gegenüber dem Whisker-Wachstum aus der Gasphase hat der hier behandelte VLS (Vapor, liquid, solid)-Mechanismus^{57,64,65)} den Vorteil, daß bereits bei tieferen Temperaturen Whisker wachsen können. In dem 1964 vorgeschlagenen VLS-Mechanismus gingen Wagner und Ellis davon aus, daß ein winziger Flüssigkeitstropfen, für gewöhnlich eine Legierung - im vorliegenden Fall also flüssiger Kohlenstoff, verunreinigt durch Reste von Wasserstoff, höheren Kohlenwasserstoffen und sonstigen Fremdatomen - an der Abscheidungsfläche als "Keim" für das Whiskerwachstum dient. An der Grenzschicht zwischen Flüssigkeitstropfen und Abscheidungsunterlage kommt es durch Wärmeabgabe vom Tropfen an den Graphitstab zur Abscheidung von reinem Kohlenstoff. Der Flüssigkeitstropfen gleicht seinen



a)

b)

Abb. 32: Kugelförmiges Zentrum im Konusfuß. PK 1.

a) keramographisches Schlibfbild

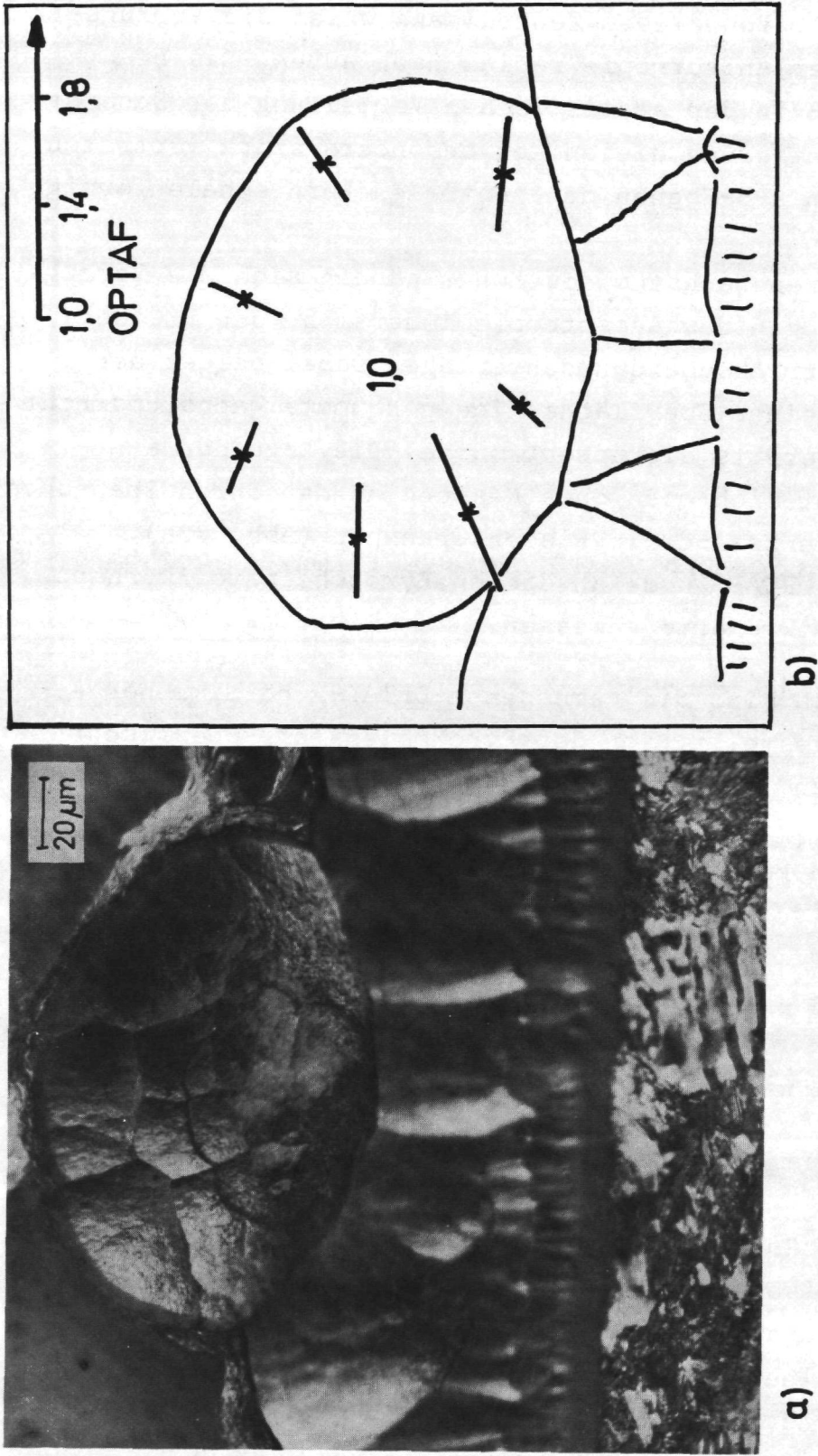
b) OPTAF- und G-Werte (Eindrückmethode nach Vickers)

die geringe Wahrscheinlichkeit erklären, im Schliff eines dieser kugelförmigen Zentren von ca. $10\ \mu\text{m}$ Durchmesser oder gar einen Whisker von nur einigen hundert Ångström Dicke zu treffen. Der Whisker muß dabei in der Schliffebene liegen, da er sonst nicht als solcher erkannt wird.

Eine weitere ungewöhnliche Struktur, die mit den bisher behandelten Abscheidungsmechanismen aus der Gasphase oder mittels kleiner Flüssigkeitströpfchen nicht gedeutet werden kann, zeigt der Schliff in Abb. 33a. Das in der Oberfläche liegende Korn zeigt keinerlei "Verwachsung" mit den darunterliegenden Abscheidungen. Auch zeigt die angeschliffene Fläche eine sehr kontrastreiche Struktur ohne jegliche Konenbildung, wie sie in den übrigen Pyrokohlenstoffschichten nicht zu finden ist.

5.7.1 Meßergebnisse und Deutung

Die hier beschriebenen Zentren der Konusfüße legen, sofern man von den Whiskerzentren absieht, die Vermutung nahe, daß es sich um Pyrokohlenstoff handelt, der sich bereits im Gasraum durch Abscheidung auf vorhandenen Kondensationskeimen, wie zum Beispiel Ruß, oder durch Verschmelzung mehrerer Pyroaggregate gebildet hat. Diese so entstandenen Gebilde sind dann im bereits festen oder hochviskosen Zustand an die Staboberfläche gelangt und bilden hier die Zentren für die nachfolgende Abscheidung. Im Rahmen der Untersuchungen wurden OPTAF und Mikrohärtigkeit in diesen Abscheidungen gemessen. In Abb. 33b sind für ein solches Zentrum die OPTAF-Werte und die ebenfalls mit dem Mikroskop-Photometer bestimmten Vorzugsrichtungen der Anisotropie der kristallographischen Orientierung in Form von Vektoren eingezeichnet. Der Betrag der Vektoren ist den gemessenen OPTAF-Werten proportional. Direkt im Zentrum ist nahezu



a)

Abb. 33: Tropfen an der Oberfläche. PK 5.

a) kermaographisches Schlichtbild

b) OPTAF-Werte (die eingezeichneten Linien stellen Vorzugsrichtung und Absolutbetrag der optischen Anisotropiefaktoren dar)

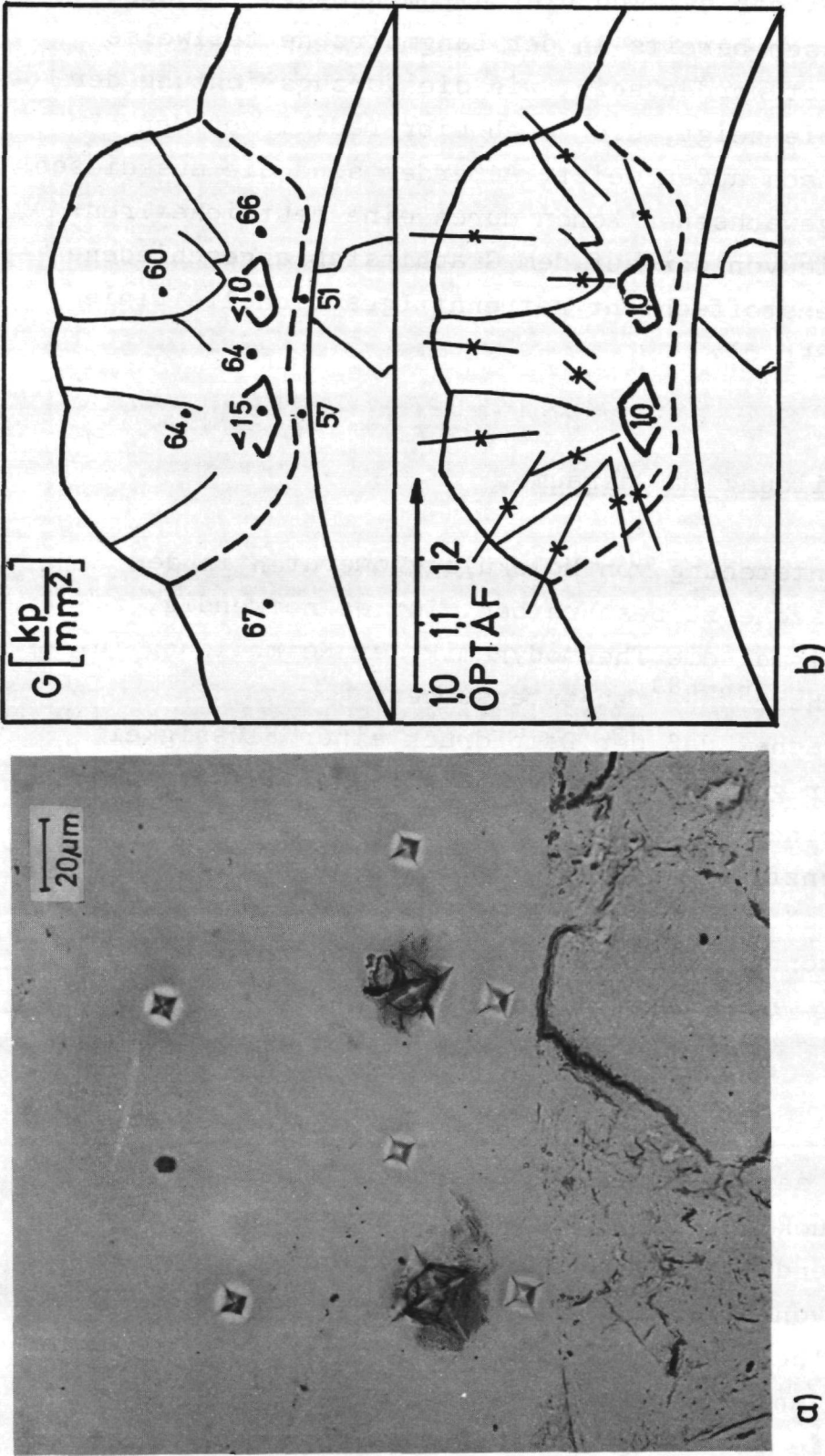
keine Anisotropie festzustellen, d.h. der Wert des OPTAF ist 1. Von diesem Zentrum aus weist die Vorzugsrichtung der Anisotropie radial nach außen. Das bedeutet, daß in der statistischen Verteilung der Schichtebenenorientierung diejenigen besonders stark vertreten sind, deren a-b-Ebenen den zentralen Kern schalenförmig umschließen.

Beim weiteren Wachstum des Konus nähern sich die Vorzugsorientierungen der Anisotropie immer mehr der Flächennormalen der Abscheidungsunterlage. Dabei bildet der Konus an seiner Oberfläche eine gekrümmte Wachstumsfront aus, wie bereits diskutiert wurde. Die Lage der a-Ebenen läßt sich auch ohne Messung an den durch Spannungsausgleich entstandenen Rissen erkennen (Abb. 32a). Neben dem OPTAF wurde an diesen Pyrokohlenstoffkörnern auch die Mikrohärtigkeit gemessen.

In Abb. 32b sind die gemessenen OPTAF- und Mikrohärtigkeitswerte dargestellt. Von der Pyrokohlenstoff-Oberfläche bis zum Rand des fächerartig strukturierten Pyrokohlenstoffs im inneren Viertel des Konus nehmen OPTAF und Mikrohärtigkeit kontinuierlich ab. Die nur folgende, an das kugelförmige Zentrum angrenzende Schicht weist eine sehr hohe Härte von 59 Kp.mm^{-2} , aber einen relativ geringen OPTAF-Wert (1,15-1,25) auf. Das Zentrum selbst liegt mit einer sog. Mikrohärtigkeit von $28,9 \text{ Kp.mm}^{-2}$ nur knapp unter dem der Außenschicht; der OPTAF-Wert liegt bei eins.

Eine Ausnahme bilden zwei Kondensationszentren, die auf der Probe PK 10 abgeschieden wurden. In Abb. 34a-c sind die Mikrohärtigkeitsindrücke, ihre Zahlenwerte und die optische Anisotropie in Vektorform dargestellt.

Im Gegensatz zu den übrigen Proben besitzen hier die Zentren eine wesentlich geringere Mikrohärtigkeit. Die gemessenen Werte betragen $9,8$ und $15,4 \text{ Kp.mm}^{-2}$ für die beiden Zentren, sind aber wahrscheinlich noch niedriger, da der Diamant beim Eindringen auf den härteren Außenbereichen aufsetzte. Auch zeigen diese Zentren eine



a)

b)

Abb. 34: In die Pyrokohlenstoffschicht eingebaute Rußpartikel

a) Härteeindrücke in der Cu-bedampften Probe

b) G-Werte der Eindrückmethode nach Vickers

c) OPTAF-Werte

vollkommen irreguläre Form. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um Rußpartikel handelt. Diese müssen bereits in der Langmuirzone teilweise beschichtet worden sein, wie die Vorzugsrichtung der Anisotropie zeigt, die auch hier radial von den Zentren nach außen weist. Außerdem sind die aus diesen Zentren gewachsenen Konen durch eine deutliche Trennungslinie von der auf dem Graphitstab abgeschiedenen Pyrokohlenstoffschicht getrennt (gestrichelte Linie in Abb. 34b,c).

5.7.2 Tropfenbildung im Gasraum

Um die Entstehung von Molekülagglomeraten in der Anregungszone zu beschreiben, ist es notwendig, zunächst einmal die Thermodynamik der Keimbildung in der Gasphase⁶⁶⁻⁶⁸⁾ zu untersuchen.

Die Tatsache, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit mit einer gekrümmten Oberfläche größer ist als derjenige einer unendlich ausgedehnten ebenen Flüssigkeitsoberfläche, bewirkt, daß sich in einem Dampf mit der Übersättigung x nur Tröpfchen mit einem Radius r bilden können, der größer ist als ein kritischer Wert r_{kr} . Die Übersättigung x ist definiert als

$$x = \ln \frac{p}{p_{\infty}} \quad 5-23$$

wobei p der Druck des gesättigten Dampfes und p_{∞} der Dampfdruck der unendlich ausgedehnten Oberfläche sind. Im folgenden soll die Abhängigkeit des kritischen Radius von der Übersättigung untersucht werden. Die isotherme Vergrößerung des Tröpfchens mit Binnen-
druck p und Oberflächenspannung σ wird beschrieben durch die Gleichung

$$p \, dV = \sigma \, dO \quad 5-24$$

Um mittels dieser Gleichung eine rohe Abschätzung für die in der Langmuirzone sich vollziehende Keimbildung vornehmen zu können, werden folgende Zahlenwerte gewählt: Molekylvolumen $v_0 = 10^{-23} \text{ cm}^3$ (entspricht dem der C-Atome im Pyrokohlenstoff), Oberflächenspannung $\sigma = 20 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$, (bei den hohen Temperaturen dürfte das σ der Tröpfchen die gleiche Größenordnung haben wie Alkohol bei Raumtemperatur) und Temperatur $T = 1900^\circ\text{C}$ (mittlere Pyrolysetemperatur). Mit diesen Zahlenwerten ergibt sich für den Exponentialfaktor der Wert

$$e^{-5.10^{-4} \frac{1}{x^2}}$$

so daß er für große Übersättigungen x stets gegen 1 strebt. Erst bei extrem niedrigen Übersättigungen nimmt die Keimbildungshäufigkeit merklich ab. Selbst für eine Übersättigung von $x = 0,1$ (was einem Sättigungsdruck von $p = 1,105 p_\infty$ entspricht) besitzt der Exponentialfaktor noch den Wert 0,95. Der Übergang von extrem großer zu verschwindender Keimbildungshäufigkeit findet also in einem sehr engen Intervall der Dampfsättigung statt, und zwar bei $p_\infty \leq p \leq 1,1 p_\infty$.

Bei den in der Anregungszone herrschenden Bedingungen wird eine Tröpfchenbildung erst dann einsetzen, wenn der Dampfdruck der zu kondensierenden Phase den Sättigungsdruck in der Pyrolysekammer überschreitet. Das eingesetzte Methan befindet sich jedoch weit oberhalb seines kritischen Punktes. Eine Keimbildung unter den genannten Bedingungen ist erst dann möglich, wenn sich hinreichend viele langkettige Kohlenwasserstoffe gebildet haben, deren Dampfdruck im vorliegenden Temperaturbereich über ihrem Sättigungsdruck liegt. Die dann entstehenden Tropfen bestehen in erster Linie aus Kohlenstoff, enthalten aber noch einen mehr oder weniger großen Wasserstoffanteil⁶⁹⁾, der ihnen einen teerähnlichen Charakter und damit den flüssigen Aggregatzustand bei relativ niedrigen Temperaturen verleiht. Der hier beschriebene Entstehungsmechanismus dürfte mit der Pyroaggregatbildung im wesentlichen

Volumen und konstanter Energie darstellt. Der Proportionalitätsfaktor K bleibt vorerst unbestimmt. Die Arbeit A , die zur reversiblen und isothermen Erzeugung eines Tröpfchens vom Radius r_x aufgewandt werden muß, beträgt

$$A = - \nu kT \ln \frac{p_x}{p_\infty} + \sigma O_x \quad 5-37$$

Zur Ermittlung dieser Arbeit wurde der Prozeß in vier Einzelschritte zerlegt, von denen sich der erste und der dritte kompensieren:

1. Entnahme von ν Molekülen aus dem Gasraum
2. Expansion von p_x auf p_∞
3. Kondensation auf einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche
4. Bildung des Tröpfchens mit der Oberfläche O_x .

Der erste Faktor im Ausdruck für A läßt sich mit Hilfe der Gl. 5-35 zu $-\frac{2}{3} \sigma O_x$ bestimmen, so daß für die geleistete Arbeit gilt:

$$A = \frac{1}{3} \sigma O_x \quad 5-38$$

Dem Prozeß wird die Wärme $Q = A$ entzogen, die gesuchte Entropieabnahme S beträgt also:

$$S = \frac{1}{3} \frac{\sigma O_x}{T} \quad 5-39$$

und die Keimbildungshäufigkeit J

$$J = K e^{-\frac{1}{3} \frac{\sigma O_x}{kT}} \quad 5-40$$

Da der Exponent über O_x mit der Übersättigung x zusammenhängt, kann die Abhängigkeit von der Tropfengröße eliminiert werden, denn

$$J = K e^{-\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_0^2}{(kT)^3} \frac{1}{x^2}} \quad 5-41$$

Der gleiche Ausdruck muß für die ebene Fläche mit $r = \infty$ erfüllt sein:

$$f + v_0 p_\infty = kT \ln p_\infty + B(T) \quad 5-31$$

Durch Eliminieren der Größen $B(T)$ und f ergibt sich

$$kT \ln \frac{p_r}{p_\infty} = v_0 \left[\frac{2\sigma}{r} + (p_r - p_\infty) \right] \quad 5-32$$

Hierin kann $p_r - p_\infty$ gegen $\frac{2\sigma}{r}$ vernachlässigt werden, so daß als Ausdruck für die Übersättigung die Thomson-Gibbssche-Gleichung übrigbleibt:

$$x = \ln \frac{p_r}{p_\infty} = \frac{2\sigma v_0}{k T r} \quad 5-33$$

Im weiteren Verlauf der Arbeit soll der Dampfdruck des Tropfens nicht mehr durch den Radius r , sondern durch die Anzahl der Moleküle \mathfrak{z} im Tropfen indiziert werden. Es gilt dann wegen

$$\mathfrak{z} v_0 = \frac{4}{3} r^3 = \frac{1}{3} r^0 \mathfrak{z}^3 \quad 5-34$$

die Beziehung

$$x = \ln \frac{p_{\mathfrak{z}}}{p_\infty} = \frac{2}{3} \frac{\sigma^0}{k T \mathfrak{z}} \quad 5-35$$

Die Entstehung von Keimen im Dampf, die als Ausgangspunkt für die Tropfenbildung anzusehen sind, geschieht durch Schwankungserscheinungen im Gasraum. Der Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit läßt vermuten, daß sich die Keimbildungshäufigkeit J durch die Boltzmannsche Beziehung

$$J = K e^{-\frac{S}{k}} \quad 5-36$$

beschreiben läßt, wobei S die mit der Bildung eines Tropfens verbundene Entropieabnahme bei konstantem

Mit $O = 4\pi r^2$ und $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ folgt durch Differentiation

$$p = \frac{2\sigma}{r} \quad 5-25$$

Der Binnendruck eines Tropfens ist also umgekehrt proportional zu seinem Radius.

Die freie Enthalpie oder Gibbs'sches Potential $G = F + pV$ eines Tropfens mit der Molek\u00fclzahl N und dem Binnendruck p_r wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$G = N f + 4\pi r^2 \sigma + N v_o p_r, \quad 5-26$$

wobei f die freie Energie eines Molek\u00fcls und v_o sein Volumen darstellen. Das chemische Potential berechnet sich demnach zu

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = f + 4\pi r \sigma \frac{\partial r^2}{\partial N} + v_o p_r \quad 5-27$$

Der Differentialausdruck $\frac{\partial r^2}{\partial N}$ l\u00e4\u00dft sich aus dem Tropfen-
volumen $N \cdot v_o = \frac{4}{3}\pi r^3$ bestimmen. Gl. 5-27 geht dann
\u00fcber in

$$\mu = f + \frac{2 v_o \sigma}{r} + v_o p_r \quad 5-28$$

Das chemische Potential eines Dampfes ist aber gegeben durch

$$\mu_{\text{Dampf}} = kT \ln p + B(T), \quad 5-29$$

wobei $B(T)$ eine reine Temperaturfunktion darstellt. Befinden sich die Tropfen mit dem Dampf im Gleichgewicht, so mu\u00df gelten

$$f + \frac{2\sigma v_o}{r} + v_o p_r = kT \ln p_r + B(T) \quad 5-30$$

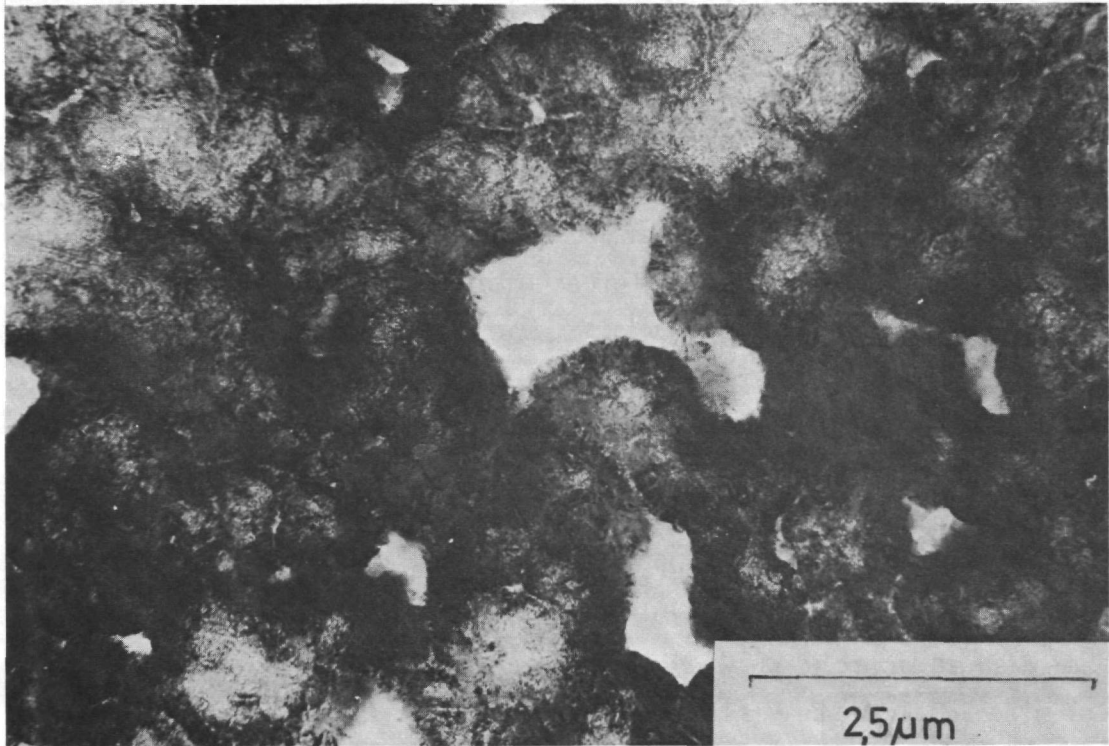


Abb. 35: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von Partikelhüllschichten, abgeschieden im Fließbett bei 2000°C mit 20 % C_3H_6 Anteilen im Pyrolysegas

Auch der Ruß, der entsteht, wenn Pyroaggregate durch eine Unterbrechung der Energiezufuhr die Langmuirzone verlassen und zerfallen, muß dann zu einem erheblichen Teil aus mehr oder weniger großen Bruchstücken solcher Aggregate bestehen.

Tatsächlich zeigen elektronenmikroskopische Aufnahmen von Ruß eine Ansammlung kugelförmiger Gebilde von weniger als $1, \mu\text{m}$ Durchmesser^{25,70)}. Mit Hilfe der Tropfenbildung läßt sich die Entstehung der in Abb. 35 sichtbaren großen Agglomerate durch die Zusammenballung mehrerer dieser Tropfen, seien sie flüssig oder in ihren Außenbereichen bereits erstarrt, gut erklären. Unabhängig von ihrem Aggregatzustand erhält man Zentren

übereinstimmen - lediglich die durch Energieaustausch bewirkten Attraktionskräfte wurden nicht berücksichtigt.

Infolge ihrer hohen Temperatur und der damit verbundenen hohen Beweglichkeit der Atome bzw. Ionen im Tropfen sind die Tröpfchen befähigt, den leichtflüchtigen Wasserstoff abzustößen. Beim Unterschreiten einer bestimmten H-Konzentration wird eine Verfestigung des Kohlenstoffs unter Bildung einer hexagonalen Struktur einsetzen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß in einem Tropfen infolge seines erhöhten Binnendruckes (Gl. 5-25) die Schmelzkurve bei geringeren Wasserstoffkonzentrationen überschritten wird, als in einem Körper mit geringerer Oberflächenkrümmung.

Dieser Phasenwechsel wird an der äußeren Hülle beginnen, weil hier die Wasserstoffemission am größten ist und die Kohlenstoffagglomerate infolge der Oberflächenspannung bereits eine Vororientierung besitzen. Der Wasserstoff aus den inneren Zonen des Tröpfchens muß durch die neu gebildete äußere Schale hindurchdiffundieren. Da sich diese jedoch nur geringfügig unter ihrem Schmelzpunkt befindet, ist mit einer hohen Diffusionskonstanten zu rechnen. Eine höhere Energieeinstrahlung müßte demnach eine verstärkte Wasserstoffabgabe und somit dickere Tropfenhüllschichten erzeugen. Diese Annahmen decken sich sehr gut mit Pyrokohlenstoffuntersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop³⁹⁻⁴¹). Abb. 35 zeigt bei 2000°C im Fließbett abgeschiedene Partikelhüllschichten. Deutlich ist eine Tropfenstruktur mit einer dunkel erscheinenden Hüllschicht zu erkennen. Diese wird durch eine verstärkte Elektronenstreuung an relativ gut geordneten Kohlenstoffschichten sichtbar gemacht. Mit abnehmender Pyrolysetemperatur ist eine Verringerung dieser Schichtstärke zu beobachten, bis schließlich infolge einer zu geringen Wasserstoffemission keine Verfestigung in der Gasphase mehr auftritt und eine nahezu homogene Pyrokohlenstoffschicht abgeschlossen wird.

von verschwindender Anisotropie, die an ihrer Oberfläche ein Pyrokohlenstoffwachstum ermöglichen. So bestehen die Zentren, deren Mikrohärtteeindrücke in Abb. 34a dargestellt sind, wegen der großen Eindrucktiefe und ihrer asymmetrischen Gestalt sehr wahrscheinlich aus Ruß. Das in Abb. 32 abgebildete Zentrum dürfte wegen der nahezu kreisförmigen Gestalt und des relativ geringen G-Wertes eher einen flüssigen oder zumindesten hochviskosen Zustand beim Auftreffen auf die Substratoberfläche besessen haben.

Die hier vertretende Auffassung, die sich nur schwerlich durch ein anderes Modell ersetzen läßt, erfordert für beide Typen von Zentren, zumindest im Augenblick ihrer Bildung, einen flüssigen Aggregatzustand.

6. Folgerungen =====

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen experimentellen Untersuchungen, ihre Ergebnisse und die daran anschließenden Überlegungen bestätigen weitgehend die neuen Vorstellungen über die Pyrokohlenstoffbildung und Abscheidung aus der Gasphase. Selbstverständlich sind eine ganze Reihe offener Fragen übriggeblieben, teilweise stellen sie sich gerade jetzt mit aller Schärfe.

Hierzu gehört im besonderen das Problem der Energetik der Pyroaggregatbildung, also der Vorstufe der Tröpfchenbildung. Wie bereits angedeutet, dürfte die Energieemission der heißen Abscheidungsunterlage zur vollständigen Erklärung dieses Phänomens nicht ausreichend sein. Eventuell ist sie nur der auslösende Vorgang. Wenn man berücksichtigt, daß z.B. eine Kerzenflamme in Luft Ionen erzeugen kann, die etwa einen Plattenkondensator entladen, dann muß man annehmen, daß im Falle der Pyrolyse ebenfalls andere Prozesse als nur die genannte Energieemission von Bedeutung sein werden. Zum weiteren Verständnis dieses Problemkreises muß diese Frage möglichst umgehend geklärt werden.

Ein weiterer ungeklärter Punkt ist der mehrfach diskutierte Unterschied zwischen der Pyrokohlenstoffabscheidung unter Durchlaufen einer flüssigen Phase ohne notwendige Voraussetzung des Tröpfchenmodells und dem Tröpfchenmodell. Beide Vorstellungen widersprechen sich zwar nicht, aber sie erlauben doch weitgehend verschiedene Interpretationen des Abscheidungsmechanismus, wie ja in dieser Arbeit deutlich zum Ausdruck kam. Darum steht auch dieser Punkt zur weiteren Bearbeitung an.

Mit diesem zweiten steht ein dritter Fragenkomplex im Zusammenhang, nämlich die Vorstellung von Pyrokohlenstoff als einem 2- oder 3-Komponentensystem. Da aus anderen Untersuchungen inzwischen bekannt ist, daß Anteil

und lokale Verteilung der zwei bzw. drei Kohlenstoffphasen in einer Pyrokohlenstoffschicht einen ganz erheblichen Einfluß auf das Bestrahlungsverhalten von Pyrokohlenstoff haben, andererseits aber sicher ist, daß die Abscheidung unmittelbar diese Materialparameter bedingt, sind weitere Untersuchungen zum Zusammenhang Abscheidungsprozeß - Pyrokohlenstoffeigenschaften notwendig.

Weitgehend unbekannt sind schließlich die Variationsbereiche von Pyrolysetemperatur und Druck des Pyrolysegases, in denen der Pyrokohlenstoff bevorzugt in Tröpfchenform abgeschieden wird. Bei dynamischen Abscheidungen wird als wichtigster Parameter die Kontaktzeit des Pyrolysegases mit der Abscheidungsfläche hinzutreten.

Die dringendste Frage, die der umgehenden Klärung bedarf, ist die Übertragbarkeit der hier diskutierten Vorstellungen und Erkenntnisse auf den technologisch wichtigen Prozeß der Fließbettabscheidung von Pyrokohlenstoff auf Kernbrennstoffteilchen. Ziel dieser Übertragung sollte es sein, die Fließbettabscheidung theoretisch und quantitativ in den Griff zu bekommen und sie vollkommen reproduzierbar zu gestalten.

7. Zusammenfassung
=====

Die vorliegende Arbeit diente dem Ziel, anhand verschiedener Charakterisierungsverfahren Hinweise auf eine vermutete Pyrokohlenstoffabscheidung in Tropfenform zu finden, um so die Theorie der Pyroaggregathypothese untermauern oder zumindest die Existenz einer vermuteten Flüssigphase bestätigen zu können. Die untersuchten Pyrokohlenstoffschichten wurden im "cold-wall"-Verfahren statisch bei Temperaturen zwischen 1150°C und 2400°C abgeschieden. Auf der folgenden Seite sind die wichtigsten Untersuchungsergebnisse und ihre Aussagekraft bezüglich des Abscheidungsmechanismus tabellarisch erfaßt.

Wie aus der Tabelle deutlich hervorgeht, läßt sich nur ein Teil der beobachteten Phänomene mit dem Einzelatommechanismus deuten.

Wesentlich bessere Erklärungen erhält man durch die Annahme einer Abscheidung in Form von Kohlenstofftröpfchen, in einigen Fällen reicht allerdings bereits die Existenz einer Flüssigphase aus. Zwei Erscheinungen, die Lage des Abscheidungsmaximums an der Stelle des Temperaturmaximums und die bevorzugte Abscheidung in Kerben lassen sich nur mit Hilfe der Pyroaggregathypothese widerspruchsfrei erklären.

	Einzelatom- mechanismus	Flüssig- phase	Tröpfchen- modell	Pyroaggregat- hypothese
5.1	Temperaturanstieg bei Beschichtungs- beginn	++	++	
5.2	Maximum der Abschei- dungen an der Stelle des Temperaturmaximums			++
5.2.2	Hantelform	+	++	
5.2.2.1	Unterschiedliche			
5.2.2.2	Schichtdicken u. OPTAF-Werte im Querschliff	++	++	
5.4	Verteilung der Korngranzwinkel	+	++	
5.5	Abscheidung in Kerben			++
5.6	Whisker	+	+	
5.7	Kondensations- keime	+		++

+ gute Deutungsmöglichkeit

++ sehr gute Deutungsmöglichkeit

8. Literaturverzeichnis

- =====
- 1.) Fischer, F.: Proc. 2. Int. Conf. on Bitumious Coal, 2, 1928, 789
 - 2.) Rutsch, W.: Dissertation, T.U. Berlin 1962
 - 3.) Tesner, P.A., I.S. Rafi'kes: Dokt.Akad. Nauk. SSSR 87, 1952, 821
 - 4.) Brooks, J.D., W.R. Hesp, D. Rigby: Carbon 7, 1969, 261
 - 5.) Schlesinger, H.: Dissertation, T.H. Karlsruhe, 1967
 - 6.) Grisdale, R.O., A.C. Pfister, W. van Roosbroeck: Bell System Techn. Journal 30, 1951, 271
 - 7.) Minkoff, G.J., C.F. Tipper: Chemistry of Combustion Reactions, Kap. III Butterworth, London 1962
 - 8.) Shapiro, H., B.N. Paxson: Vakuu 16, 1966, 481
 - 9.) L. Sütterlin: KFA-Bericht Jül-735-RW, 1971
 - 10.) Bokros, J.C.: Chemistry and Physics of Carbon, 5, M. Dekker, New York, 1969
 - 11.) Brown, A.R.G., W. Watt: Conf. Ind. Carbon and Graphite, Proc. 86, Soc.Chem.Ind., 1958
 - 12.) E. Gyarmati, K. Koizlik, P. Krautwasser, H. Lühleich, H. Nickel, H.A. Schulze: KFA-Bericht Jül-1052-RW, 1974
 - 13.) M. Berthelot: Comp. rend. 140, 1905, 905
 - 14.) R.L.R. Lefevre: private Mitteilungen, Veröffentlichung demnächst
 - 15.) Ji Young Chang: Oak Ridge Report ORNL-3764, 1965
 - 16.) M.F. Browning, J.M. Blocher, V.M. Secrest, A.C. Secrest: BMI, Rep. No. 1643, 1963
 - 17.) S.B. Austermann, J.W. Wagner, S.M. Myron: NAA-SR-12486, 1968
 - 18.) J.C. Bokros: GGA-Report GA-8888, 1968

- 19.) R.J. Bard, H.R. Baxman, J.P. Bertino, J.A.O. Rourke: Carbon 6, 1968, 603
- 20.) J. Heicklen, J.L. Hudson, L. Armi: Carbon 7, 1969, 365
- 21.) K.I. Syskov, E.I. Jelikhovskaya: Carbon 5, 1967, 201
- 22.) J.C. Bokros: Carbon 3, 1965, 17
- 23.) J.C. Bokros: Carbon 3, 1965, 201
- 24.) W.G. Parker, H.G. Wolfhard: Chem. Soc. London 1950, 2038
- 25.) R.O. Grisdale: J.Appl.Phys. 24, 1953, 1082
- 26.) J.S. Conroy, R.S. Slysh, D.B. Murphy, C.R. Kinney: Proceedings of the 3rd Conf. on Carbon p. 395 Pergamon Press London 1957
- 27.) C. David, P. Sublet, A. Auriol, J. Rappeneau: presented at the 6th Conf. on Carbon, Pittsburgh, Pennsylvania, June 17-21 (1963)
- 28.) E. Gyarmati, H. Nickel: KFA-Bericht Jül-686-RW, 1970
- 29.) D.B. Fishbach, W.V. Kottensky: Elektrochem. Techn. 5, 1967, 207
- 30.) H. Lühleich, L. Sütterlin: Atomkernenergie 14, 1969, 293
- 31.) J.B. Birks: IRE Trans. Nucl. Sci. NS 7, 1960, 2
- 32.) J.A. Pople: Proc. phys. Soc. A LXVIII, 1955, 81
- 33.) R. Pariser: J. chem. Phys. 24, 1956, 250
- 34.) A. Heller: J. chem. Phys. 35, 1961, 1980
- 35.) H. Lühleich, K. Koizlik, P. Pflaum, D. Seeberger, J. Linke, H. Nickel: KFA-Bericht Jül-1092-RW, 1974
- 36.) A. Neuhaus: Umschau 17, 1963, 521
- 37.) J. Basset: Brennstoffchemie 11, 1942, 127
- 38.) A. Neuhaus, H.J. Meyer: angewandte Chemie 69, 1957, 551
- 39.) J.L. Kaae: Carbon 10. 1972, 691

- 40.) C. Yust: 8th Meeting Dragon Project DPQCWP, Winfrith, England, 1974
- 41.) J.L. Kaae: GAC-Report GA-A 12892, 1974
- 42.) K. Koizlik: KFA-Bericht Jül-868-RW, 1972
- 43.) Mikroskop-Photometer MPV. Montage- u. Betriebsanleitung Wetzlar: Leitz 1970
- 44.) Mikrohärteprüfer. Anleitung Wetzlar: Leitz, Liste 560-21R
- 45.) R. Haange, E. Gyarmati, H. Nickel: KFA-Bericht Jül-946-RW, 1973
- 46.) J.G. Leidenfrost: De aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus, Duisburg 1756
- 47.) B.S. Gottfried, C.J. Lee, K.J. Bell: Int. J. Heat Mass Transfer 9, 1969, 1167
- 48.) S. Satcunanathan,: J. Mechanical Engineering Science 10, 1968, 438
- 49.) J.R. Partington: Advanced Treatise on Physical Chemistry, Part. II, 282 London 1951
- 50.) H.C. Hottel, A.F. Sarofim; Radiative Transfer, Mc. Graw-Hill 1967
- 51.) F. Tombrel, J. Rappeneau: Les carbones, Bd. 2, Paris 1965
- 52.) A. Auriol, H. Tannenberger, G. Maurel, J. Rappeneau, M. Yvars: 7th Conf. on Carbon, Cleveland, Juni 1965
- 53.) H. Horacek: Angew. Makromol. Chem. 12, 1970, 105
- 54.) S. Ross: Ind. Eng. Chem. 61, 1969, 48
- 55.) E. Manegold: "Schaum" Chemie und Technik Verlagsgesellschaft, Heidelberg 1953
- 56.) L. Meyer: 3rd Amer. Conf. on Carbon 1957, 451
- 57.) C.C. Evans: Whiskers, Mills a. Boon, London 1972
- 58.) S. Ūtani: Carbon 3, 1965, 31
- 59.) O. Vohler, E. Sperk: Berichte d. Deutschen Keram. Ges. 43, 1966, 201
- 60.) E. Fitzer, H. Schlesinger: Berichte d. Deutschen Keram. Ges. 43, 1966, 209

- 61.) R. Bacon: Growth and Perfection of Crystals.
New York 1958, 197
- 62.) R. Bacon: J. Appl. Phys. 31, 1960, 283
- 63.) G.W. Sears: J. Chem. Phys. 31, 1959, 358
- 64.) R.S. Wagner, W.C. Ellis: Trans. Met. Soc.
AIME 233, 1965, 1053
- 65.) T.J. Lewis: Inorg. Macromol. Rev. 1, 1970, 159
- 66.) F. Kuhrt: Z. Physik 131, 1951, 205
- 67.) R. Becker, W. Döring: Ann. Physik 5. 24, 1935, 719
- 68.) H. Hörster, H. Lydtin, O. Reifenschweiler,
K.G. Fröhner: Z. f. Angew. Phys. 22, 1967, 203
- 69.) B. Lersmacher, H. Lydtin, W.F. Knippenberg,
A.W. Moore: Carbon 5, 1967, 205
- 70.) J.S. Conroy, R.S. Slysh, D.B. Murphy, C.R. Kinney:
Proc. of the 3rd Conf. on Carbon 1957