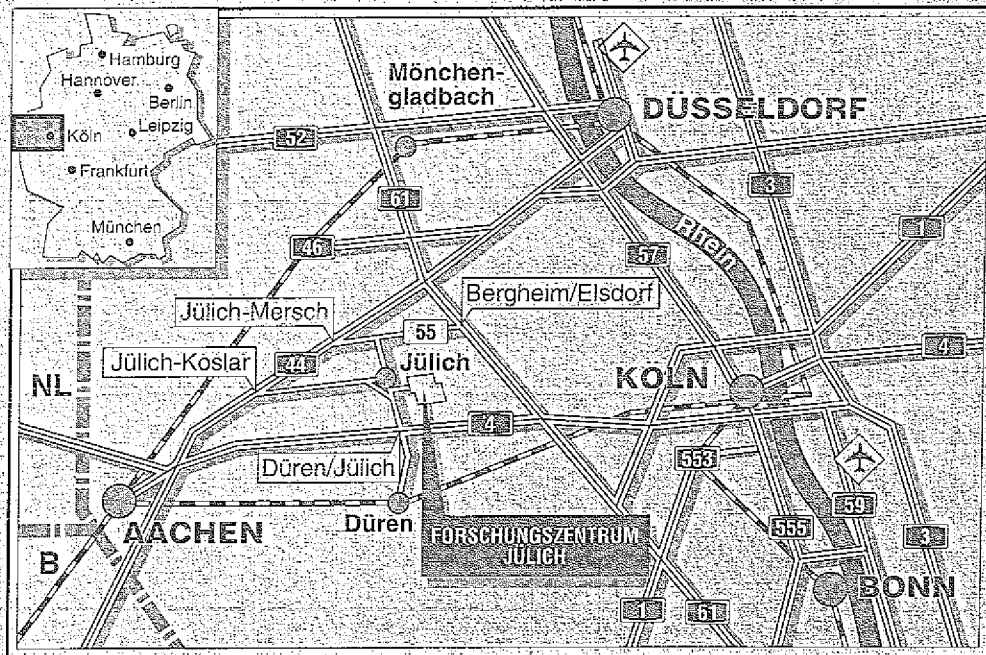


Institut für Werkstoffe der Energietechnik

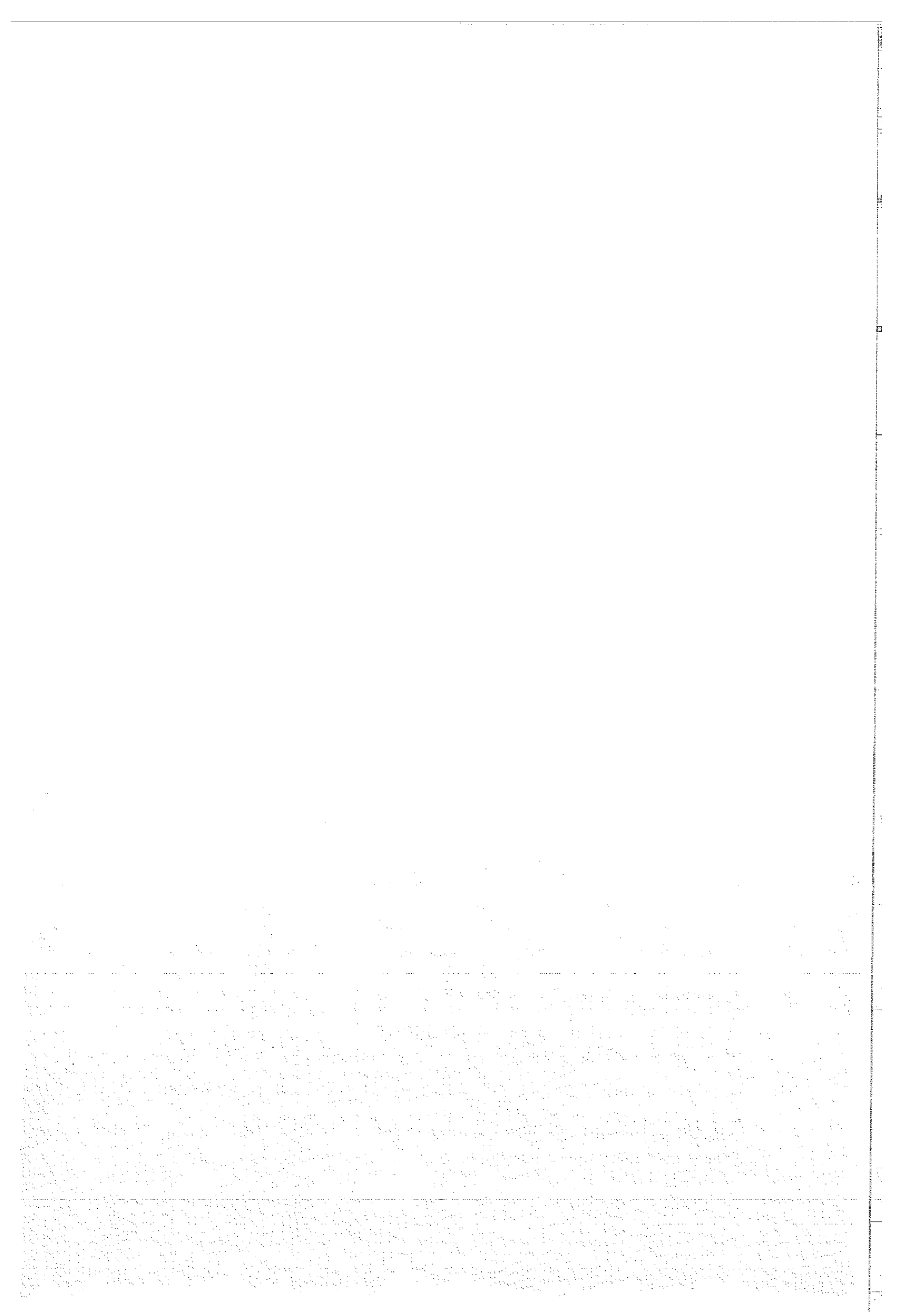
**Laserchemische Erzeugung,
Charakterisierung und Verdichtung
ultrafeiner SiC- und SiC/B-Pulver**

Jürgen Förster



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3070
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-3070
D61 (Diss. Universität Düsseldorf)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d



**Laserchemische Erzeugung,
Charakterisierung und Verdichtung
ultrafeiner SiC- und SiC/B-Pulver**

Jürgen Förster

Handwritten text, possibly a signature or name, located in the center of the page.

Extensive handwritten text at the bottom of the page, appearing to be a list or detailed notes.

Inhalt

1	Einleitung	5
2	Der CO₂-Laser	9
2.1	Der Laser für Leistungen bis 200 W	9
2.2	Das CO ₂ -Hochleistungslasersystem	12
3	Absorptionsmessungen an den Reaktionsgasen	13
3.1	Grundlagen der Absorption gasförmiger Substanzen	13
3.2	Der Aufbau des Absorptionsexperiments	17
3.3	Messungen zur Absorption von CO ₂ -Laserstrahlung	19
3.3.1	Versuchsbedingungen	19
3.3.2	Auswertung der Meßkurven	21
3.3.3	Meßergebnisse für Silan	24
3.3.4	Meßergebnisse für Ammoniak	27
3.3.5	Meßergebnisse für Ethin	29
3.3.6	Meßergebnisse für ein Diboran/Silan-Gemisch	30
3.4	Modellierung der Absorption für Silan	31
3.4.1	Lineare Absorption	31
3.4.2	Numerisches Modell	33
3.4.2.1	Voraussetzungen für das Modell	33
3.4.2.2	Das Ratengleichungssystem	36
3.4.2.3	Ergebnisse der Modellierung	38
3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	44

4	Das Experiment zur Pulversynthese	45
4.1	Gesamtübersicht	45
4.2	Die Reaktionskammer	47
4.3	Laserstrahlführung	49
4.4	Die Pulverabscheidung durch den Elektrofilter	50
4.5	Das Sicherheitssystem	55
5	Laserunterstützte Pulversynthese	57
5.1	Methoden der Pulvercharakterisierung	58
5.1.1	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)	58
5.1.2	Chemische Analysen	58
5.1.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	59
5.1.4	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	60
5.1.5	Infrarot-Spektroskopie (IR)	62
5.1.6	Oberflächenbestimmung der Pulver (BET)	62
5.2	Ultrafeine Si/B- und ternäre Si/C/B-Pulver	63
5.2.1	Versuchsbedingungen	63
5.2.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)	64
5.2.3	Chemische Analysen	64
5.2.4	Röntgenanalysen (XRD)	66
5.2.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	68
5.2.6	Infrarot-Spektroskopie (IR)	72
5.2.7	Diskussion der Ergebnisse	74
5.3	Ultrafeine SiC-Pulver mit und ohne Bordotierung	75
5.3.1	Versuchsbedingungen	75
5.3.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)	77
5.3.3	Chemische Analysen	80
5.3.4	Röntgenanalysen (XRD)	83
5.3.5	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	87
5.3.6	Infrarot-Spektroskopie (IR)	89
5.3.7	Diskussion der Ergebnisse	95
5.4	Ultrafeine Si/N- und ternäre Si/C/N-Pulver	96
5.4.1	Versuchsbedingungen	96

5.4.2	Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)	97
5.4.3	Chemische Analysen	97
5.4.4	Röntgenanalysen (XRD)	98
5.4.5	Infrarot-Spektroskopie (IR)	101
5.4.6	Diskussion der Ergebnisse	103
5.5	Zusammenfassung der Resultate	104
6	Diagnostik der Pyrolyseflammen mit CARS	105
6.1	Experimenteller Aufbau	105
6.2	Experimentelle Bedingungen bei der Pyrolyse	105
6.3	Meßergebnisse	107
6.3.1	Produktionsläufe SiC P1 und SiC/B P2	109
6.3.2	Produktionsläufe SiC/C P3 und SiC/C/B P4	109
6.3.3	Produktionslauf SiC/Si P5	109
6.4	Diskussion der Meßunsicherheit	113
6.5	Interpretation der Ergebnisse	114
7	Verdichtung ultrafeiner SiC-Pulver	117
7.1	Überblick	118
7.2	Beschreibung der Pulververarbeitung	120
7.2.1	Ansetzen der Pulvermischungen	121
7.2.2	Grünkörperherstellung durch kaltisostatisches Pressen (KIP)	121
7.2.3	Verdichtung durch heißisostatisches Pressen (HIP)	125
7.3	Charakterisierungsmethoden der geHIPTen Proben	127
7.3.1	Dichte	127
7.3.2	Mikrostruktur	127
7.3.3	Härte und Bruchzähigkeit	127
7.3.4	Biegefestigkeit	128
7.4	Ergebnisse für nanostrukturierte SiC-Keramiken	129
7.4.1	HIP-Dichten und chemische Zusammensetzung	129
7.4.2	Gefügestruktur	130
7.4.3	Bruchzähigkeit und Härte	136
7.5	Ergebnisse für SiC/SiC-Verbundwerkstoffe	138

7.5.1 HIP-Dichten 138

7.5.2 Gefügestruktur 140

7.5.3 Bruchzähigkeit, Biegefestigkeit und Härte 144

7.6 Diskussion der Resultate 147

8 Zusammenfassung 153

Literaturverzeichnis 157

Kapitel 1

Einleitung

Laserunterstützte Gasphasenreaktionen (LICVR für Laser Induced Chemical Vapour Reactions) stellen eine neuartige Methode zur Synthese ultrafeiner und hochreiner Keramikpulver dar. Erstmals wurde in den frühen achtziger Jahren von Haggerty und Cannon [Hagg81, Cann82a, Cann82b] die Erzeugung ultrafeiner Si- und SiC-Pulver durch Einwirkung von CO₂-Laserstrahlung auf einen Molekularstrahl aus Silan bzw. aus einem Silan/Kohlenwasserstoffgemisch beschrieben. IR-Laserunterstützte Gasphasenreaktionen nutzen die Überlappung einer Emissionslinie des Lasers mit einer Absorptionslinie zumindest eines der gasförmigen Reaktanden aus. Im Fall des CO₂-Lasers trifft dies in idealer Weise für die 10P(20)-Emissionslinie und einen Vibrations-Rotationsübergang der ν_4 -Fundamentalschwingung des Silans zu. Dadurch wird die effiziente Einkopplung von IR-Photonen in das Silanmolekül gewährleistet. Den Hauptmechanismus für die Heizung des Reaktionsgasgemisches bilden Vibrations-Vibrations-Stöße („Collisional Pumping“), die die Gasmoleküle solange anregen, bis sie unter Freisetzen ihrer Bindungsenergie in kleine reaktive Spezies (Radikale) zerfallen [Hoes93]. Daran schließt sich die sogenannte Nukleationsphase an, in der sich durch chemische Reaktionen oder physikalische Kondensation in einer gesättigten Dampfphase Keime bilden können. Dieser Vorgang wird bis heute jedoch nur unzureichend verstanden, da sich die Untersuchung der Reaktionsmechanismen als sehr schwierig gestaltet [Lihr94, Girs94]. Nach der Nukleationsphase folgt die Wachstumsphase, während der sich durch Stöße in Abhängigkeit von der Dichte der Nukleationskeime und vom Temperaturverlauf Partikel bis zu einer bestimmten Größe bilden. Für die Beschreibung des Wachstumsprozesses reichen bereits einfache gaskinetische Modelle aus, wie sie von [Koch88, För90, Lihr94] behandelt werden. Durch die hier gewählte geometrische Anordnung zweier sich senkrecht kreuzender Strahlen (Molekular- und Laserstrahl) laufen die Bildungsprozesse in einem eng begrenzten Reaktionsvolumen unter Abwesenheit kontaminierender Oberflächen mit hoher Aufheiz- (10^7 Ks^{-1}) und Abkühlrate (10^5 Ks^{-1}) ab, was den bei der laserchemischen Synthese entstehenden Pulvern die im Vergleich zu anderen Syntheseverfahren (Achesonprozeß, Sol-Gel-Prozeß, Plasmaverfahren) charakteristischen Merkmale verleiht:

- sehr kleine Partikelgröße (typisch 10 bis 20 nm)
- extrem enge Korngrößenverteilung
- sphärische Partikelgestalt
- schwache Agglomeration
- hohe Reinheit der Pulver

Die Pulvereigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Partikelgröße und Anteil der kristallinen Phasen lassen sich durch Variation von Laserleistung, Reaktionsdruck und der Stöchiometrie im Reaktionsgasgemisch leicht kontrollieren [Förs90, Förs93b]. Mit dem LICVR-Verfahren ist es möglich, neben SiC auch weitere Hartstoffe herzustellen: Si_3N_4 , Si/C/N, TiB_2 , B_xSi_y (Literaturstellen siehe [Bürk91b]). Ist an dem Reaktionsgasgemisch kein Silan beteiligt, so sinkt die Reaktionseffizienz drastisch, und es kommt zu Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie es die Diamantsynthese aus Ethen [Bürk91b] und die Pyrolyse von Ethin [Förs93a] zeigen. Zu beachten ist beim LICVR-Verfahren der Umgang mit korrosiven, brennbaren, selbstentzündlichen, explosiven und hochgiftigen Edukten und Produkten (SiH_4 , NH_3 , B_2H_6 , H_2 , ultrafeine Pulver). Die Technologien zum Umgang mit diesen Stoffen sind jedoch bekannt und werden in der Halbleiterindustrie mit Erfolg angewendet (Chemical Vapour Deposition, CVD).

Der weltweite Bedarf an hochwertigen, ultrafeinen Pulvern für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete nimmt ständig zu. Von großer Bedeutung sind ultrafeine Pulver als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Hochleistungskeramiken. Insbesondere zeichnen sich SiC-Keramiken durch hohe Härte, Wärmeleitfähigkeit ($80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sowie thermische und chemische Beständigkeit aus. Daher wird SiC als keramisches Material in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Einen Schwerpunkt für die industrielle Anwendung bilden Bauteile aus dichtem SiC beim Verschleiß- und Korrosionsschutz. So werden im Automobilbau z.B. Dichtungsringe und Ventilteller aus SiC hergestellt. Durch den Einsatz ultrafeiner SiC-Pulver wird noch eine Steigerung dieser Eigenschaften angestrebt. Aber auch das lose Pulver findet Anwendung als verschleißfreies Poliermittel in der Tribologie [Bürk91c] und als Markierungssubstanz für Makrophagen in Organismen zum Studium von Transportvorgängen durch Zellwände [Haya87]. Von ultrafeinen Si-Pulvern ist die katalytische Wirkung bei der Alkan- und Alkensynthese bekannt [Stau83].

Die Zielsetzung dieser Arbeit umfaßt mehrere Aspekte: Nach dem Aufbau eines vollautomatischem Experiments zur CO_2 -laserunterstützten Gasphasensynthese soll daran der Einfluß von Diboran (B_2H_6) in Silan/Ethin(Ethen)-Reaktionsgasgemischen auf die Herstellung großer Mengen von ultrafeinen SiC-Pulvern unter Sauerstoffausschluß mit unterschiedlich hohem Borgehalt untersucht werden. Dazu wird zunächst die IR-Absorption der beteiligten Reaktionsgase im Wellenlängenbereich zwischen 9.2 und $10.8 \mu\text{m}$ gemessen. Für die Messung der axialen Temperaturprofile der Pyrolyseflammen wird die kohärente Antistokes-Ramanstreuung (CARS) eingesetzt, die sich zur berührungslosen Vermessung von Dichten und Temperaturen in Flammen [Hoes93, Förs94a] und Gasentladungen [Jaue91, Doer93, Ehlb93] bewährt hat. Bei der Charakterisierung der erzeugten Pulver wird besonderes Augenmerk auf den Einfluß des Bors auf die Pulvereigenschaften gelegt. Zur Charakterisierung der Pulver

kommt neben der chemischen Analyse die Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM), die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und die Infrarot-Spektroskopie (IR) zum Einsatz. In einem weiteren Schritt sollen die synthetisierten Pulver ohne und mit Bordotierung durch heißisostatisches Pressen (HIP) verdichtet und die mechanischen Eigenschaften der Keramiken bestimmt werden.

In dieser Arbeit werden die folgenden Themen behandelt: Nach der Einleitung (Kapitel 1) stellt Kapitel 2 kurz den für die Absorptionsmessungen und die Pulversynthese verwendeten CO_2 -Laser vor. In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen für die Strahlungsabsorption von gasförmigen Substanzen behandelt und die Ergebnisse der Messungen an Silan, Silan/Diboran, Ethin, Ammoniak und Silan/Argon-Gemischen dargestellt und mit Literaturangaben verglichen. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird für Silan ein Ratengleichungsmodell für Stoß-Strahlungsprozesse aufgestellt und das Absorptionsverhalten bei unterschiedlich hohen spektralen Energiedichten des Lasers simuliert. Das Kapitel schließt mit dem Vergleich von Theorie und Experiment. In Kapitel 4 wird das Experiment zur Pulversynthese vorgestellt. Besonderer Wert wird dabei auf die Darstellung der hier aufgebauten Prozeßführung, der Reaktionskammer, des elektrostatischen Filters und des automatisierten Sicherheitssystems gelegt, die zusammen einen sicheren und störungsfreien Betrieb der Anlage gewährleisten. Zu Beginn von Kapitel 5 werden die Methoden der Pulvercharakterisierung vorgestellt. Es schließen sich drei Abschnitte an, in denen die Synthese und Charakterisierung ultrafeiner Si/B- und ternärer Si/C/B-Pulver, SiC-Pulver mit und ohne Boranteil sowie Si/N- und ternärer Si/C/N-Pulver beschrieben werden. In Kapitel 6 sind die mit CARS gemessenen axialen Temperaturprofile der Pyrolyseflammen dargestellt. Anhand der unterschiedlichen Temperaturverläufe und der sich ändernden Prozeßabsorption wird der Einfluß von Diboran auf den Pyrolysevorgang diskutiert. Den Abschluß der experimentellen Arbeiten behandelt Kapitel 7, in dem die Verdichtung der erzeugten SiC-Pulver durch HIPen beschrieben wird. Neben feinstrukturierten SiC-Keramiken werden auch SiC/SiC-Verbundwerkstoffe aus Mischungen von ultrafeinem SiC und grobkörnigem α -SiC hergestellt und ihre mechanischen Eigenschaften bestimmt. In Kapitel 8 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefaßt.

Die erste Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die zweite Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die dritte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die vierte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die fünfte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die sechste Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die siebte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die achte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die neunte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die zehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die elfte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die zwölfte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die dreizehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die vierzehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die fünfzehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die sechzehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die siebzehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die achtzehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Die neunzehnte Aufgabe besteht darin, die verschiedenen Arten von ... zu unterscheiden. ...

Kapitel 2

Der CO₂-Laser

Für die Pulversynthese stehen zwei CO₂-Lasersysteme mit unterschiedlichen Leistungsbereichen zur Verfügung. Als IR-Lichtquelle für cw-Leistungen bis 200 W kommt ein im Rahmen dieser Arbeit aufgebauter gleichstromangeregter Laser zum Einsatz. Dieser wird axial bestrahlt und schwingt im TEM₀₀-Mode. Sind für die Synthese Leistungen oberhalb von 200 W erforderlich, so kann ein am Institut für Laser- und Plasmaphysik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf entwickeltes CO₂-Lasersystem verwendet werden, das nach dem Oszillator-Verstärker-Prinzip arbeitet.

2.1 Der Laser für Leistungen bis 200 W

Das Konzept und die Inbetriebnahme des Niederleistungslasers ist von Th. Hagen bereits ausführlich in seiner Diplomarbeit [Hage93] dargestellt. Ich möchte an dieser Stelle daher nur auf die wesentlichen und für diese Arbeit relevanten Details eingehen.

Der Laserübergang erfolgt zwischen Vibrations-Rotations-Zuständen des CO₂-Moleküls. Seine Stärke hängt dabei über die Stromstärke sensibel von der Temperatur des Lasergases, das durch den Entladungsstrom ohmsch aufgeheizt wird, und vom Entladungsdruck und der Gaszusammensetzung — also den Stoßprozessen zwischen den Gasmolekülen — ab. Infolge der Vielzahl energetisch unterschiedlicher Vibrations-Rotations-Zustände bedarf es einer speziellen Nomenklatur für die Laserübergänge. Sie setzt sich aus der Rotationsquantenzahl J des oberen Laserniveaus, je nach Änderung der Rotationsquantenzahl aus dem Buchstaben P für $\Delta J = -1$ oder R für $\Delta J = +1$ und der Angabe des Wellenlängenbandes zusammen. Als Letzteres kommen entweder der Bereich um 9 μm oder der um 10 μm in Frage. Daß zwei Bereiche existieren, liegt an der Aufspaltung des unteren Laserniveaus durch Fermi-Resonanz zweier energetisch eng benachbarter Schwingungsniveaus des CO₂-Moleküls. Der Übergang 10P(20) findet also im Zehnerband zwischen $J = 19 \rightarrow J' = 20$ statt und hat eine Vakuumwellenlänge von 10.5912 μm . Es handelt sich dabei um den

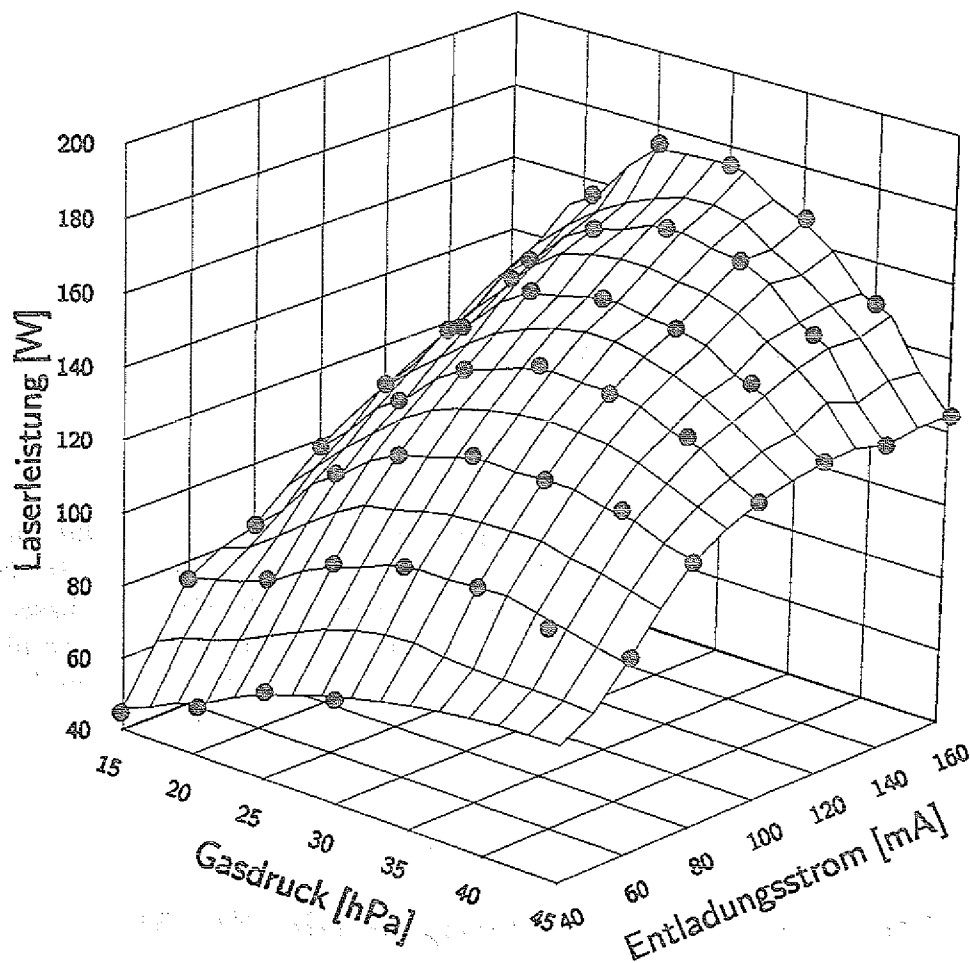


Abb. 2.1: Ausgangsleistung des CO₂-Lasers mit Spiegelresonator auf der 10P(20)-Linie bei einem Gasdurchsatz von $\dot{V} = 0.3 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ (Normkubikmeter pro Stunde) in Abhängigkeit vom Gasdruck p und dem Entladungsstrom I . Die Meßpunkte sind mit \bullet gekennzeichnet.

stärksten CO₂-Laserübergang, der typischerweise in einem Laser mit Spiegelresonator anschwingt.

Abb. 2.1 zeigt die Variation der Laserleistung in Abhängigkeit von Gasdruck und Entladungsstrom auf der 10P(20)-Linie bei einem Gasdurchsatz von $\dot{V} = 0.3 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ an Lasergas. Als Lasergas wird ein Gemisch aus Helium, Stickstoff und Kohlendioxid im Verhältnis 82 : 13.5 : 4.5 verwendet. Man erkennt eine starke Abhängigkeit der Laserleistung vom Entladungsstrom, der hier apparativ auf 160 mA begrenzt ist. Weiterhin mißt man eine Abhängigkeit vom Gasdruck, die bei höheren Strömen noch ausgeprägter ist. Bei einem Druck von 2.8 kPa wird das Maximum der Ausgangsleistung erreicht. Dagegen ist die Abhängigkeit der Laserleistung vom Gasdurchsatz im Bereich von $0.2 - 0.6 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ nur schwach.

Bei einem Druck von 2.8 kPa, einem Entladungsstrom von 80 mA und einem Gasdurchsatz von $\dot{V} = 0.2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$ liefert der Laser eine cw-Leistung von 100 W, die für die meisten Experimente vollkommen ausreichend ist.

Für die Abstimmung des Lasers auf die verschiedenen Emissionslinien des CO_2 -Moleküls wird ein goldbedampftes Aluminiumgitter mit 1200 Strichen pro Millimeter verwendet, das an Stelle des konkaven Resonatorendspiegels eingebaut wird. In Abb. 2.2 sind die maximal erreichbaren Ausgangsleistungen bei den zugänglichen Emissionslinien des CO_2 -Lasers dargestellt. Die Struktur der einzelnen Bänder ist in sehr guter Übereinstimmung mit Literaturangaben, z.B. [Kneu89]. Ein Vergleich der mit Gitter und mit Spiegelresonator gemessenen Ausgangsleistungen zeigt, daß sich auf fast allen Linien 60–80 % des Maximalwertes erreichen lassen.

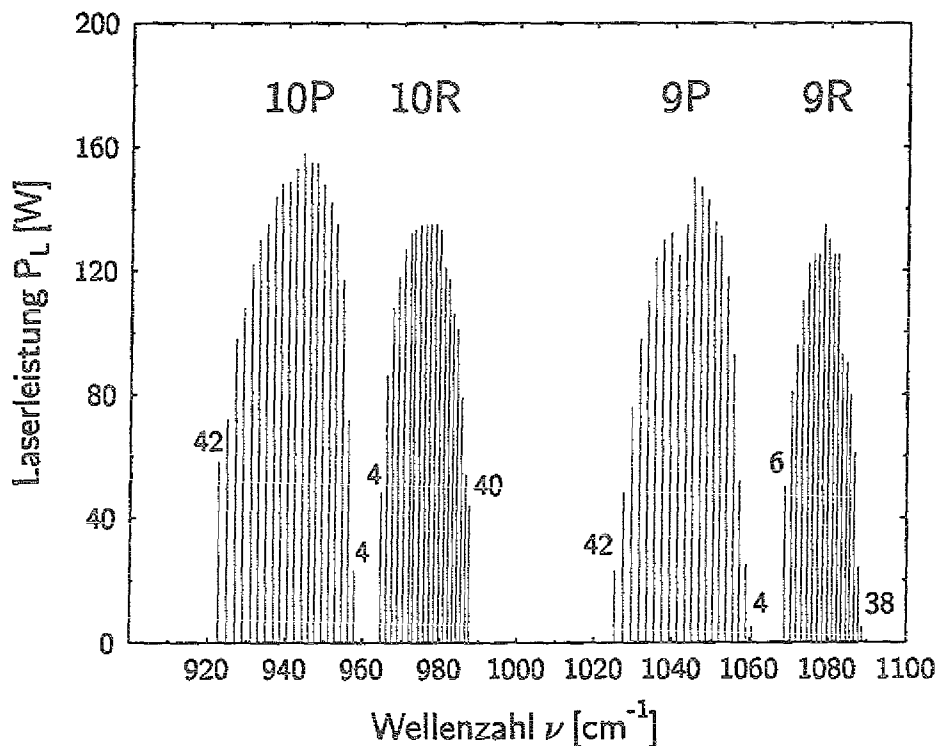


Abb. 2.2: Auftragung der erzielten Laserleistungen des mit einem Gitter abgestimmten Lasers auf den zugänglichen CO_2 -Emissionslinien in Abhängigkeit von der Wellenzahl.

2.2 Das CO₂-Hochleistungslasersystem

Das CO₂-Hochleistungslasersystem arbeitet nach dem Oszillator-Verstärker-Prinzip. Eine Beschreibung des Systems findet sich in [Biel92].

Als Oszillator dient ebenfalls ein gleichstromangeregter CO₂-Laser, der auf der 10P(20)-Linie im TEM₀₀-Mode schwingt. Dieser kann wahlweise kontinuierlich betrieben oder mit Hilfe einer Pockelszelle auf gepulsten Betrieb ($\tau_p = 30$ ns) umgestellt werden. Die maximale mittlere Leistung beträgt 250 W.

Das Verstärkersystem MIDAS (MICrowave DIScharge Amplifier System) besteht aus 24 axial beströmten Modulen, in denen durch Mikrowellenanregung bei einer Frequenz von 2.45 GHz in einem Lasergasgemisch eine Entladung unterhalten wird. Es besitzt eine Gesamtlänge von 18 m bei einer aktiven Länge von 7.2 m. Der durch ein Teleskop an den Durchmesser der Entladungsrohre angepaßte Oszillatorstrahl kann durch MIDAS auf eine maximale Leistung von 10 kW verstärkt werden. Für die Experimente wurden jedoch nur max. 800 W eingesetzt, wozu bereits 2 Module ausreichen.

Das Strahlführungssystem, welches den Schutz vor dem für das menschliche Auge unsichtbaren Laserlicht gewährleistet, ist so aufgebaut, daß durch einen einzigen Spiegel der Betrieb der Laserchemie von Niederleistungs- auf Hochleistungslaser umgestellt werden kann.

Kapitel 3

Absorptionsmessungen an den Reaktionsgasen

Der Einsatz des CO₂-Lasers für die Laserchemie auch bei Wellenlängen, die von der 10P(20)-Linie bei 10.591 μm (Vakuumwellenlänge) abweichen, macht es erforderlich, das Absorptionsspektrum der verwendeten Reaktivgase im Wellenlängenbereich zwischen 9.2 μm und 10.8 μm zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde am Institut für Laser- und Plasmaphysik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Rahmen einer Diplomarbeit [Hage93] ein Experiment aufgebaut, welches die Messung der Absorption von CO₂-Laserstrahlung durch die Prozeßgase unter verschiedenen Bedingungen (Druck, Temperatur, Absorptionslänge) erlaubt. In diesem Kapitel werden experimentelle Absorptionsdaten für Silan, Ammoniak, Ethin, Silan/Argon- und Silan/Diboran-Gemische vorgestellt und diskutiert. Weiter wird für Silan ein Modell entwickelt, mit dem sowohl das gemessene Absorptionsverhalten als auch die Werte aus der Literatur erklärt werden können.

3.1 Grundlagen der Absorption gasförmiger Substanzen

Die makroskopische Beschreibung der linearen Absorption von Stoffen beruht auf dem differentiellen Lambert-Beerschen Gesetz. Betrachtet man die Intensitätsänderung dI einer Strahlung der Frequenz ν und Intensität I in einem absorbierenden Gas bei Druck p auf der infinitesimalen Strecke dl , so erhält man

$$dI(\nu) = -I(\nu) \cdot \alpha \cdot p \, dl \quad (3.1)$$

Im Falle der linearen Absorption ist der Absorptionskoeffizient α nicht von der Intensität abhängig, und man erhält durch Integration von Gl. (3.1) mit

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\alpha \cdot p \cdot l} \quad (3.2)$$

die integrale Form des Lambert-Beerschen Gesetzes. Trägt mehr als ein Übergang zur Absorption bei, so ist über die entsprechenden Absorptionskoeffizienten für die einzelnen Übergänge zu summieren, also

$$\alpha = \sum_i \alpha_i \quad (3.3)$$

Der Absorptionskoeffizient für eine isolierte Moleküllinie mit Linienmittenfrequenz ν_0 berechnet sich dabei aus dem Linienprofil $P(\nu, \nu_0)$ und der Linienstärke $S(\nu)$ zu

$$\alpha(\nu) = S(\nu) \cdot P(\nu, \nu_0) \quad (3.4)$$

$S(\nu)$ ist ein quantenmechanisch berechenbarer Faktor, der vom betrachteten Molekül und Vibrations-Rotations-Übergang abhängt. Die Form der Funktion $P(\nu, \nu_0)$, die das normierte Linienprofil beschreibt, hängt dabei von den für die gegebene Situation vorherrschenden Verbreiterungsmechanismen ab. Neben der natürlichen Linienbreite, welche eine Folge der endlichen Lebensdauer der beteiligten Niveaus ist, sind hier vor allem die Dopplerverbreiterung unter dem Einfluß der thermischen Bewegung der absorbierenden Spezies und die Druckverbreiterung durch Stöße gleicher Moleküle untereinander (Eigenverbreiterung) und von Molekülen mit anderen Spezies (Fremdverbreiterung) zu nennen.

Für dopplerverbreiterte Übergänge ergibt sich dabei aus der Maxwell-Verteilung der thermischen Teilchengeschwindigkeit für das Linienprofil eine Gauß-Funktion:

$$P_D(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot \delta_D} \cdot \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\delta_D^2}\right) \quad (3.5)$$

mit der Dopplerbreite δ_D (HWe⁻¹M):

$$\delta_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad (3.6)$$

Hierbei ist m die Molekülmasse. Die Dopplerbreite ist also der Linienfrequenz ν_0 und der Wurzel aus der Temperatur T proportional. Für die volle Dopplerbreite Δ_D bei halbem Maximum gilt $\Delta_D = 2\delta_D \sqrt{\ln 2}$.

Rein druckverbreiterte Übergänge werden durch ein Lorentz-Profil beschrieben, welches mit der Lorentzbreite δ_L (HWHM) lautet:

$$P_L^*(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\nu}{\nu_0} \cdot \left[\frac{\delta_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta_L^2} - \frac{\delta_L}{(\nu + \nu_0)^2 + \delta_L^2} \right] \quad (3.7)$$

Zu beachten ist, daß sich das Maximum nicht bei ν_0 , sondern bei $\nu_{\max} = \sqrt{\nu_0^2 + \delta_L^2}$ befindet. Bei nicht zu hohem Druck ($\delta_L \ll \nu_0$) und einer einfallenden Strahlung in der Nähe der Linienmitte ($\nu \approx \nu_0$) ergibt sich für Gleichung (3.7) eine Vereinfachung. Dieses sogenannte „einfache“ Lorentz-Profil,

$$P_L(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\delta_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta_L^2} \quad (3.8)$$

läßt sich besonders gut zur Auswertung von Absorptionsmessungen verwenden. Es hat ein Maximum bei ν_0 , und für den Absorptionskoeffizienten gilt an dieser Stelle $\alpha(\nu_0) \propto p \cdot \delta_L^{-1}$. Die volle Lorentzbreite Δ_L bei halbem Maximum ist $\Delta_L = 2\delta_L$. Meistens wird die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Druckverbreiterung durch eine empirische Formel der Art

$$\Delta_L(p, T) = \gamma \cdot \frac{p^\delta}{T^\beta} \quad , \quad (3.9)$$

mit stoffabhängigen Parametern β , γ und δ beschrieben.

Oft ist es so, daß nicht einer der beiden Verbreiterungsmechanismen — Dopplerverbreiterung und Druckverbreiterung — den anderen völlig überwiegt, sondern daß beide von vergleichbarem Einfluß sind. Dies ist bei mäßigen Temperaturen (Raumtemperatur) und Drücken von einigen hPa der Fall, da nicht zu schwere Moleküle dann eine Dopplerbreite von einigen 10 MHz besitzen und 5 MHz/hPa ein typischer Wert für die Druckverbreiterung ist. In diesem Fall ergibt sich das resultierende Linienprofil aus der Faltung der beiden Einzelprofile zum sogenannten Voigt-Profil:

$$P_V(\nu, \nu_0) = 2 \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta_D} \cdot V(A, B) \quad (3.10)$$

mit

$$V(A, B) = \frac{A}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{A^2 + (B - u)^2} du$$

und

$$A = \frac{\Delta_L}{\Delta_D} \cdot \sqrt{\ln 2}$$

$$B = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta_D} \cdot 2\sqrt{\ln 2} \quad .$$

Die natürliche Linienbreite kann dagegen für Übergänge im Infraroten meist völlig vernachlässigt werden. Bei höheren Laserleistungen, hohen Molekülgeschwindigkeiten oder kleinen Strahldurchmessern kommen noch andere Verbreiterungsmechanismen zu den bisher genannten hinzu, so z.B. die Sättigungsverbreiterung unter dem Einfluß hoher Intensitäten oder die Flugzeitverbreiterung unter dem Einfluß einer kurzen Verweilzeit im Strahlungsfeld. Eine detaillierte Diskussion und Herleitung der verschiedenen Mechanismen findet sich in [Demt91].

Neben der grundsätzlichen Frage zur Existenz geeigneter Übergänge, welche spektral in der Nähe entsprechender Emissionslinien des CO₂-Lasers liegen sollten, haben daher folgende Punkte signifikanten Einfluß auf das Absorptionsverhalten:

Gasdruck: Ist der spektrale Abstand zwischen der i.a. sehr schmalbandigen Emissionslinie des CO₂-Lasers (\approx MHz) und der Absorptionslinie des Gasmoleküls im Bereich einiger Dopplerbreiten der Moleküllinie, so können diese Moleküle bei kleinen Drücken praktisch keine Strahlung absorbieren. Erst mit steigendem Druck

schiebt sich die Absorptionslinie infolge der Druckverbreiterung über das Profil der Laserstrahlung, so daß ab einer bestimmten Druckschwelle eine starke Zunahme der Absorption festzustellen ist. Der Absorptionskoeffizient gehorcht dann in einem begrenzten Druckbereich einem Potenzgesetz, $\alpha = (p/A)^B$, mit stoffabhängigen empirischen Konstanten A und B . Da die Fläche unter dem Absorptionsprofil konstant bleibt, reduziert sich sein Maximum unter dem Einfluß zunehmenden Druckes immer weiter und der Absorptionskoeffizient sinkt für höhere Drücke wieder. Ein derartiges Absorptionsverhalten zeigt z.B. Silan bei der Emissionslinie 10P(20) des CO₂-Lasers für niedrige spektrale Energiedichten (siehe dazu als Beispiel Abb. 3.9 in Abschnitt 3.4).

Gastemperatur: Die Temperatur des Absorptionsmediums hat in zweifacher Weise Einfluß auf das Absorptionsverhalten eines Stoffes. Zum einen spielt die Dopplerverbreiterung eine Rolle, zum anderen kann der Fall auftreten, daß bei erhöhter Temperatur wegen der sich ändernden Besetzungsdichte Absorption in Übergängen erfolgt, die bei Raumtemperatur keine Rolle spielen.

Aufgrund von Anharmonizitäten im Molekülpotential, welche durch intramolekulare Kopplung wie z.B. die Coriolis-Wechselwirkung, aber auch durch Zentrifugalverzerrung hervorgerufen werden, sind die energetischen Abstände der Vibrationsniveaus im allgemeinen nicht äquidistant, sondern der Energieabstand ändert sich mit der Quantenzahl. Der häufigste Fall ist dabei eine Verringerung des energetischen Abstandes mit zunehmenden Quantenzahlen.

Bedingt durch die Veränderung der Übergangsenergien ist es nun möglich, daß Übergänge zwischen höheren Niveaus $i \rightarrow i + 1$, $i \neq 0$ in besserer Übereinstimmung mit der Energie der einfallenden Laserphotonen sind, als dies für den Übergang aus dem Grundzustand $0 \rightarrow 1$ der Fall ist und somit die Absorption erhöht wird. Dieser Prozeß spielt bei nur geringer Abweichung der Gastemperatur von 300 K zumindest für Silan keine Rolle, da der energetische Abstand zwischen zwei Vibrationsniveaus (0.12 eV für $v_4 = 0 \rightarrow v_4 = 1$ bei der absorbierenden ν_4 -Fundamentalschwingung des Silans) wesentlich größer ist als die thermische Energie von 0.026 eV der Moleküle bei Raumtemperatur.

Intensität der Strahlung: Die Intensität der benutzten Strahlung hat Einfluß auf das Absorptionsverhalten von Stoffen. Hier sind vor allem die Multiphotonenprozesse, wie sie bei Verfahren zur Isotopentrennung mit Lasern eingesetzt werden, zu nennen. Wegen der niedrigen Laserleistung und des hohen Gasdruckes spielt die Multiphotonenanregung bei den hier betrachteten Gasen jedoch keine Rolle [Hoes93].

3.2 Der Aufbau des Absorptionsexperiments

Abb. 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Absorptionsaufbaus. Alle gasführenden Teile sind aus Sicherheitsgründen von einer Schutzhaube umgeben.

Der Meßaufbau macht von zwei getrennten Detektoren für das Referenz- und das Absorptionssignal Gebrauch, deren Aufbau und Funktionsweise ausführlich in [Hage93] beschrieben sind. Man kann prinzipiell auch mit einem Detektor auskommen, wenn man den Referenzstrahl mit einer anderen Frequenz moduliert als den Absorptionsstrahl und beide Strahlen zugleich auf den Detektor fallen läßt. Dieses Verfahren hat aber zwei Nachteile:

1. Durch die Beaufschlagung mit zwei Strahlen addiert sich die thermische Belastung des Detektors, was bei empfindlichen Systemen zu Schäden führen kann.
2. Ist die Kohärenzlänge der eingesetzten Strahlung, wie hier beim CO₂-Laser, größer als der Weglängenunterschied in den beiden Strahlwegen, so kommt es beim Zusammenführen der beiden Teilstrahlen auf dem Detektor zu Interferenzeffekten, welche das Resultat verfälschen.

Der vom CO₂-Laser kommende Strahl wird durch einen Strahlteiler aus ZnSe in einen Referenz- und einen Signalstrahl aufgeteilt. Beide Teilstrahlen fallen auf einen Chopper, welcher für die Modulation der beiden Strahlen mit unterschiedlicher Frequenz sorgt. Zwei Lichtschranken nehmen dabei synchron die Auf-/Zu-Zeiten des Choppers für jeden Kanal auf. Die Drehzahlregelung des Choppers und die Aufbereitung der Lichtschrankensignale übernimmt das Speisegerät des Choppers. Der Signalstrahl durchquert die Absorptionskammer und wird dann durch Abschwächer soweit gedämpft, daß er vom pyroelektrischen Detektor für das Absorptionssignal verarbeitet werden kann. Der modulare Aufbau der Absorptionskammer ermöglicht unterschiedlich lange Absorptionswege zwischen 2 und 32 cm. Der vom Chopper modulierte Referenzstrahl wird ebenfalls durch eine Abschwächerbank in der Intensität reduziert und fällt auf den pyroelektrischen Detektor für das Referenzsignal. Der Abschwächungsfaktor in beiden Signalwegen beträgt ca. 10^{-3} – 10^{-4} .

Die Ausgangssignale der Detektoren und des Choppers werden zwei getrennten Lock-In-Verstärkern zugeführt. Nach entsprechender Verstärkung und Filterung gelangen die Ausgangssignale der Lock-In-Verstärker auf ein Ratiometer, wo das Verhältnis der beiden Spannungen gebildet und auf einer Anzeige dargestellt wird. Ein Schreiber Ausgang des Ratiometers liefert ein zum Spannungsverhältnis proportionales Signal, welches dem einen Kanal eines *x-y*-Schreibers zugeführt wird. Der andere Kanal des *x-y*-Schreibers wird mit einem zum Druck in der Absorptionskammer proportionalen Spannungssignal betrieben.

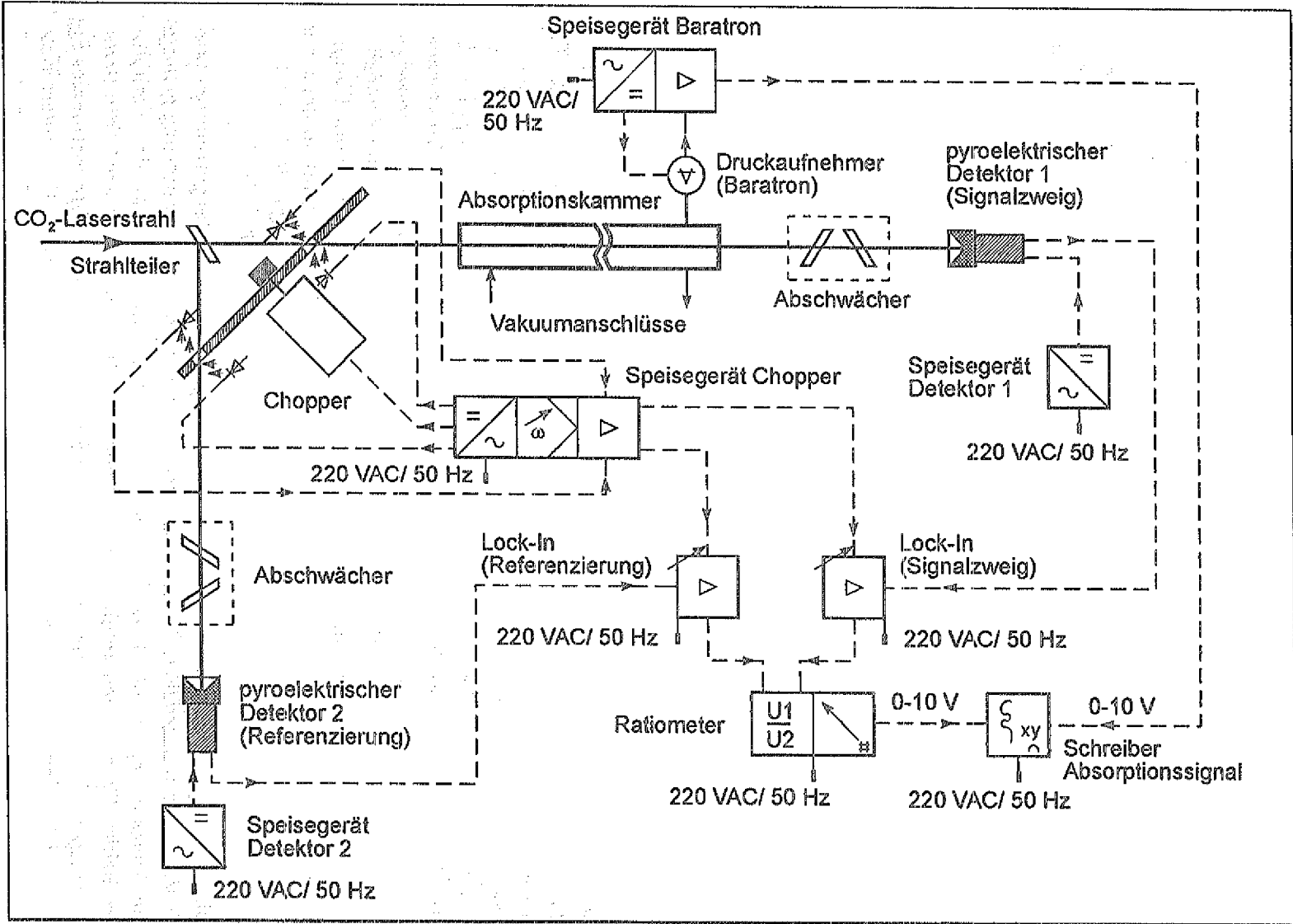


Abb. 3.1: Strahlengang und elektronische Auswertung von Referenz- und Absorptionssignal beim Absorptionaufbau in schematischer Darstellung.

3.3 Messungen zur Absorption von CO₂-Laserstrahlung

Im folgenden Abschnitt werden experimentelle Absorptionsdaten für Silan, Ammoniak, Ethin, Silan/Argon- und Silan/Diboran-Gemische im Druckbereich von 0 bis 100 kPa bei Raumtemperatur im 9- μ m und 10- μ m Band vorgestellt.

3.3.1 Versuchsbedingungen

Um Vergleiche zu ermöglichen, wurden alle Messungen unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführt. Sie sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Einer genaueren Betrachtung bedarf die spektrale Breite $\Delta\nu_{\text{Laser}}$ (auch Bandbreite genannt) der Emissionslinie des Laser-Oszillators: Für Laser, die im Ein-Moden-Betrieb Einzelpulse der Dauer T aussenden, kann zur Abschätzung der Bandbreite die Relation

$$\Delta\nu_{\text{Laser}} \approx \frac{1}{2\pi T} \quad (3.11)$$

herangezogen werden. Sehr viel komplizierter wird die Situation für Laser, die, wie im vorliegenden Fall, im Dauerbetrieb emittieren. Die Bandbreite wird dann nicht mehr durch den Laser-Prozess, sondern durch den Störpegel der Umgebung bestimmt. Erschütterungen, Druckschwankungen, thermische Veränderungen und Fluktuationen der Photonendichte führen zu kurz- und langzeitigen Schwankungen der Laserfrequenz [Webe72]. Im vorliegenden Fall resultiert daraus eine Begrenzung der Frequenzstabilität auf 10 MHz. Im weiteren wird wie folgt vorgegangen: Für den passiven Resonator (ohne Verstärkungsmedium) gilt:

$$\Delta\nu_{\text{Laser}} = \delta\nu_{\text{Laser}} \cdot \frac{1 - R}{\pi \sqrt{R}}, \quad (3.12)$$

wobei $\delta\nu_{\text{Laser}}$ der longitudinale Modenabstand ist und sich aus der Formel $c/2L$ berechnet (L ist die Resonatorlänge). Ohne Beugungsverluste, die hier vernachlässigt werden können, ergibt sich R aus den Reflektivitäten $r_1 = 1$ (Endspiegel) und $r_2 = 0.5$ (Auskoppelspiegel) des Resonators zu $R = \sqrt{r_1 r_2}$. Als Abschätzung der Bandbreite nach oben liefert diese Formel $\Delta\nu_{\text{Laser}} = 2.9$ MHz für den Laserresonator, bei dem das verstärkende Medium für eine zusätzliche spektrale Einengung der Linie sorgen würde. Wird diese durch Halbierung des obigen Wertes angenähert, ergibt sich abschätzungsweise $\Delta\nu_{\text{Laser}} = 1.5$ MHz, was als Ausgangswert für die weiteren Rechnungen herangezogen wird. Die spektrale Breite $\Delta\nu_{\text{Laser}}$ geht zusammen mit dem Strahldurchmesser $3w_0$ und der mittleren Laserleistung \bar{P}_{opt} am Ort der Absorptionskammer in die spektrale Energiedichte g_{Ph} des Laserstrahls ein:

$$g_{\text{Ph}} = \frac{I_L}{c \cdot \Delta\nu_{\text{Laser}}} = \frac{\bar{P}_{\text{opt}}}{c \cdot \pi \left(\frac{3w_0}{2}\right)^2 \cdot \Delta\nu_{\text{Laser}}}, \quad (3.13)$$

Versuchsparameter	Wert
CO ₂ -Laser	
Gasstrom	$\dot{V} = 0.2 \text{ Nm}^3\text{h}^{-1}$
Gasmischung	$\dot{V}_{\text{He}} : \dot{V}_{\text{N}_2} : \dot{V}_{\text{CO}_2} = 82 : 13.5 : 4.5$
Entladungsdruck	$p = 10 \text{ mbar}$
Entladungsstrom	$I = 70 \text{ mA}$
Breite des Verstärkungsprofils	$\delta\nu_V \approx 60 \text{ MHz}$
Überwiegender Verbreiterungsmechanismus	Gauß-Verbreiterung
Transversalmode	TEM ₀₀
Longitudinaler Modenabstand	$\delta\nu_{\text{Laser}} = 26 \text{ MHz}$
Spektrale Breite der Emissionslinie	$\Delta\nu_{\text{Laser}} = 1.5 \text{ MHz}$
Frequenzstabilität	$\approx 10 \text{ MHz}$
Mittlere Laserleistung	$P_L = 25 \text{ W}$
Strahldurchmesser	$3w_0 = 18 \text{ mm}$
Spektrale Energiedichte	$\rho_{\text{Ph}} \approx 10^{-10} \text{ Jsm}^{-3}$
Absorptionszelle	
Absorptionslänge	$l = 2 \text{ cm}, 32 \text{ cm}$ (siehe Text)
Durchmesser der Zelle	$d = 36 \text{ mm}$
Mittlere Strahlungsleistung	$\bar{P}_{\text{opt}} = 10 \text{ W}$
Anfangsdruck	$p_a \leq 50 \text{ Pa}$
Pumpenenddruck	$p_{\text{end}} \leq 0.5 \text{ Pa}$
Leckrate	$q_L \leq 2 \cdot 10^{-7} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$
Chopper	
Modulationsfrequenz Referenzstrahl	$f_{\text{Ref}} = 80 \text{ Hz}$
Modulationsfrequenz Absorptionsstrahl	$f_{\text{Abs}} = 64 \text{ Hz}$

Tab. 3.1: Experimentelle Bedingungen bei den Absorptionsmessungen (Angaben z.T. nach [Hage93]).

wobei I_L die mittlere Intensität der Strahlung ist, die über den Bereich $3w_0$ als konstant angesetzt wird. Vor jeder Meßreihe wurden die beiden Achsen des Schreibers kalibriert, indem am Referenz-Lock-In-Verstärker eine definierte Abschwächung vorgegeben bzw. für die Druckkalibrierung ein definierter Kammerdruck eingestellt wurde. Nach dem Einstellen einer neuen CO₂-Linie wurde vor jeder Einzelmessung zunächst die Kammer evakuiert. Der dann aufgenommene Wert der Absorption wurde zu Null gesetzt und alle folgenden Werte darauf bezogen. Anschließend wurde die Kammer langsam mit dem Probegas geflutet, wobei die Anstiegsrate des Druckes je nach Stärke der auftretenden Absorption zwischen 0.1 und 0.5 kPa s⁻¹ betrug. Nach Abschluß dieser Messung wurde die Prozedur für die nächste CO₂-Linie wiederholt.

Die Messungen am Silan, Ammoniak und Silan/Diboran-Gemisch wurden mit der 2 cm langen und damit kürzesten Kammer durchgeführt. Die erwartete starke Absorption in diesen Gasen hat sich in den Messungen auch bestätigt. Für Ethin dagegen betrug die Länge der Absorptionskammer 32 cm.

Stellt man einen festen Druck ein und beobachtet während der Absorption den Kammerdruck über einen Zeitraum von mehreren Minuten, so ist für die Gase Silan, Ammoniak und Ethin keine zeitliche Veränderung festzustellen. Damit sind chemische Reaktionen, die das Messergebnis verfälschen können, ausgeschlossen. Deckt man den Laserstrahl nach Fluten der Absorptionskammer ab, so sinkt der Druck um einige hPa und steigt nach Freigabe der Strahls wieder auf seinen alten Wert an. Aus dem Druckunterschied ergibt sich eine Erhöhung der mittleren Gastemperatur durch den Laserstrahl von 3 K. Offenbar wird also das Gas nicht nennenswert durch den Laserstrahl aufgeheizt, da die so zugeführte Wärme hinreichend effektiv über die Kammerwände, etc. wieder abgeführt wird. Die gemäß

$$Q = c_p m \Delta T = c_p \rho V \Delta T \quad (3.14)$$

(Daten für Silan: $c_p = 1331 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\rho_{\text{SiH}_4} = 1.31 \text{ kg m}^{-3}$, $V = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ und $T_Z = 300 \text{ K}$) der Temperaturdifferenz $\Delta T = 3 \text{ K}$ entsprechende Energiezufuhr beträgt jedenfalls nur ca. 0.1 J.

3.3.2 Auswertung der Meßkurven

Die Auswertung der Meßkurven erfolgt mit Hilfe des integralen Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot p \cdot l} \quad (3.15)$$

Der Absorptionskoeffizient α ergibt sich zu:

$$\alpha = \frac{\ln \left(\frac{I_0}{I} \right)}{p \cdot l} \quad (3.16)$$

wobei l die Absorptionslänge, p der Gasdruck und I und I_0 Laserintensitäten im Absorptions- bzw. Referenzzweig sind.

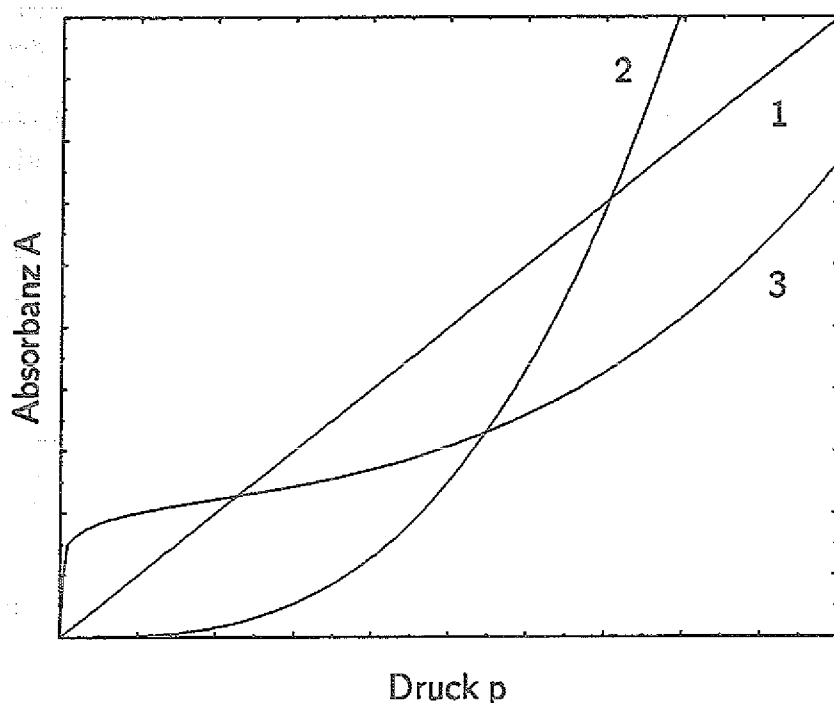


Abb. 3.2: Qualitativer Verlauf der Meßkurven in Abhängigkeit vom Druck.

Der Plotter zeichnet ein Spannungssignal auf, das der Absorbanz A [Kirk74]

$$A := \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.17)$$

entspricht. Trägt man die Absorbanz über dem Druck auf, so erhält man drei unterschiedliche Typen von Kurvenverläufen. Diese sind vereinfacht in Abb. 3.2 dargestellt. Zunächst erkennt man die mit (1) bezeichnete Gerade. Ein derartiger Verlauf ist für Ethin und für Silan im $9\text{-}\mu\text{m}$ -Band zu beobachten. Der beim Ammoniak für die weitaus meisten CO_2 -Laserlinien auftretende Verlauf ist in Abb. 3.2 mit (2) bezeichnet. Beim Silan ist der Kurvenverlauf (2) nur im Bereich des 10P -Bandes zu beobachten, ansonsten dominiert Kurvenverlauf (1). Hierbei nimmt die Absorbanz mit steigendem Druck zu, wobei man eine exponentielle Abhängigkeit erkennen kann. Der dritte beobachtete Verlauf (3) tritt bei einigen wenigen CO_2 -Laserlinien beim Ammoniak und Silan auf. Hier steigt die Absorbanz bereits bei niedrigem Druck zunächst stark an, um dann nach einer druckunabhängigen Phase in den bei (2) beschriebenen Verlauf überzugehen.

Aus den Meßkurven wird nach den Gln. (3.16) und (3.17) der Absorptionskoeffizient α gemäß der Formel

$$\alpha = \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{A}{p \cdot l} \quad (3.18)$$

bestimmt. Aus ihr wird auch ersichtlich, wie sich Unsicherheiten bei der Bestimmung von p und A auf α auswirken. So ist der relative Fehler bei der Druckbestimmung

i.a. (er hängt noch von der Schreiberaussteuerung ab) für kleine Druckwerte am höchsten (10 % für Silan bei 2.5 kPa) und nimmt zu höheren Werten hin ab (3 % bei 10 kPa und 1 % bei 80 kPa, ebenfalls für Silan). Für A entsteht der größte Ablesefehler bei kleinen Drücken und Kurvenverlauf (2) in Abb. 3.2, er liegt bei 10 %. Bei einigen Kurven, wie z.B. für Silan im 10P-Band, ist die Absorption bei hohen Drücken so groß, daß sich aufgrund des sehr kleinen transmittierten Signals thermische Schwankungen bemerkbar machen. Auch in diesem Fall beträgt der Fehler für die Absorbanz 10 %. Im Zwischenbereich sinkt er dagegen auf ca. 2 %. In die Unsicherheit für α geht dann als Maximumabschätzung die Summe der Fehler für A und p ein, wenn man davon ausgeht, daß die Kammerlänge l exakt bekannt ist. Für die im folgenden Abschnitt angegebenen Kurvenverläufe ist der Übersicht halber nur für die einzelnen Bereiche exemplarisch je ein Fehlerbalken angegeben. Zur Diagrammdarstellung von α über p wurden die Meßkurven nur für ausgewählte Drücke ausgewertet. Die Zwischenbereiche sind durch Linien miteinander verbunden.

3.3.3 Meßergebnisse für Silan

Abb. 3.3 zeigt den aus den Messungen bestimmten Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Silan bei der 10P(20)-Laserlinie im Druckbereich zwischen 0 und 20 kPa. Der Wert für α steigt bis 2.5 kPa stark an und geht dann in einen annähernd linearen Anstieg bis auf $(3.25 \pm 0.33) \cdot 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 20 kPa über.

Weitere Absorptionsmessungen wurden bei der 10P(20)-Laserlinie an Silan/Argongemischen durchgeführt. In Abb. 3.4 ist der Absorptionskoeffizient für reines Silan, ein 2:1- und 1:2-Silan/Argongemisch, bezogen auf den Silanpartialdruck, aufgetragen. Man erkennt zwei Entwicklungen: Zum einen, daß mit steigendem Argonanteil der Absorptionskoeffizient α bei konstantem Silanpartialdruck abnimmt und zum anderen, daß α bei höheren Drücken auch in Verdünnung mit Argon ansteigt bzw. konstant bleibt. Die Messungen an den Gasgemischen zeigen sehr deutlich, daß es im Hinblick auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Pyrolyseprozeß nicht ausreicht, Messungen an reinen Gasen zugrunde zu legen. So hängt vielmehr für Silan die IR-Absorption auf der 10P(20)-Linie stark von den Reaktionspartnern ab.

Die Absorption in Abhängigkeit vom Druck wurde nicht nur bei der 10P(20)-Linie, sondern auch auf allen weiteren zugänglichen Emissionslinien des Lasers (siehe Kapitel 2) gemessen. In Abb. 3.5 ist der Absorptionskoeffizient α exemplarisch für die beiden Druckwerte 2.5 kPa und 50 kPa dargestellt. Silan zeigt bei 2.5 kPa auf der 10P(20)-Linie mit $(8.2 \pm 1.6) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ die stärkste Absorption. Weitere Linien mit ähnlich hohem Absorptionskoeffizienten sind 10P(36), 10P(24) und 10R(12).

Im 9- μ -Band ist die Absorption dagegen nur schwach, die Werte für α liegen um eine Größenordnung unter dem für die 10P(20)-Linie. Mit zunehmendem Druck steigt die Absorption im 10- μ -Band so stark an, daß sie selbst mit der kürzesten Absorptionskammer nicht mehr gemessen werden konnte. Bei einem Druck von 50 kPa betrifft das, bis auf 10P(34), die Linien zwischen 10P(36) und 10P(20). In Abb. 3.5 ist das dadurch gekennzeichnet, daß die entsprechenden Balken an den oberen Rand des Diagramms stoßen. Die Abbildung zeigt aber auch, daß es neben Linien, bei denen α mit steigendem Druck zunimmt, auch Linien gibt, die die umgekehrte Entwicklung zeigen. Das ist z.B. für die 10R(12)-Linie der Fall, bei ihr geht α von $(7.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ (2.5 kPa) auf $(3.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ (50 kPa) zurück. Eine nennenswerte Zunahme der Absorption im 9- μ -Band wurde bis zu einem Druck von 50 kPa nicht gemessen.

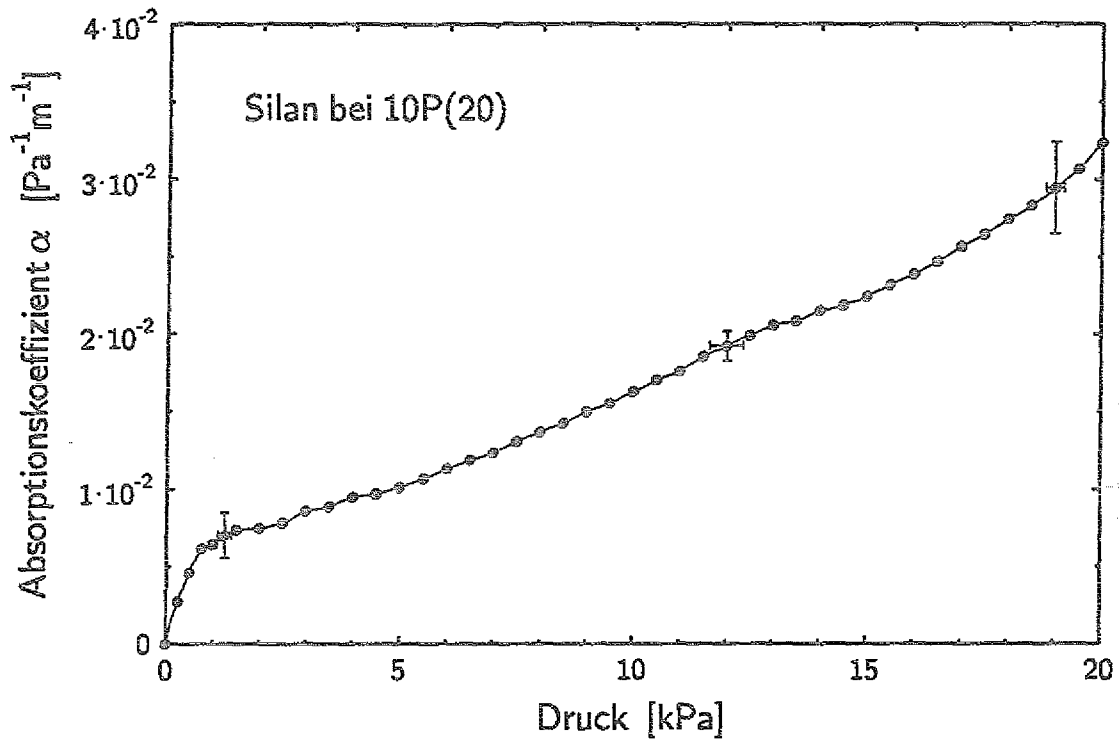


Abb. 3.3: Absorptionskoeffizient α von Silan im Druckbereich von 0 bis 20 kPa bei der 10P(20)-Linie des CO₂-Lasers und einer Absorptionslänge von 2 cm.

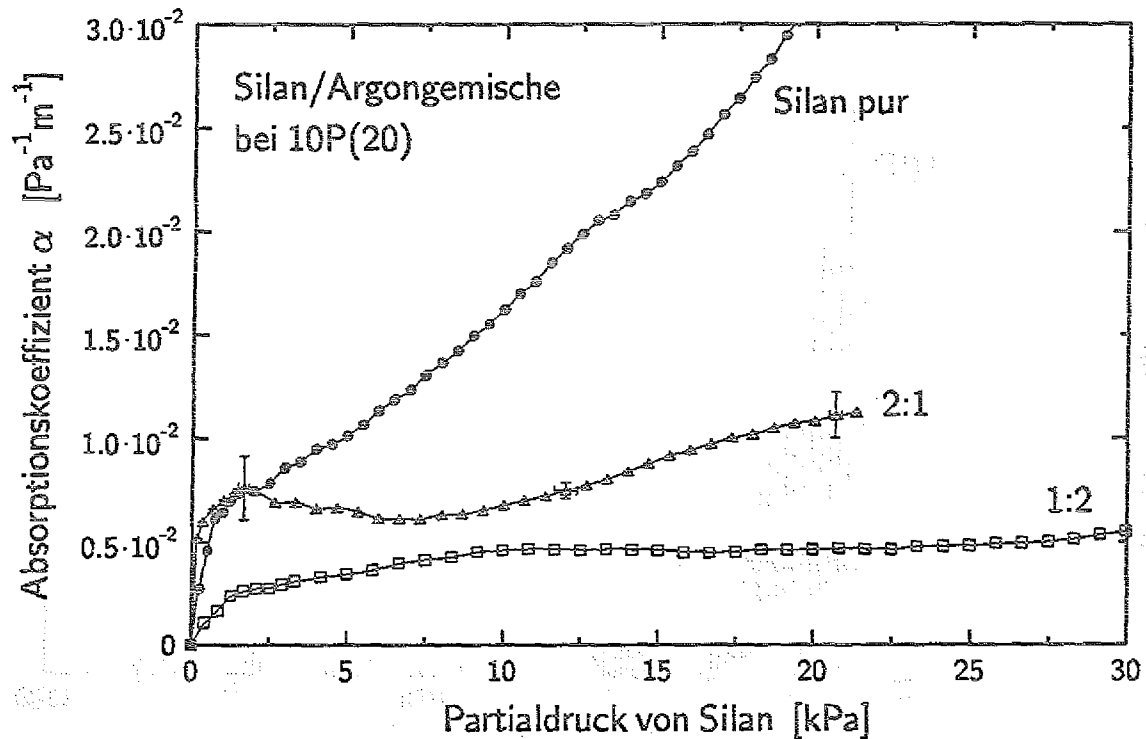


Abb. 3.4: Absorptionskoeffizient α von Silan im Gemisch mit Argon über dem Partialdruck im Bereich von 0 bis 30 kPa bei der 10P(20)-Linie des CO₂-Lasers und einer Absorptionslänge von 2 cm.

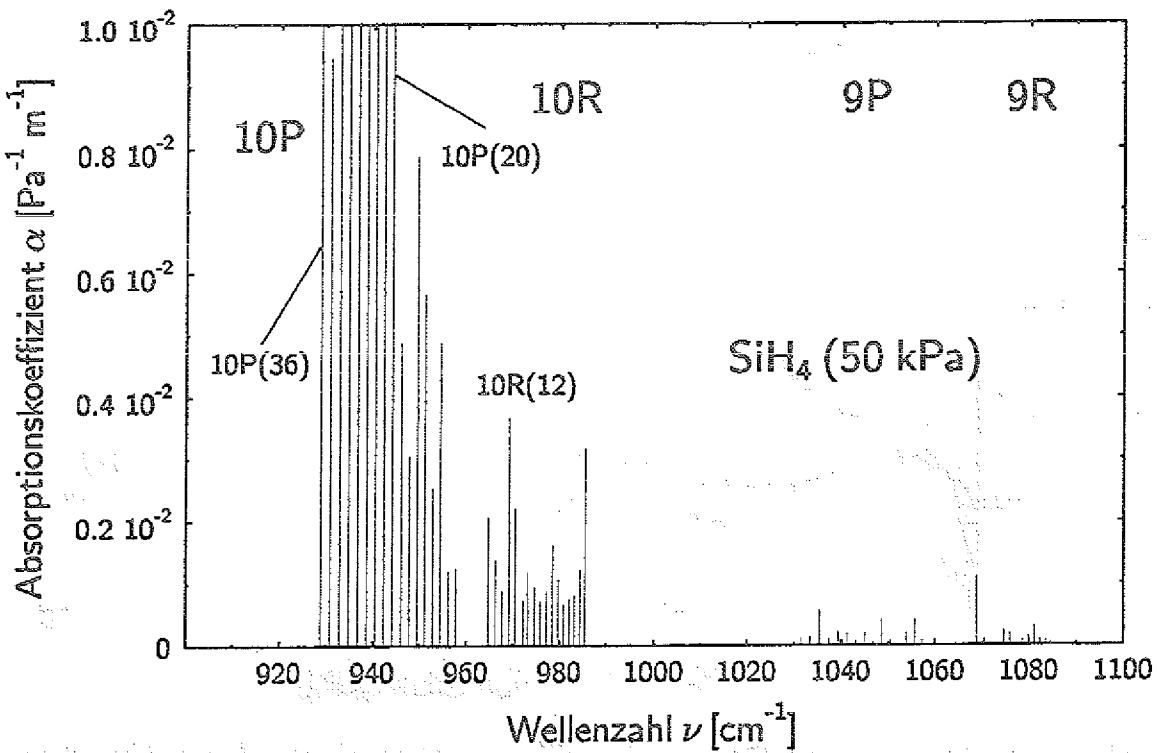
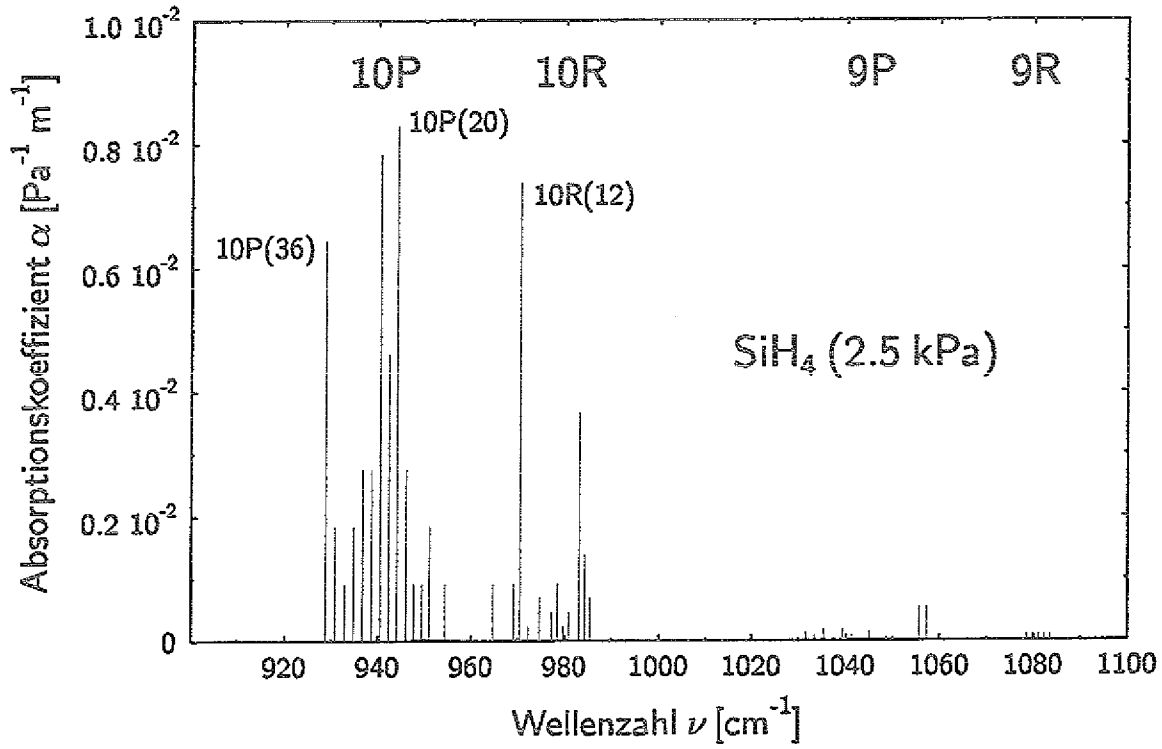


Abb. 3.5: Absorptionskoeffizient α von Silan bei einem Druck von 2.5 kPa (oben) und 50 kPa (unten) für die Emissionslinien des CO_2 -Lasers und einer Absorptionslänge von 2 cm.

3.3.4 Meßergebnisse für Ammoniak

Unter den gleichen Bedingungen wie für Silan wurden weitere Absorptionsmessungen an Ammoniak durchgeführt. Der Absorptionskoeffizient ist bei diesem Gas ebenfalls druckabhängig. Abb. 3.6 zeigt den Verlauf von α bei der 10P(20)-Linie im Druckbereich zwischen 0 und 100 kPa. Sowohl der Kurvenverlauf mit einem ausgeprägten Maximum unterhalb von 10 kPa als auch die absoluten Werte (z.B. $4 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei 100 kPa) stimmen hervorragend mit Messungen von Haggerty und Cannon [Hagg81] überein. Der dort verwendete Absorptionsaufbau ist mit dem hier vorgestellten vergleichbar. Gravierende Unterschiede gibt es jedoch bei den Betriebsdaten des CO₂-Lasers. Bei [Hagg81] arbeitete der Laser mit einer Pulsfrequenz von $\nu_p = 1 \text{ Hz}$ bei einer Pulsdauer von $\tau_p = 1 \text{ ms}$ und einer Pulsenergie von $E_p = 100 \text{ mJ}$, was einer Pulsleistung von $P_{\text{Puls}} = 100 \text{ W}$, aber nur einer mittleren Leistung von $\bar{P}_{\text{opt}} = 0.1 \text{ W}$ entspricht. Mit vergleichbarer spektraler Breite der Emissionslinie und Strahldurchmesser liegt nach Gl. (3.13) dann auch die spektrale Energiedichte des Lasers ρ_{Ph} um den Faktor 100 niedriger als bei den hier vorgestellten Messungen.

Für Ammoniak ist bei einer Steigerung der spektralen Energiedichte um den Faktor 100 keine Veränderung des Absorptionsverhaltens zu beobachten. Eine Erhöhung des Energiezufuhr ergibt sich demnach nur durch Wechselwirkung (z.B. Stöße) mit anderen Gasspezies. Wie sich α auf den verschiedenen Laserwellenlängen mit steigendem Druck ändert, ist ebenfalls untersucht worden. Abb. 3.7 zeigt die Situation

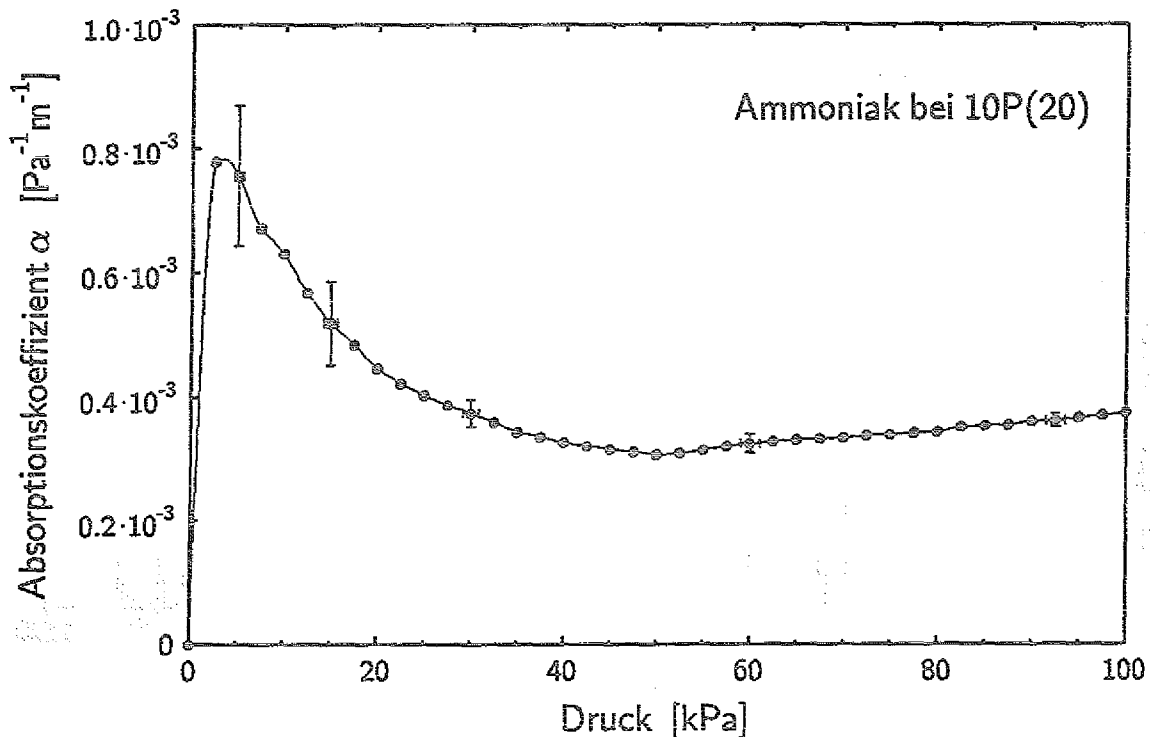


Abb. 3.6: Absorptionskoeffizient α von Ammoniak im Druckbereich von 0 bis 100 kPa bei der 10P(20)-Linie des CO₂-Lasers und einer Absorptionslänge von 2 cm.

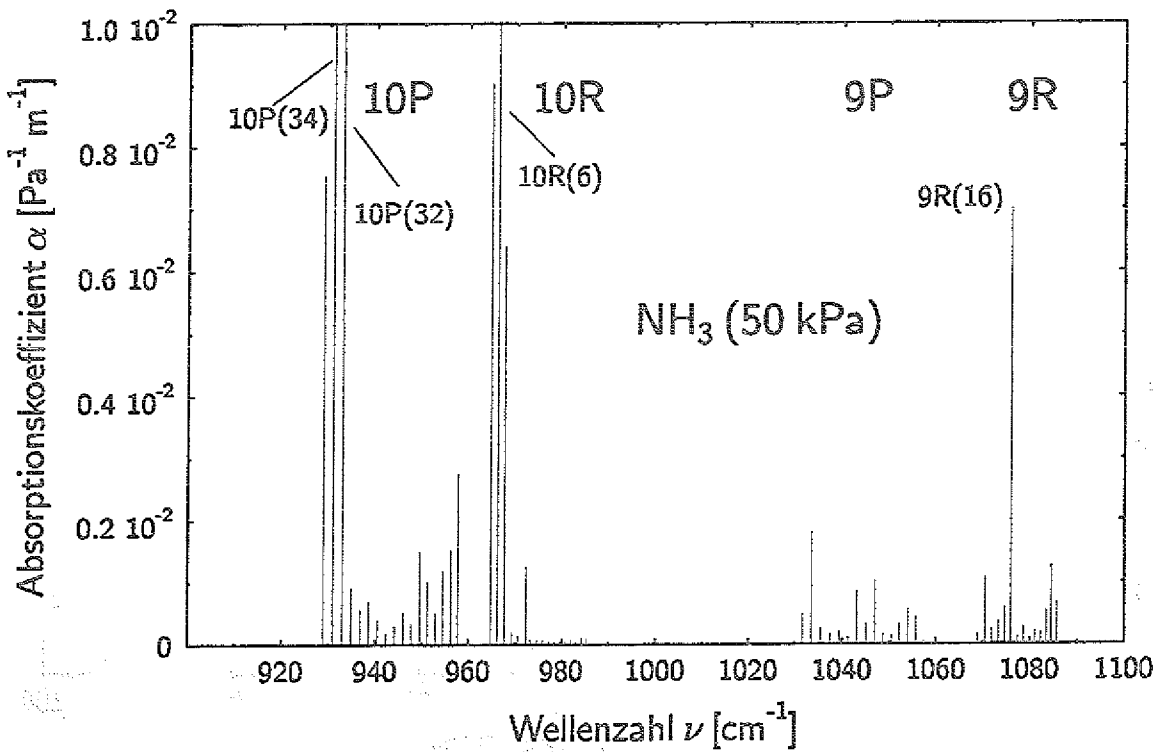
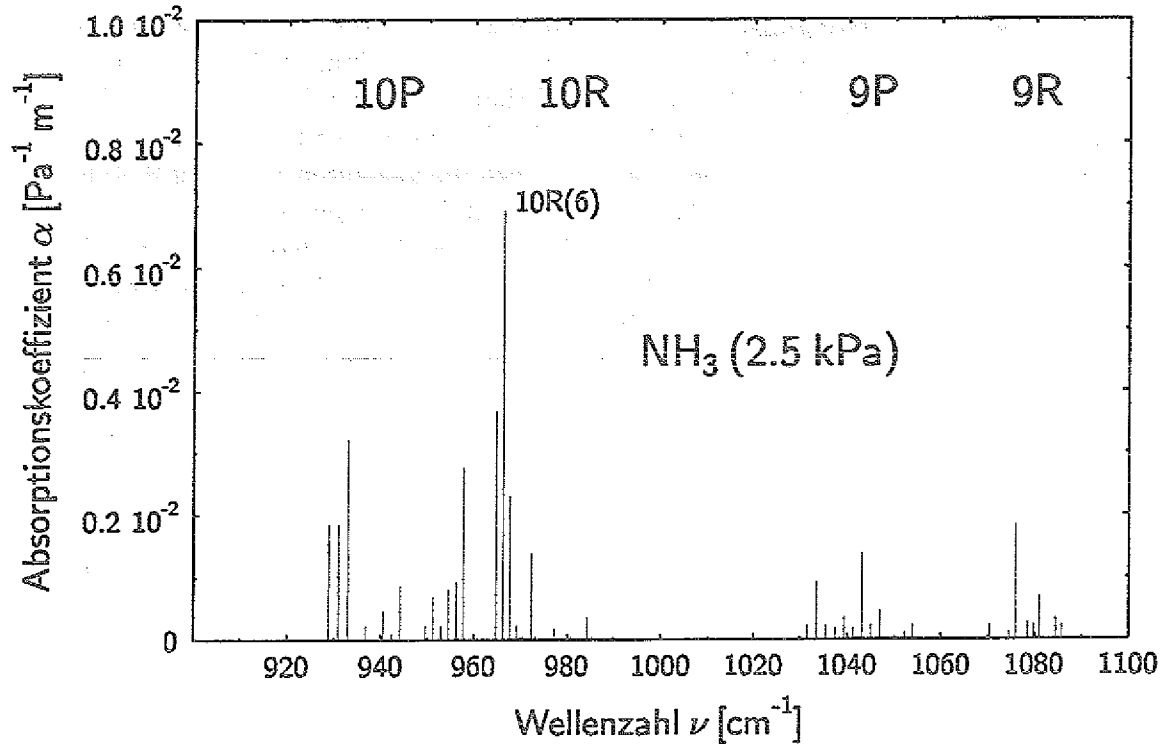


Abb. 3.7: Absorptionskoeffizient α von Ammoniak bei einem Druck von 2.5 kPa (oben) und 50 kPa (unten) für die Emissionslinien des CO₂-Lasers und einer Absorptionslänge von 2 cm.

für 2.5 kPa und 50 kPa. Bei dem niedrigen Druck erreichen nur wenige Linien einen Wert von $(2 - 4) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$. Eine Ausnahme bildet mit $(7 \pm 1) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ die Linie 10R(6), auf der, zusammen mit den Linien 10P(32) und 10P(34) bis zu einem Druck von 50 kPa, α auf über $10^{-2} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ ansteigt. Zum Vergleich dazu ist α bei 50 kPa auf der 10P(20)-Linie mit $(3.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ eher klein. Bis auf die Linie 9R(16) mit $\alpha = (7.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ bei 50 kPa, ist der Absorptionskoeffizient im 9- μ -Band, wie schon beim Silan, kaum druckabhängig und kleiner als $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$.

3.3.5 Meßergebnisse für Ethin

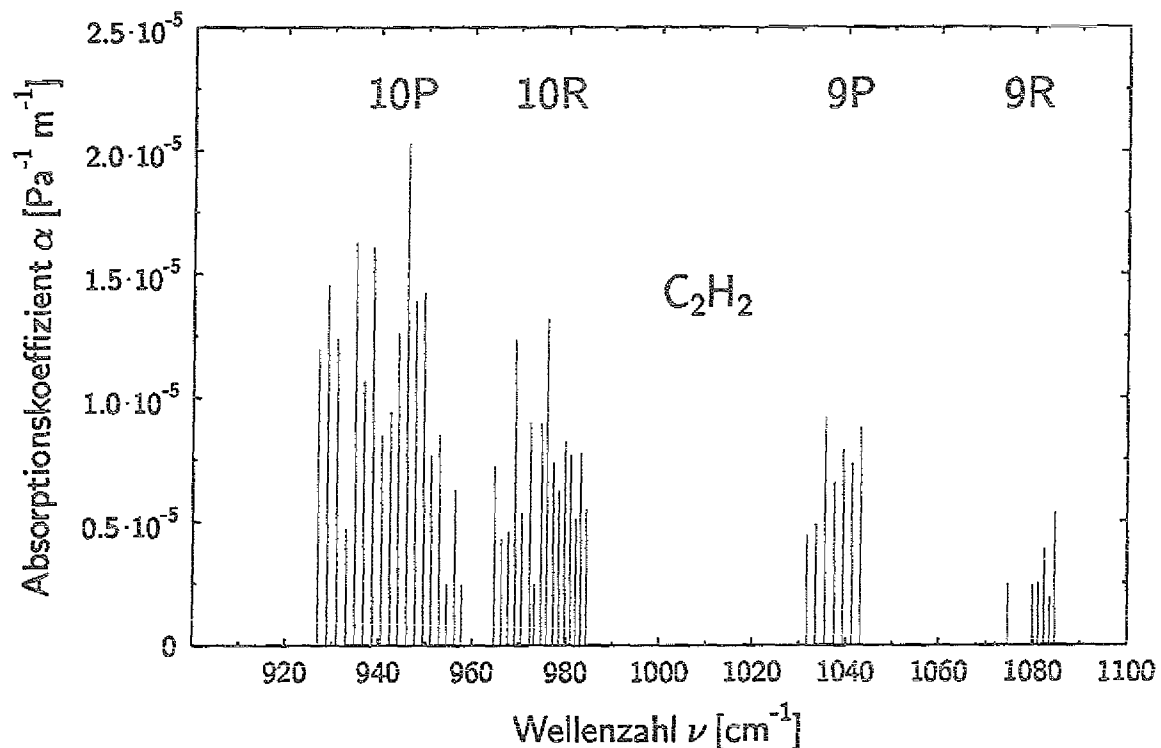


Abb. 3.8: Absorptionskoeffizient α von Ethin im Druckbereich von 0 bis 100 kPa für die Emissionslinien des CO₂-Lasers und einer Absorptionslänge von 32 cm.

Im Gegensatz zu Silan und Ammoniak ist für Ethin der Absorptionskoeffizient über den gesamten Druckbereich von 0 bis 100 kPa konstant. Deshalb kann man sich, wie in Abb. 3.8 geschehen, auf die Darstellung der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α von der Wellenzahl ν beschränken. Die Absorption ist für alle Laserwellenlängen sehr niedrig, sie erreicht mit $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ auf der 10P(18)-Linie für α den höchsten Wert.

3.3.6 Meßergebnisse für ein Diboran/Silan-Gemisch

Mit Messungen an einem Diboran/Silan-Gasgemisch (60/40 Vol.%), das bei der Pulversynthese als Borlieferant eingesetzt werden soll, wurde im Bereich zwischen 10P(36) und 10P(26) begonnen. Es stellte sich jedoch heraus, daß die verwendete mittlere Laserleistung von 10 W für das Gasgemisch bereits ausreichte, um massive chemische Reaktionen auszulösen.

Dennoch lassen die vorliegenden Messungen den Schluß zu, daß die Absorption des Diborans im Vergleich zum Silan nur schwach ist und zumindest im Bereich der 10P(20)-Linie vernachlässigt werden kann. Diese Beobachtung deckt sich auch mit spektroskopischen Daten für den IR-Bereich aus der Literatur [Lord51].

3.4 Modellierung der Absorption von CO₂-Laserstrahlung durch Silan

Silan ist ein tetraedrisches Molekül und gehört als solches zur Punktgruppe T_d. Von seinen 3N-6 = 9 Normalschwingungen ist eine einfach ($\nu_1(a_1) = 2186.87 \text{ cm}^{-1}$), eine zweifach ($\nu_2(e) = 970.97 \text{ cm}^{-1}$) und zwei dreifach ($\nu_3(f_2) = 2189.19 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_4(f_2) = 913.47 \text{ cm}^{-1}$) entartet.

3.4.1 Lineare Absorption

Im Falle der linearen Absorption, bei der die Besetzungsdichten des molekularen Grundzustands und nur eines angeregten Zustands durch das einwirkende Strahlungsfeld nicht oder nur sehr schwach gestört werden [Demt82], ist der Absorptionskoeffizient für Silan an der Frequenzstelle ν durch die Gln. (3.2) und (3.4) gegeben:

$$\alpha'(\nu) = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I(\nu)}\right)}{p \cdot l} = S(\nu) \cdot P_{\text{SiH}_4}(\nu, \nu_{\text{SiH}_4}). \quad (3.19)$$

Dabei ist $\nu_{\text{SiH}_4} = 944.213 \text{ cm}^{-1}$ ein Rotations-Vibrations-Übergang des Silanmoleküls im R-Zweig der ν_4 -Fundamentalschwingung [John76], der nur $\Delta_{\text{AE}} := \nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{SiH}_4} = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ (450 MHz) von der 10P(20)-Laserlinie entfernt liegt. Der Absorptionskoeffizient α' für die Gesamtabsorption ergibt sich durch Integration von $\alpha'(\nu)$ über die spektrale Verteilung des eingestrahlteten Lichtes:

$$\alpha' = \int_0^{+\infty} P_{\text{Laser}}(\nu) \cdot \alpha'(\nu) d\nu. \quad (3.20)$$

Bei Raumtemperatur besitzt die Absorptionslinie nach Gl. (3.6) eine volle Dopplerbreite von $\Delta_{D, \text{SiH}_4} = 62.1 \text{ MHz}$. Die Lorentzbreite der Linie berechnet sich nach [Hoes93] zu

$$\Delta_{L, \text{SiH}_4} = \beta \cdot 3.08 \text{ GHz} \cdot \frac{(p/\text{kPa})^\delta}{\sqrt{T/\text{K}}} = \beta \cdot 177.8 \text{ MHz} \cdot (p/\text{kPa})^\delta, \quad (3.21)$$

wobei β und δ zunächst noch freie Parameter von der Größenordnung Eins sind.

Da die Laserlinie nach Abschnitt 3.3.1 sehr schmalbandig ist, kann das Emissionsprofil des Lasers in Gl. (3.20) durch die δ -Funktion angenähert werden:

$$\alpha' \approx \int_0^{+\infty} \delta(\nu - \nu_{\text{CO}_2}) \cdot \alpha'(\nu) d\nu = \alpha'(\nu_{\text{CO}_2}) = S(\nu_{\text{CO}_2}) \cdot P_{\text{SiH}_4}(\nu_{\text{CO}_2}, \nu_{\text{SiH}_4}). \quad (3.22)$$

Nach Gl. (3.10) ergibt sich für das normierte Profil der Absorptionslinie

$$P_{\text{SiH}_4}(\nu_{\text{CO}_2}, \nu_{\text{SiH}_4}) = 2 \cdot \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta_{D, \text{SiH}_4}} \cdot \left[\frac{A}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{A^2 + (B - x)^2} \right] \quad (3.23)$$

mit

$$A = A(p) = \frac{\Delta_{L, \text{SiH}_4}(p)}{\Delta_{D, \text{SiH}_4}} \cdot \sqrt{\ln 2} \quad (3.24)$$

und

$$B = B(\Delta_{\text{AE}}) = \frac{\Delta_{\text{AE}}}{\Delta_{D, \text{SiH}_4}} \cdot 2\sqrt{\ln 2}. \quad (3.25)$$

Das Faltungintegral in Gl. (3.23) reduziert sich auf

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-x^2) dx}{A^2 + (B - x)^2} \approx \frac{\sqrt{\pi}}{A^2 + B^2}, \quad (3.26)$$

da der Beitrag des Voigt-Profiles am Ort der Emissionslinie vom Lorentzanteil bestimmt wird. Es gilt also:

$$\alpha' = \alpha'(p; \beta, \delta) = \frac{2 \cdot S(\nu_{\text{CO}_2})}{\pi \cdot \Delta_{L, \text{SiH}_4}(p)} \cdot \frac{1}{1 + \left[\frac{2 \cdot \Delta_{\text{AE}}}{\Delta_{L, \text{SiH}_4}(p)} \right]^2}. \quad (3.27)$$

Berücksichtigt man zusätzlich noch einen nichtresonanten Anteil α_0 , so erhält man

$$\alpha := \alpha' + \alpha_0. \quad (3.28)$$

Ein Vergleich mit experimentellen Daten von Haggerty und Cannon [Hagg81] zur Absorption von CO₂-Laserstrahlung auf der 10P(20)-Linie durch Silan zeigt, daß für $\beta = 1.25$ und $\delta = 1.6$ in Gl. (3.21) die theoretische Kurve

$$\alpha(p) = \left[\frac{7.78 \cdot (p/\text{kPa})^{-1.6}}{1 + 16.4 \cdot (p/\text{kPa})^{-3.2}} + 0.35 \right] \cdot 10^{-2} \text{ Pa}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (3.29)$$

die Meßpunkte sehr gut approximiert. In Abb. 3.9 sind die beiden Verläufe gegenübergestellt. Die von Haggerty gemessene Absorption für Silan läßt sich also auf die Behandlung eines Grundzustands und nur eines angeregten Niveaus unter dem Einfluß der Eigenverbreiterung zurückführen. Dieses Verhalten entspricht jedoch nicht dem hier gemessenen Verlauf (siehe Abb. 3.3). Im folgenden Abschnitt wird ein Modell vorgestellt, das die Diskrepanz zwischen den beiden Messungen aufklärt.

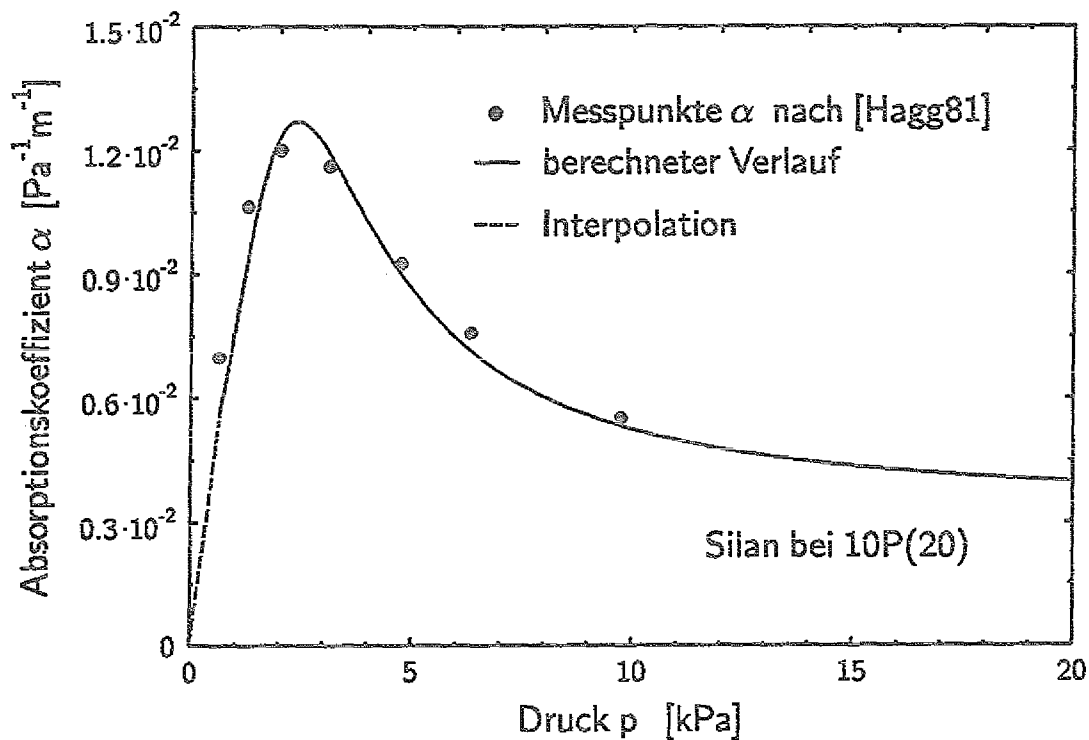


Abb. 3.9: Druckabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α für Silan bei der Emissionslinie 10P(20) des CO_2 -Lasers. Die mittlere Strahlungsleistung betrug 0.1 W, was einer spektralen Energiedichte von ca. $\rho_{\text{ph}} = 10^{-12} \text{ Jsm}^{-3}$ entspricht.

3.4.2 Numerisches Modell

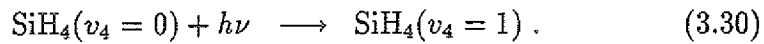
Der in Abschnitt 3.4.1 erläuterte Mechanismus zur Absorption von CO_2 -Laserstrahlung durch Silan berücksichtigt keine Energieumverteilung von absorbierter Energie innerhalb des Silanmoleküls. In diesem Abschnitt wird ein Ratengleichungsmodell zur Absorption vorgestellt, das neben Strahlungsprozessen auch homomolekulare Vibrations-Vibrations- und Vibrations-Translations-Stöße als mögliche Wege der Energieumverteilung zulässt. Für Silan sind speziell die Vibrations-Vibrations-Prozesse sehr effizient [Staf88, Fuß94].

3.4.2.1 Voraussetzungen für das Modell

Dem Absorptionsmodell liegen die folgenden Annahmen zugrunde:

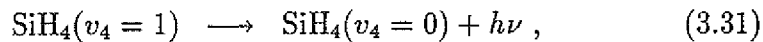
- Es werden nur Vibrationszustände bis $v_4 = 3$ berücksichtigt. Zustandsänderungen erfolgen nur mit $\Delta v_4 = \pm 1$.
- Intramolekularer Energietransfer auf andere Fundamentalschwingungen wird vernachlässigt.
- Die Rotationsniveaus innerhalb eines Vibrationszustands werden nicht aufgelöst.

- In dem Modell wird mit einer konstanten Gastemperatur von $T = 300$ K gerechnet.
- Diffusionsprozesse werden nicht berücksichtigt.
- Es werden die folgenden Ab- und Anregungsmechanismen berücksichtigt:
 - 1) Die Absorption von Laserphotonen erfolgt ausschließlich zwischen dem vibratorischen Grundzustand des in Abschnitt 3.4.1 betrachteten Übergangs $\nu_4(f_2)$ und dem ersten vibratorisch angeregten Zustand:



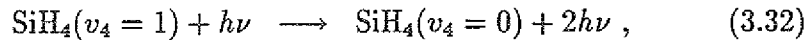
Die Ursache dafür sind die Anharmonizitäten im Molekülpotential, so daß eine Absorption von Laserphotonen durch bereits vibratorisch angeregte Moleküle sehr unwahrscheinlich ist [Staf88]. Die Absorption wird durch den Einsteinkoeffizienten B_{01} bestimmt.

- 2) Spontane Emission



beschrieben durch den Einsteinkoeffizienten A_{10} .

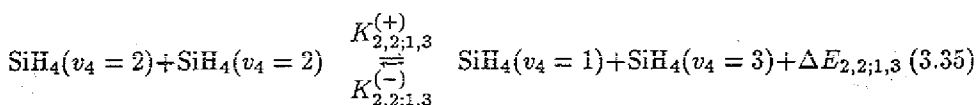
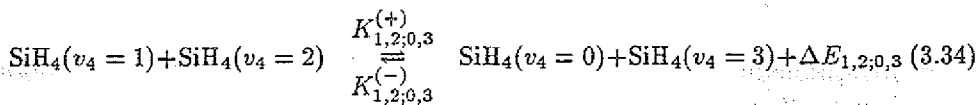
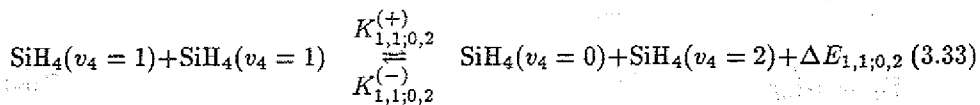
- 3) Induzierte Emission



beschrieben durch den Einsteinkoeffizienten B_{10} .

- 4) Zur adäquaten Beschreibung der in Abschnitt 3.4.1 diskutierten Druckabhängigkeit des Absorptionsverhaltens wird in den Ratengleichungen das Absorptionsprofil gemäß der Gl. (3.19) bzw. (3.29) in den entsprechenden Termen für Absorption und induzierte Emission berücksichtigt. Bei der Modellierung wird zweckmäßigerweise mit Teilchenzahldichten gerechnet; daher wird anstelle von $P_{\text{SiH}_4}(\nu_{\text{CO}_2}, \nu_{\text{SiH}_4}, p)$ das korrespondierende Linienprofil $P(n) := P_{\text{SiH}_4}(\nu_{\text{CO}_2}, \nu_{\text{SiH}_4}, n)$ verwendet.

- 5) Energietransfer durch homomolekulare Vibrations-Vibrations-Stöße:



Dabei bezeichnet $\Delta E_{n,m;u,v}$ die bei dem Stoß freiwerdende Energiedifferenz. Sei $E(v_4 = n)$ die Energie des n -fach angeregten Vibrationszustands, so gilt z.B. $\Delta E_{1,1;0,2} = E(v_4 = 1) + E(v_4 = 1) - (E(v_4 = 0) + E(v_4 = 2))$. Im Falle des harmonischen Oszillators mit äquidistanten Energieabständen wäre $\Delta E_{1,1;0,2} = 0$, ebenso wie die anderen beiden hier betrachteten Energiedifferenzen. Infolge von Anharmonizitäten im Molekülpotential nehmen jedoch die Energieabstände zwischen benachbarten Vibrationszuständen zu höheren Vibrationszuständen hin geringfügig ab. Damit haben auch die Energiedifferenzen $\Delta E_{n,m;u,v}$ einen von Null verschiedenen Wert. Sie werden in guter Näherung als gleich angesetzt: $\Delta E_{VV} := \Delta E_{1,1;0,2} = \Delta E_{1,2;0,3} = \Delta E_{2,2;1,3}$. Da ΔE_{VV} in der Regel sehr klein gegen die thermische Energie (26 meV) ist, wird hier mit einem Wert von 1.3 meV gerechnet. In der Näherung des harmonischen Oszillators stehen die Ratenkoeffizienten für die Vibrations-Vibrations-Stöße miteinander in folgender Beziehung [Viöl94]:

$$A(v_4 = n) + A(v_4 = m) \begin{array}{c} K_{n,m;n-1,m+1}^{(+)} \\ \rightleftharpoons \\ K_{n,m;n-1,m+1}^{(-)} \end{array} A(v_4 = n-1) + A(v_4 = m+1)$$

$$K_{n,m;n-1,m+1}^{(+)} = n(m+1) \cdot K_{1,0;0,1}^{(+)} \quad (3.36)$$

Für die betrachteten Stoßprozesse ergibt sich danach:

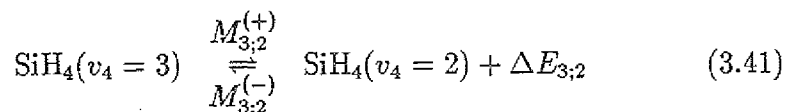
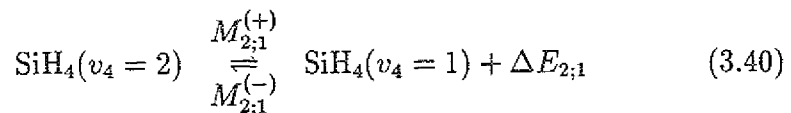
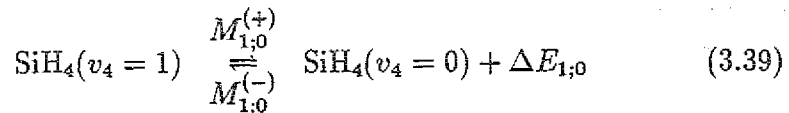
$$K_{1,1;0,2}^{(+)} = 2K, \quad K_{1,2;0,3}^{(+)} = 3K, \quad K_{2,2;1,3}^{(+)} = 6K, \quad (3.37)$$

wobei $K := K_{1,0;0,1}^{(+)}$ definiert ist.

Im sogenannten detaillierten Gleichgewicht zur Gastemperatur T gilt zwischen den Ratenkoeffizienten $K^{(+)}$ für die Hinreaktion und $K^{(-)}$ für die Rückreaktion:

$$\frac{K^{(-)}}{K^{(+)}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{VV}}{k_B T}\right) =: \beta_{VV}. \quad (3.38)$$

6) Energietransfer durch homomolekulare Vibrations-Translationsstöße:



Dabei bezeichnet $\Delta E_{n;n-1}$ die bei dem Stoß freiwerdende Energiedifferenz. Sei wie oben $E(v_4 = n)$ die Energie des n -fach angeregten Vibrationszustands, so gilt z.B. für die Differenz zwischen dem ersten vibratorisch angeregten Zustand und dem vibratorischen Grundzustand $\Delta E_{1,0}$

$= E(v_4 = 1) - E(v_4 = 0) = h\nu_{\text{SiH}_4} = 944.213 \text{ cm}^{-1}$. Im Falle des harmonischen Oszillators mit äquidistanten Energieabständen wären die Differenzen alle gleich groß. Infolge von Anharmonizitäten im Molekülpotential nehmen sie jedoch zu höheren Vibrationszuständen hin geringfügig ab. In dem Modell werden die Energieniveaus der Vibrationszustände als äquidistant betrachtet: $\Delta E_{\text{VT}} := 944.213 \text{ cm}^{-1} = h\nu_{\text{SiH}_4} = \Delta E_{1;0} = \Delta E_{2;1} = \Delta E_{3;2}$. Analog zu den Vibrations-Vibrations-Stößen läßt sich in der Näherung des harmonischen Oszillators auch bei den Vibrations-Translations-Stößen eine Beziehung für die Ratenkoeffizienten angeben:

$$A(v_4 = n) \frac{M_{n;n-1}^{(+)}}{M_{n;n-1}^{(-)}} A(v_4 = n - 1)$$

$$M_{n;n-1}^{(+)} = n \cdot M_{1;0}^{(+)} . \quad (3.42)$$

Für die betrachteten Stoßprozesse ergibt sich danach:

$$M_{1;0}^{(+)} = 1 M, \quad M_{2;1}^{(+)} = 2 M, \quad M_{3;2}^{(+)} = 3 M , \quad (3.43)$$

wobei $M := M_{1;0}^{(+)}$ definiert ist.

Die detaillierte Bilanz liefert wie oben zwischen den Ratenkoeffizienten $M^{(+)}$ für die Hinreaktion und $M^{(-)}$ für die Rückreaktion:

$$\frac{M^{(-)}}{M^{(+)}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{VT}}}{k_B T}\right) =: \beta_{\text{VT}} . \quad (3.44)$$

Eine Übersicht der Prozesse, die von dem Absorptionsmodell berücksichtigt werden, zeigt die schematische Darstellung in Abb. 3.10.

3.4.2.2 Das Ratengleichungssystem

Die Besetzungsdichte der Vibrationsniveaus $v_4 = 0,1,2,3$ folgt aus einem Ratengleichungssystem, das die oben behandelten Prozesse berücksichtigt. Es wird hier auf den stationären Fall angewendet. Dabei ergeben sich die vier Gleichungen für die Teilchenzahldichten n_0 , n_1 , n_2 und n_3 der verschiedenen vibratorischen Zustände $v_4 = 0,1,2,3$ aus den Beziehungen:

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dn_0}{dt} = -\varrho_{\text{Ph}} \cdot B_{01} \cdot n_0 \cdot P(n) + A_{10} \cdot n_1 + \varrho_{\text{Ph}} \cdot B_{10} \cdot n_1 \cdot P(n) +$$

$$+ K \cdot [2(n_1^2 - \beta_{\text{VV}} \cdot n_0 n_2) + 3(n_1 n_2 - \beta_{\text{VV}} \cdot n_0 n_3)] +$$

$$+ M \cdot [(n_1 - \beta_{\text{VT}} \cdot n_0)] \quad (3.45)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dn_1}{dt} = +\varrho_{\text{Ph}} \cdot B_{01} \cdot n_0 \cdot P(n) - A_{10} \cdot n_1 - \varrho_{\text{Ph}} \cdot B_{10} \cdot n_1 \cdot P(n) +$$

$$+ K \cdot [-4(n_1^2 - \beta_{\text{VV}} \cdot n_0 n_2) - 3(n_1 n_2 - \beta_{\text{VV}} \cdot n_0 n_3) +$$

$$+ 6(n_2^2 - \beta_{\text{VV}} \cdot n_1 n_3)] +$$

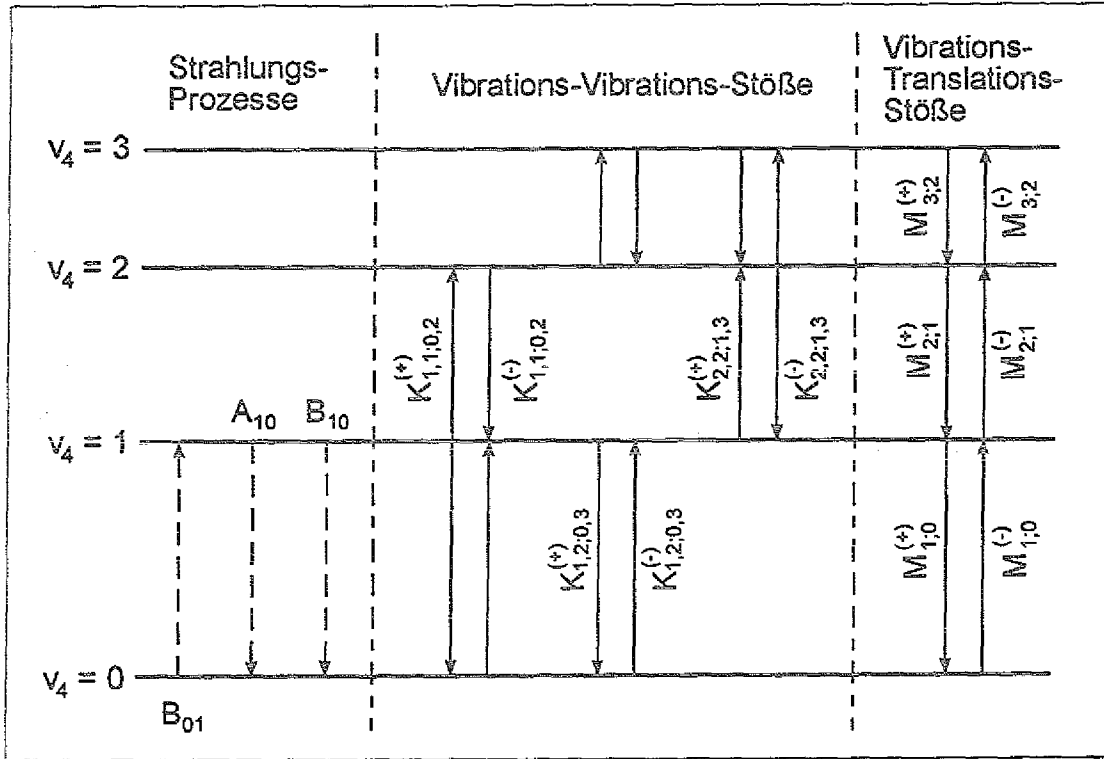


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Prozesse, die in das Absorptionsmodell eingehen.

$$+ M \cdot [-(n_1 - \beta_{VT} \cdot n_0) + 2(n_2 - \beta_{VT} \cdot n_1)] \quad (3.46)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dn_2}{dt} = + K \cdot [2(n_1^2 - \beta_{VV} \cdot n_0 n_2) - 3(n_1 n_2 - \beta_{VV} \cdot n_0 n_3) + \\ - 12(n_2^2 - \beta_{VV} \cdot n_1 n_3)] + \\ + M \cdot [-2(n_2 - \beta_{VT} \cdot n_1) + 3(n_3 - \beta_{VT} \cdot n_2)] \quad (3.47)$$

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dn_3}{dt} = + K \cdot [3(n_1 n_2 - \beta_{VV} \cdot n_0 n_3) + 6(n_2^2 - \beta_{VV} \cdot n_1 n_3)] + \\ + M \cdot [-3(n_3 - \beta_{VT} \cdot n_2)] . \quad (3.48)$$

Aus der Gl. (3.48) erhält man

$$n_3 = n_3(n_0, n_1, n_2; \underline{\kappa}) . \quad (3.49)$$

Dabei ist $\underline{\kappa} := (n, K, M, \beta_{VV}, \beta_{VT}, B_{01}, B_{10}, A_{10})$ der allgemeine Konstantensatz für das Gleichungssystem. Mit der Gesamtteilchendichte n läßt sich

$$n_0 = n - (n_1 + n_2 + n_3) \quad (3.50)$$

schreiben, welches in Gl. (3.49) eingesetzt, für n_3 nur noch eine Abhängigkeit von n_1 und n_2 ergibt:

$$n_3 = n_3(n_1, n_2; \underline{\kappa}) . \quad (3.51)$$

Damit ist nach Gl. (3.50) auch n_0 nur noch von n_1 und n_2 abhängig:

$$n_0 = n_0(n_1, n_2; \underline{\kappa}) . \quad (3.52)$$

Von dem nichtlinearen Gleichungssystem (3.45–3.48) sind nach Einsetzen von (3.52) und (3.51) nur noch die Lösungen

$$n_1 = n_1(\varrho_{\text{Ph}}; \underline{\kappa}) \quad (3.53)$$

und

$$n_2 = n_2(\varrho_{\text{Ph}}; \underline{\kappa}) \quad (3.54)$$

zu suchen. Die Änderung der spektralen Energiedichte entlang der Kammerachse beschreibt die Gleichung

$$\frac{d\varrho_{\text{Ph}}}{dx} = -\sigma_{01} \cdot P(n) \cdot \left(n_0 - \frac{B_{10}}{B_{01}} \cdot n_1 \right) \cdot \varrho_{\text{Ph}} , \quad (3.55)$$

mit dem durch $P(n)$ modifizierten molekularen Absorptionsquerschnitt σ_{01} .

3.4.2.3 Ergebnisse der Modellierung

Zunächst werden die in dem Modell auftretenden Größen angegeben. Die spektrale Energiedichte des Lasers hat nach Gl. (3.13) am Eingang der Absorptionszelle den Wert $10^{-10} \text{ Jsm}^{-3}$ (siehe Tab. 3.1).

Der Einsteinkoeffizient A_{10} für die spontane Emission liegt z.B. für das CO-Molekül im Bereich von 10 s^{-1} . Davon ausgehend berechnet sich der Einsteinkoeffizient B_{10} für die induzierte Emission zu

$$B_{10} = \frac{\lambda_{\text{CO}_2}^3}{8\pi h} \cdot A_{10} = 7 \cdot 10^{17} \text{ m}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2} . \quad (3.56)$$

Da die ν_4 -Schwingung dreifach entartet ist, erhält man für den Einsteinkoeffizienten B_{01} der Absorption:

$$B_{01} = 3 \cdot B_{10} = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^3 \text{J}^{-1} \text{s}^{-2} . \quad (3.57)$$

Die Teilchenzahldichten n_ν liegen gemäß der idealen Gasgleichung bei Raumtemperatur für den Druckbereich von 0 bis 20 kPa zwischen 0 und $4.8 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

Die Energiedifferenz ΔE_{VV} bestimmt die Größe des Exponentialfaktors β_{VV} (siehe Gl. (3.38)). Mit $\Delta E_{\text{VV}} = 1.3 \text{ meV}$ ergibt sich ein für β_{VV} typischer Wert von 0.95. Die Ratenkoeffizienten für die Hin- und Rückreaktion unterscheiden sich also nur um 5 % voneinander. Wesentlich kleiner ist der Faktor β_{VT} für die Vibrations-Translations-Stöße. Er hat bezogen auf Raumtemperatur gemäß Gl. (3.44) den Wert $\beta_{\text{VT}} = 10^{-2}$.

Im Gegensatz zu den Molekülen wie CO und CO₂, die aufgrund ihrer Rolle in Laserentladungen (siehe [Ehlb93, Viöl94]) intensiv untersucht wurden, liegen für Silan keine Daten für die Ratenkoeffizienten K (Vibrations-Vibrations-Stoß) und M

(Vibrations-Translations-Stoß) vor. Gemessene Ratenkoeffizienten für ein CO-CH₄-System liegen im betrachteten Druckbereich in der Größenordnung von $K = 5 \cdot 10^{-20} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ und $M = 10^4 \text{ s}^{-1}$ [Greg83]. Im Vergleich zum heteromolekularen CO-CH₄-System laufen jedoch im resonanten Fall des homomolekularen Silansystems die Vibrations-Vibrations-Stöße wesentlich schneller ab. Darüber hinaus beginnt beim Silanmolekül das Vibrationsquasikontinuum schon bei niedrigen Schwingungsanregungen ($\nu_4 > 3$) [Hoes93]. Dieses zeichnet sich durch immer dichter liegende Energieniveaus aus. Beiden Effekten wird dadurch Rechnung getragen, daß für die Modellierung mit $K = 5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ein um drei Größenordnungen gegenüber dem CO-CH₄-System erhöhter Wert für den Vibrations-Vibrations-Koeffizienten verwendet wird. In ähnlicher Weise wird für den Vibrations-Translations-Koeffizienten mit $M = 10^7 \text{ s}^{-1}$ gerechnet. Damit ist der Konstantensatz $\underline{\kappa} := (n, K, M, \beta_{VV}, \beta_{VT}, B_{01}, B_{10}, A_{10})$ festgelegt.

Die numerische Modellierung des Systems wurde mit der Entwicklungsumgebung *Mathematica* für Windows durchgeführt. Das erstellte Programm legt zunächst eine Interpolationstabelle für n_1 und n_2 in Abhängigkeit von der spektralen Energiedichte ϱ_{Ph} an und berechnet nach Gl. (3.52) die Besetzungsdichte n_0 des vibratorischen Grundzustands $\nu_4 = 0$. Anschließend wird die Differentialgleichung (3.55) schrittweise numerisch gelöst. Die nach dem ersten Iterationsschritt erhaltene, neue spektrale Energiedichte $\varrho_{\text{Ph}}(0+dx)$ am Ort $(0+dx)$ wird in die Gln. (3.53) und (3.54) eingesetzt. Sie liefern für den stationären Zustand am Ort $(0+dx)$ die Besetzungsdichten $n_1(0+dx)$ und $n_2(0+dx)$ der ersten vibratorisch angeregten Zustände. Die Iteration wird solange fortgeführt, bis eine vorgegebene Länge $x = l$ erreicht ist.

Zuerst wird mit dem Modell die Situation einer niedrigen spektralen Energiedichte von $\varrho_{\text{Ph}} = 10^{-12} \text{ Jsm}^{-3}$ simuliert, was dem von Haggerty und Cannon [Hagg81] vorgestellten Fall entspricht. In Abb. 3.11 ist der Verlauf der spektralen Energiedichte in Abhängigkeit von der Absorptionslänge für einen Druck von 20 kPa dargestellt. Der lineare Zusammenhang in der logarithmischen Auftragung besagt, daß die Absorption durch das integrale Lambert-Beersche Gesetz beschrieben werden kann:

$$\varrho_{\text{Ph}}(x) = \varrho_{\text{Ph}}(x=0) \cdot e^{-\alpha \cdot p \cdot x} \quad (3.58)$$

Das Strahlungsfeld des Lasers bewirkt für die Besetzungsdichten der vibratorischen Niveaus nur am Anfang der Absorptionskammer eine Abweichung vom thermischen Gleichgewicht (siehe Abb. 3.12). Trägt man den Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \text{const.} \cdot \frac{\ln \left(\frac{\varrho_{\text{Ph}}(x=0)}{\varrho_{\text{Ph}}(x=l)} \right)}{p} \quad (3.59)$$

für verschiedene Druckwerte an der Stelle $l = 20$ auf, so erhält man den in Abb. 3.13 dargestellten Verlauf, der sehr gut mit dem entsprechenden Kurvenverlauf der Messungen von Haggerty übereinstimmt (siehe Abb. 3.9). Dieses Ergebnis ist so zu interpretieren, daß bei einer niedrigen spektralen Energiedichte die Strahlungsterme im Ratengleichungssystem nur eine geringe Abweichung der Besetzungsdichten vom thermischen Gleichgewicht bewirken. Das System wird von den Relaxationsstößen bestimmt.

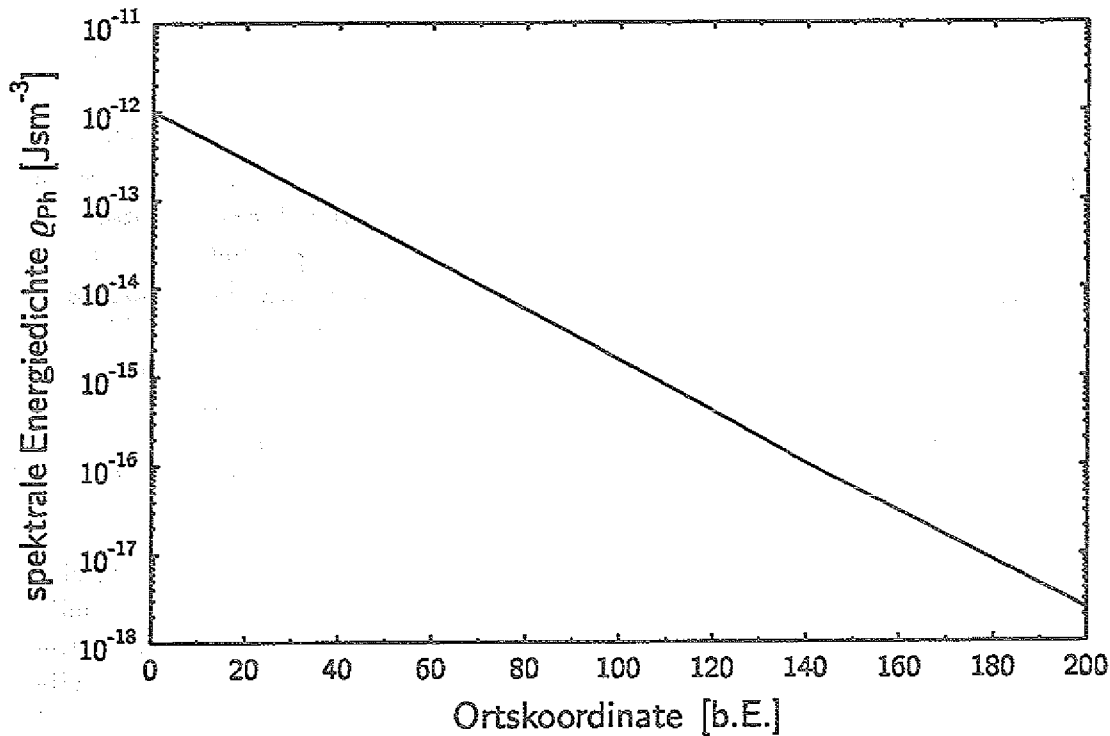


Abb. 3.11: Verlauf der spektralen Energiedichte ρ_{ph} bei einem Startwert von $\rho_{ph} = 10^{-12} \text{ Jsm}^{-3}$, aufgetragen über der Absorptionslänge für einen Druck von $p = 20 \text{ kPa}$ ($l = 20$).

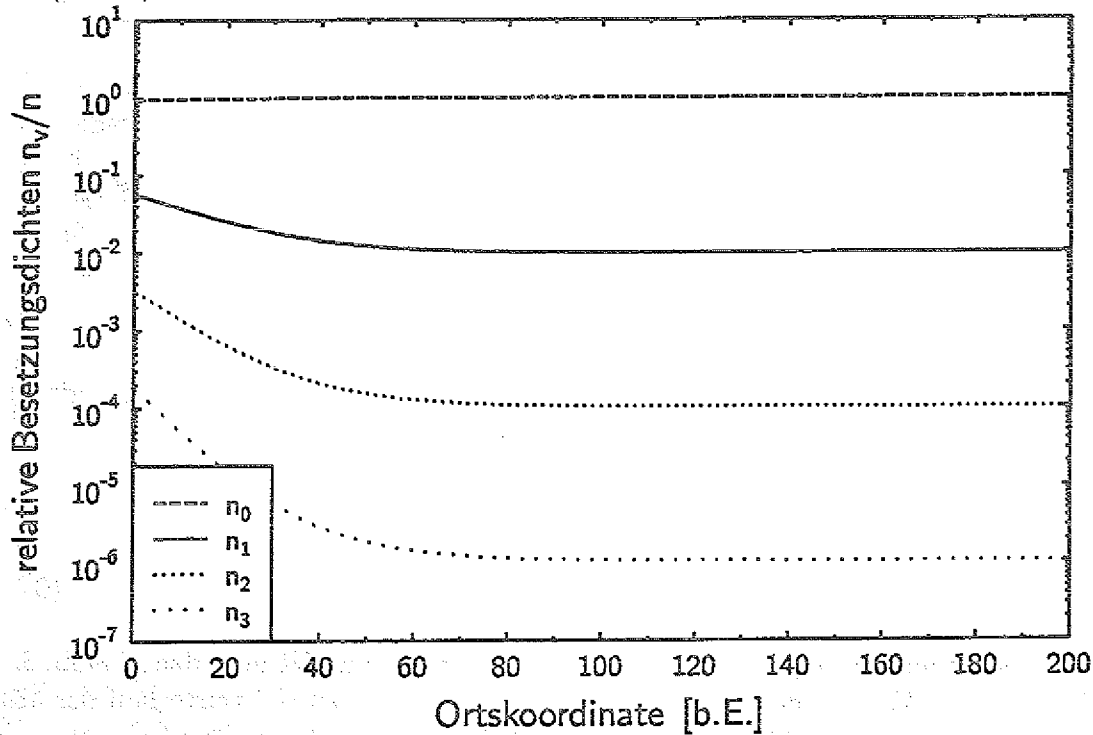


Abb. 3.12: Verlauf der relativen Besetzungsdichten n_v/n der beteiligten Vibrationszustände in Abhängigkeit von der Absorptionslänge für einen Druck von $p = 20 \text{ kPa}$ und eine spektrale Energiedichte von $\rho_{ph} = 10^{-12} \text{ Jsm}^{-3}$ (siehe Abb. 3.11).

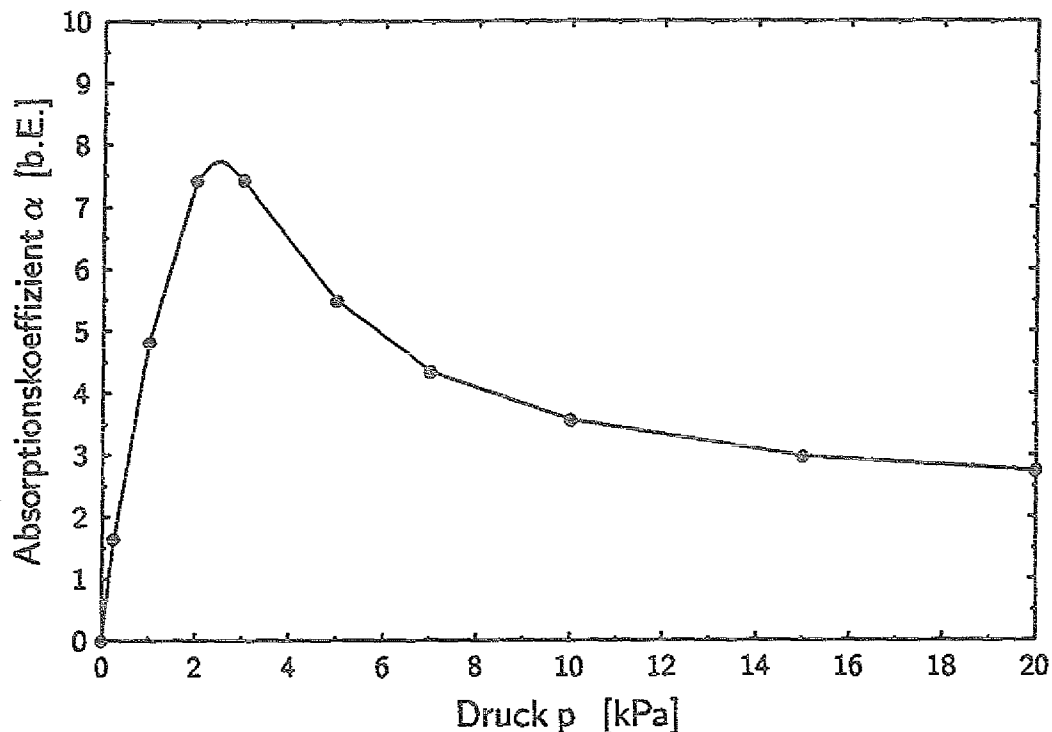


Abb. 3.13: Absorptionskoeffizient α in Abhängigkeit vom Druck, jeweils an der Stelle $l = 20$ ausgewertet. Die Bedingungen sind identisch mit denen für die Kurve in Abb. 3.11 (niedrige spektrale Energiedichte).

Bei einer 100-fach höheren spektralen Energiedichte, $\rho_{Ph} = 10^{-10} \text{ Jsm}^{-3}$, liefert das Modell andere Ergebnisse. Der Verlauf der spektralen Energiedichte läßt sich jetzt, wie Abb. 3.14 zeigt, nicht mehr durch die integrale Form des Lambert-Beerschen Gesetzes wie in Gl. (3.58) beschreiben. Die Besetzungsdichten der vibratorischen Niveaus werden hier, im Gegensatz zur linearen Absorption, vom Strahlungsfeld stark beeinflußt und weichen vom thermischen Gleichgewicht ab (siehe Abb. 3.15). In diesem Falle ist der Absorptionskoeffizient α über die Achse der Absorptionskammer nur lokal definiert. Erst wenn die spektrale Energiedichte soweit abgesunken ist, daß die Besetzungsdichten der vibratorischen Niveaus sich ihren Werten im thermischen Gleichgewicht angenähert haben, läßt sich das Absorptionsverhalten wieder durch das integrale Lambert-Beersche Gesetz ausdrücken.

Analog zu der Kurve in Abb. 3.13 ist auch für die hohe spektrale Energiedichte ein Absorptionskoeffizient α für unterschiedliche Druckwerte gemäß Gl. (3.58) berechnet worden (siehe Abb. 3.16). Es ist dabei zu beachten, daß es sich wegen der vorhandenen Abweichung vom Lambert-Beerschen Verhalten um gemittelte Werte handelt. Der Kurvenverlauf weicht von dem Fall niedriger spektraler Energiedichten ab. Er beschreibt qualitativ das gemessene Verhalten aus Abb. 3.3.

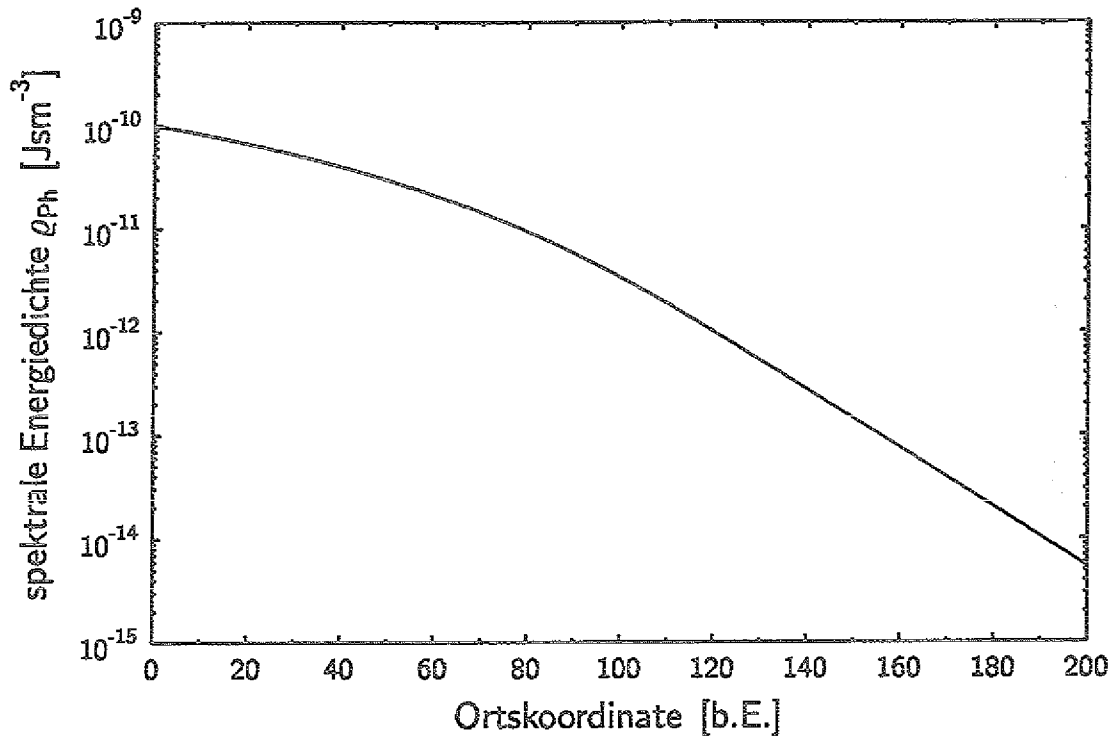


Abb. 3.14: Verlauf der spektralen Energiedichte ρ_{ph} bei einem Startwert von $\rho_{ph} = 10^{-10} \text{ Jsm}^{-3}$, aufgetragen über der Absorptionslänge für einen Druck von $p = 20 \text{ kPa}$ ($l = 20$).

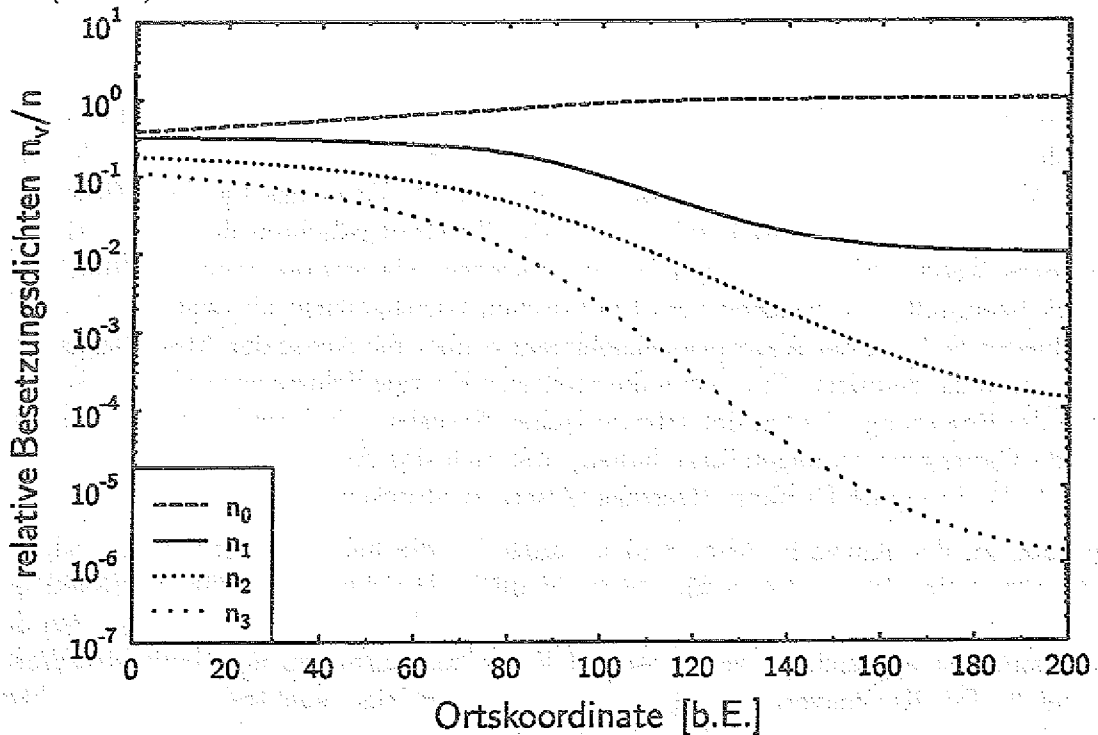


Abb. 3.15: Verlauf der relativen Besetzungsdichten n_v/n der beteiligten Vibrationszustände in Abhängigkeit von der Absorptionslänge für einen Druck von $p = 20 \text{ kPa}$ und eine spektrale Energiedichte von $\rho_{ph} = 10^{-10} \text{ Jsm}^{-3}$ (siehe Abb. 3.14).

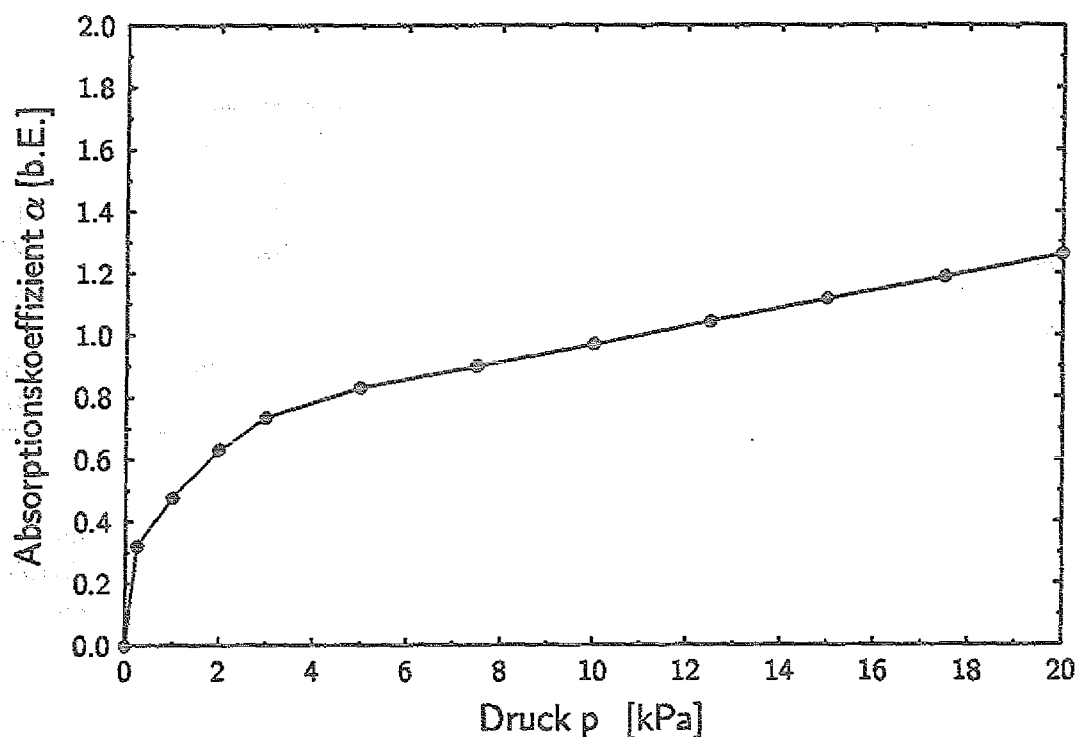


Abb. 3.16: Absorptionskoeffizient α in Abhängigkeit vom Druck, jeweils an der Stelle $l = 20$ ausgewertet. Die Bedingungen sind identisch mit denen für die Kurve in Abb. 3.14 (hohe spektrale Energiedichte).

Abweichungen vom Lambert-Beerschen Verhalten treten also auf, wenn die zur Messung verwendete spektrale Energiedichte so hoch ist, daß die Strahlungsprozesse die thermische Besetzung der Vibrationsniveaus spürbar beeinflussen. Vibrations-Vibrations-Stöße sorgen dann für eine effiziente Umverteilung der absorbierten Strahlungsenergie. Das hier vorgestellte Ratengleichungsmodell beschreibt sowohl das in dieser Arbeit gemessene Absorptionsverhalten von Silan als auch die aus der Literatur bekannten Absorptionsdaten. Es konnte gezeigt werden, daß die Höhe der spektralen Energiedichte darüber entscheidet, welches Absorptionsverhalten gemessen wird.

3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden Absorptionsmessungen an den für die Pulversynthese relevanten Gasen Silan, Ammoniak, Ethin und an Silan/Argon- und Silan/Diboran-Gemischen im Druckbereich zwischen 0 und 100 kPa bei den zugänglichen Emissionslinien des CO₂-Lasers durchgeführt. Dabei hat sich die Literaturangabe bestätigt, daß von den untersuchten Gasen Silan für die 10P(20)-Linie die stärkste Absorption aufweist. Sie liegt bei einem Druck von 20 kPa bei $(3.25 \pm 0.33) \cdot 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$. Im Gegensatz zu Messungen von Haggerty und Cannon [Hagg81] wurde hier eine abweichende Druckabhängigkeit des Absorptionsverhaltens beobachtet. Mit Hilfe des vorgestellten Ratengleichungssystem für Stoß- Strahlungsprozesse konnte gezeigt werden, daß der in dieser Arbeit gemessene Absorptionsverlauf auf die um zwei Größenordnungen höhere spektrale Energiedichte zurückzuführen ist.

Im Rahmen der Meßunsicherheit zeigt dagegen der druckabhängige Absorptionsverlauf von Ammoniak trotz der um zwei Größenordnungen vergrößerten spektralen Energiedichte auf der 10P(20)-Linie gegenüber Literaturangaben kein verändertes Absorptionsverhalten. Der Absorptionskoeffizient ist wesentlich kleiner als der des Silans, er liegt für 20 kPa bei $(4.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$. Die stärkste Absorption zeigt Ammoniak nicht bei der 10P(20)-Linie, sondern auf der 10R(6)-Linie, für die α um den Faktor 10 größer ist.

Im Vergleich zu Silan ist der Absorptionskoeffizient von Ethin und Diboran nur sehr klein ($\leq 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ für Ethin).

Messungen an Silan/Argon-Gemischen belegen weiterhin, daß es in Hinblick auf die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Pyrolyseprozeß nicht ausreicht, die Absorption der reinen Stoffe als alleiniges Bewertungskriterium zugrunde zu legen. Vielmehr hängt speziell für Silan die IR-Absorption bei der 10P(20)-Linie neben der spektralen Energiedichte — also der mittleren Laserleistung — auch stark von den Reaktionspartnern ab.

Kapitel 4

Der Aufbau des Experiments zur Pulversynthese

Der Aufbau der für die laserchemische Synthese von ultrafeinen Keramikpulvern verwendeten Anlage basiert auf Vorarbeiten von J. Förster [Förs90]. Besonderer Wert wurde dort auf eine hohe Produktionsrate an Mikropartikeln, eine optimale Reproduzierbarkeit der Reaktionsparameter und auf die Sicherheit bei der Versuchsdurchführung gelegt.

Neben einer Brauchgasversorgung für den simultanen Einsatz von maximal fünf Reaktionsgasen (SiH_4 , $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$, NH_3 , C_2H_2 oder C_2H_4 und $(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{N}$) wurden ein automatisiertes Sicherheitssystem mit Schwerpunkt auf den Gasen Silan, Diboran und Ammoniak, ein neuer Elektrofilter zur Pulverabscheidung unter Inertgas und zur Steigerung der Pulverkonzentration sowie ein 200 W cw- CO_2 -Laser geplant, aufgebaut und erfolgreich betrieben.

Durch diesen Ausbau ermöglicht die Anlage die Produktion von ultrafeinen Pulvern mit einer Produktionsrate von bis zu 50 Gramm pro Stunde bei einer Standzeit von sieben Stunden.

Im folgenden werden die wichtigsten Komponenten, wie Reaktionskammer, Laserstrahlführung, Elektrofilter und Sicherheitssystem vorgestellt.

4.1 Gesamtübersicht

Abb. 4.1 gibt eine Übersicht des Experiments Laserchemie. Die Beschreibung der einzelnen Bauteile erfolgt in Gasflußrichtung. Die von den Entspannungsstationen (Messer Griesheim, Frankfurt) bereitgestellten Brauchgase gelangen über Edelstahlrohre auf eine Gasweiche, die sich wie alle anderen Teile im Inneren einer Abdeckung befindet. Ein Radialventilator sorgt für einen geringen Unterdruck und einen permanenten Luftaustausch in der Abdeckung.

Die Gasweiche ermöglicht den wahlweisen Einsatz der Reaktionsgase für die Laserchemie und das Absorptionsexperiment. Zur kontrollierten Dosierung der Gase dienen

Massendurchflußregler (MFC's) der Firma MKS, München vom Typ 1259, die von einem 8-Kanal-Betriebsgerät vom Typ 147C (MKS) gesteuert werden.

In der Mischkammer aus Edelstahl werden die einzelnen Reaktionsgase homogen gemischt und anschließend der Reaktionskammer zugeführt. Als Inertgas für die Mantelströmung, die das Reaktionsgasgemisch und die entstehenden Mikropartikel in der Reaktionskammer führt und die Kammerfenster spült, wird typischerweise Argon der Reinheit 99.999 % verwendet. Zur kontinuierlichen Überwachung der CO₂-Laserleistung werden während der Pulversynthese über einen Strahlteiler aus ZnSe 5 % der Leistung auf einen Detektor vom Typ Model 213 der Firma Coherent geleitet. Die in der Abb. 4.1 unterlegten Komponenten befinden sich außerhalb der Abdeckung.

Ein Elektrofilter scheidet die in der Brennlinie des fokussierten CO₂-Laserstrahls entstehenden Mikropartikel ab. Mit dem Elektrofilter wird jedoch keine vollständige Abscheidung erreicht — sie beträgt hier je nach Prozeßbedingungen zwischen 85 und 98 %. Eine Kontamination nachfolgender Bauteile durch Pulver verhindert ein Membranfilter aus Borosilikat der Firma Ultrafilter, Haan. Da sich der Membranfilter mit zunehmender Experimentierdauer langsam zusetzt, wird der Prozeßdruck in der Reaktionskammer durch einen Regelkreis (PIC) konstant gehalten. Er besteht aus einem kapazitiven Druckaufnehmer vom Typ 112A mit einem Meßbereich von 10²–10⁵ Pa, einem motorgetriebenen Drosselventil vom Typ 153A-20-40-1 (MKS) und einem PID-Regler vom Typ Sipart DR 20 der Firma Siemens. Mit einem weiteren Meßkopf vom Typ Thermovak der Firma Leybold, Köln wird der Systemdruck im Bereich unterhalb von 100 Pa gemessen (PI).

Hinter dem Motorventil befindet sich ein thermischer Zersetzer, in dem der Gasstrom aufgeheizt wird. Bei Temperaturen von ca. 600°C (TI 1) zersetzen sich Reaktionsgasreste zu minder gefährlichen Substanzen. Für die Konstanz der Heiztemperatur sorgt ebenfalls ein Regelkreis (TIC) aus Thermoelement, Thyrotakt, Heizmanschetten und einem PID-Regler. Das heiße Gas wird dann durch einen Gaskühler bis zur Pumpe wieder heruntergekühlt.

An die Pumpe schließt sich ein Laborabzug mit einer Waschflaschenkombination an. In ihnen werden die aus der Apparatur abgepumpten, verbliebenen Hydride durch eine einnormale NaOH-Lösung weiter zersetzt und das Ammoniak in einer einnormalen H₂SO₄-Lösung chemisch gebunden. Zwei leere Pufferflaschen verhindern ein unbeabsichtigtes Mischen der starken Säure und Base sowie ein Rückströmen von Flüssigkeit in die Pumpe. So gereinigt gelangen die Abgase, durch einen starken Luftstrom weiter verdünnt, ins Freie.

4.2 Die Reaktionskammer

Die Abb. 4.2 zeigt den Querschnitt der Reaktionskammer. In ihr vollzieht sich die Zersetzung der Reaktionsgase durch Einwirkung des CO₂-Lasers. Da die verwendeten Reaktionsgase Silan, Diboran und Ammoniak chemisch aggressiv sind, bestehen

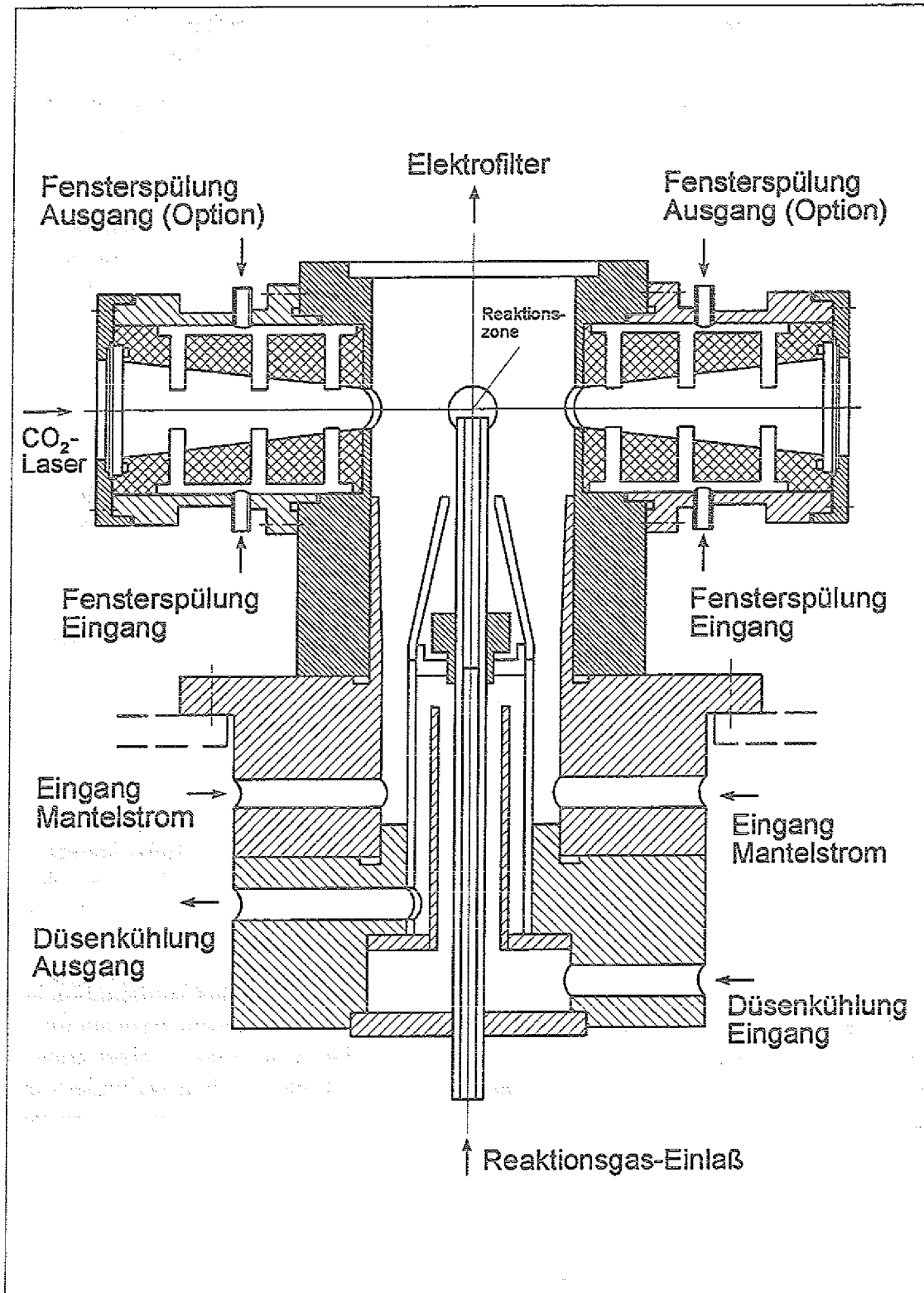


Abb. 4.2: Querschnitt der Reaktionskammer

sämtliche Einzelteile der Reaktionskammer aus Edelstahl, die mit Viton-O-Ringen gegeneinander gedichtet sind.

Das Reaktionsgas strömt senkrecht von unten über ein Edelstahlrohr in die Reaktionskammer. Durch zwei koaxial um die Gaszuführung angebrachte Metallrohre fließt Kühlwasser, wodurch Wärme von der Düsen Spitze abgeführt wird. Die Düsen Spitze heizt sich sonst infolge der nur 5 mm entfernten heißen Reaktionszone soweit auf, daß es bereits auf dem Metall zur Partikelbildung kommt, die den Prozeßablauf stört. Über zwei Bohrungen wird Inertgas, alternativ Argon, Helium oder Stickstoff der Reinheit 99.999 %, in den unteren Bereich der Reaktionskammer eingeleitet, wo es eine laminare Mantelströmung bildet. Diese führt das Reaktionsgas durch die IR-Brennlinie und die entstehenden Mikropartikel zum Elektrofilter. Der obere Teil der Reaktionskammer ist quaderförmig ($L \times B \times H = 100 \times 100 \times 140$ mm) und hat auf jeder Seite ein Fenster, von denen jeweils die gegenüberliegenden vom gleichen Typ sind. Als Fenster für den CO_2 -Laserstrahl dienen ZnSe-Scheiben (Durchmesser 38.1 mm, Stärke 3 mm) mit einer AR/AR-Beschichtung für $10.6 \mu\text{m}$. Für die CARS-Diagnostik werden breitbandentspiegelte Quarzscheiben (Durchmesser 50 mm, Stärke 5 mm) verwendet. Damit sich keine Mikropartikel auf den Fenstern ablagern, was speziell im Fall von SiC-Partikeln durch starke Absorption von CO_2 -Laserstrahlung zu deren Zerstörung führen kann, werden sie zusätzlich mit Inertgas gespült.

4.3 Laserstrahlführung

Der durch den ebenen Auskoppelspiegel des Resonators austretende Laserstrahl wird durch zwei Umlenkspiegel aus Kupfer auf ein Anpaßteleskop gelenkt, das die Strahl-taille um die Hälfte reduziert. Die beiden Linsen bestehen aus ZnSe mit AR/AR-Beschichtung für $10.6 \mu\text{m}$. Ein weiterer Umlenkspiegel richtet den angepaßten Strahl auf die Reaktionskammer aus. Bevor der Strahl in die Reaktionskammer gelangt, wird er von einer plankonvexen Zylinderlinse (AR/AR-Beschichtung für $10.6 \mu\text{m}$) der Brennweite 127 mm über der Düsen Spitze fokussiert.

Prinzipiell lassen sich die Strahlparameter, wie Strahldurchmesser, Divergenz und Krümmung der Phasenflächen aus den Eigenschaften der optischen Bauteile im Resonator und in der Strahlführung sowie deren Positionen zueinander mit Hilfe des Matrixformalismus berechnen. Da für den Syntheseprozess jedoch nur die Intensität in der Brennlinie von Interesse ist, reicht es hier aus, nur Letztere zu berechnen.

Sie ist über die direkte Vermessung des Laserstrahlprofils am Ort der Zylinderlinse zugänglich. Zu diesem Zweck deckt man den Laserstrahl mit einer scharfen Kante (Halbebene) teilweise ab und nimmt die verbliebene Intensität in Abhängigkeit von der Verschiebungsordinate der Kante auf. Die numerische Auswertung der Meßkurve ergibt für den Strahldurchmesser am Ort der Zylinderlinse einen Wert von $2w = 13.5$ mm. Innerhalb dieses Bereiches befinden sich 86.5 % der Gesamtlaserleistung. Für die Stärke der Brennlinie $2w_1$ senkrecht zur Reaktionsgasströmung gilt

dann nach [Viöl88]:

$$2w_{\perp} = \frac{K \cdot (2w)^3}{f^2} + \frac{4}{\pi} \lambda_{\text{CO}_2} C_{\text{TEM}_{nm}}^2 \frac{f}{2w}.$$

- $2w$: Strahldurchmesser am Ort der Zylinderlinse ($2w = 13.5 \text{ mm}$)
- f : Brennweite der Zylinderlinse ($f = 127 \text{ mm}$)
- λ_{CO_2} : Laserwellenlänge ($\lambda_{\text{CO}_2} = 10.6 \text{ }\mu\text{m}$)
- K : Linsenkonstante ($K_{\text{plankonvex}} = 28.6 \cdot 10^{-3}$)
- $C_{\text{TEM}_{nm}}$: Lasermodenkonstante ($C_{\text{TEM}_{00}} = 1$)

Mit den angegebenen Werten ergibt sich für die Brennlinie eine Stärke von $2w_{\perp} = 0.13 \text{ mm}$. Parallel zur Richtung der Gasströmung findet keine Fokussierung statt, der Strahldurchmesser am Ort der Brennlinie wird recht gut durch $2w_{\parallel} = 2w$ beschrieben. Damit entfallen auf die Fleckgröße

$$F := 2w_{\perp} \cdot 2w_{\parallel}$$

86.5 % der Laserleistung, was bei $P_L = 100 \text{ W}$ einer Intensität von

$$I_L = \frac{0.865 \cdot P_L}{F} = 5 \cdot 10^7 \text{ Wm}^{-2}$$

entspricht. Abb. 4.3 zeigt die schematische Darstellung der Reaktionszone und die Lage von Reaktionsgas- und CO_2 -Laserstrahl. Das Schnittvolumen beider Strahlen stellt den unteren Rand der laserchemischen Reaktionszone dar. Zusätzlich ist die Position des CARS-Fokus angedeutet. Eine dreipunktgelagerte Höhenverstellung der Plattform, die die Reaktionskammer trägt, ermöglicht CARS-Messungen an verschiedenen axialen Raumpunkten in der Reaktionszone. Ein Umlenkensystem für den CO_2 -Laserstrahl sorgt dafür, daß die Lage der Brennlinie relativ zur Düsenspitze konstant bei 5.0 mm bleibt.

4.4 Die Pulverabscheidung durch den Elektrofilter

Die in der Reaktionszone gebildeten Mikropartikel werden durch einen Elektrofilter aus der strömenden Gasphase abgeschieden [Förs90]. Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente kamen zwei Elektrofilter unterschiedlicher Größe zum Einsatz. Es handelt sich dabei zum einen um ein kleines System für Testläufe mit einer Pulverkazität von max. 20 g, bei dem über eine Schleuse geringe Pulvermengen für die Charakterisierung entnommen werden können. Im folgenden wird hier anhand von Abb. 4.4 das System für Produktionsläufe vorgestellt, das aus einem größeren Elektrofilter mit integriertem Pulverlager besteht. Dieses ermöglicht die Herstellung von 250 g Pulver in einem Arbeitsgang.

Der Bereich, in dem die Verschiebung und Abtrennung der Mikropartikel stattfindet, besteht aus einem geraden Edelstahlrohr von 1.2 m Länge mit Innendurchmesser 0.1 m. Im unteren Bereich ist das Rohr auf 0.2 m aufgeweitet und enthält ein 2.2 kg

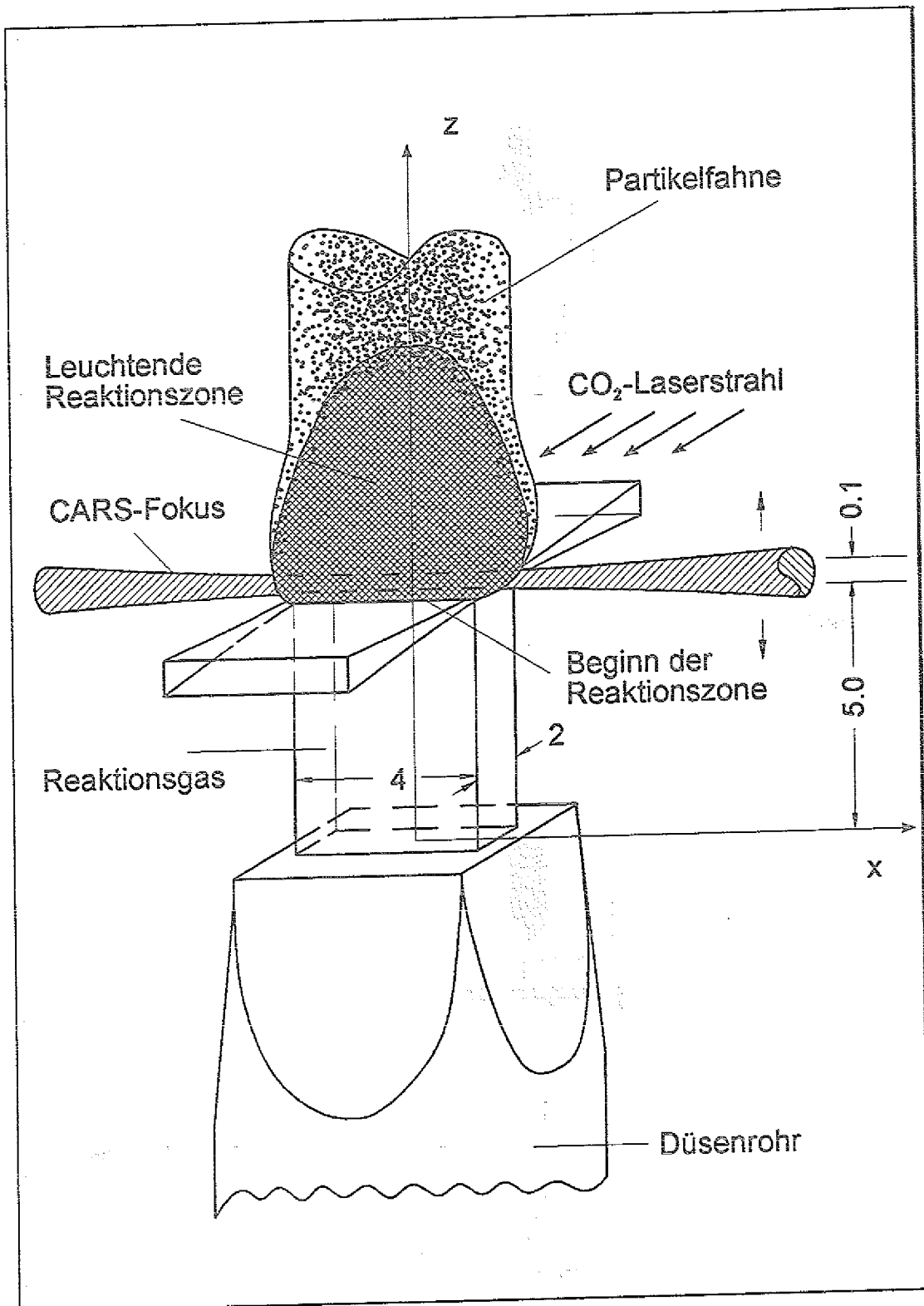


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Reaktionszone mit Anordnung von Gas- und Laserstrahlen. Von den drei CARS-Strahlen ist nur die Einhüllende eingezeichnet. Die Maße sind in Millimeter angegeben.

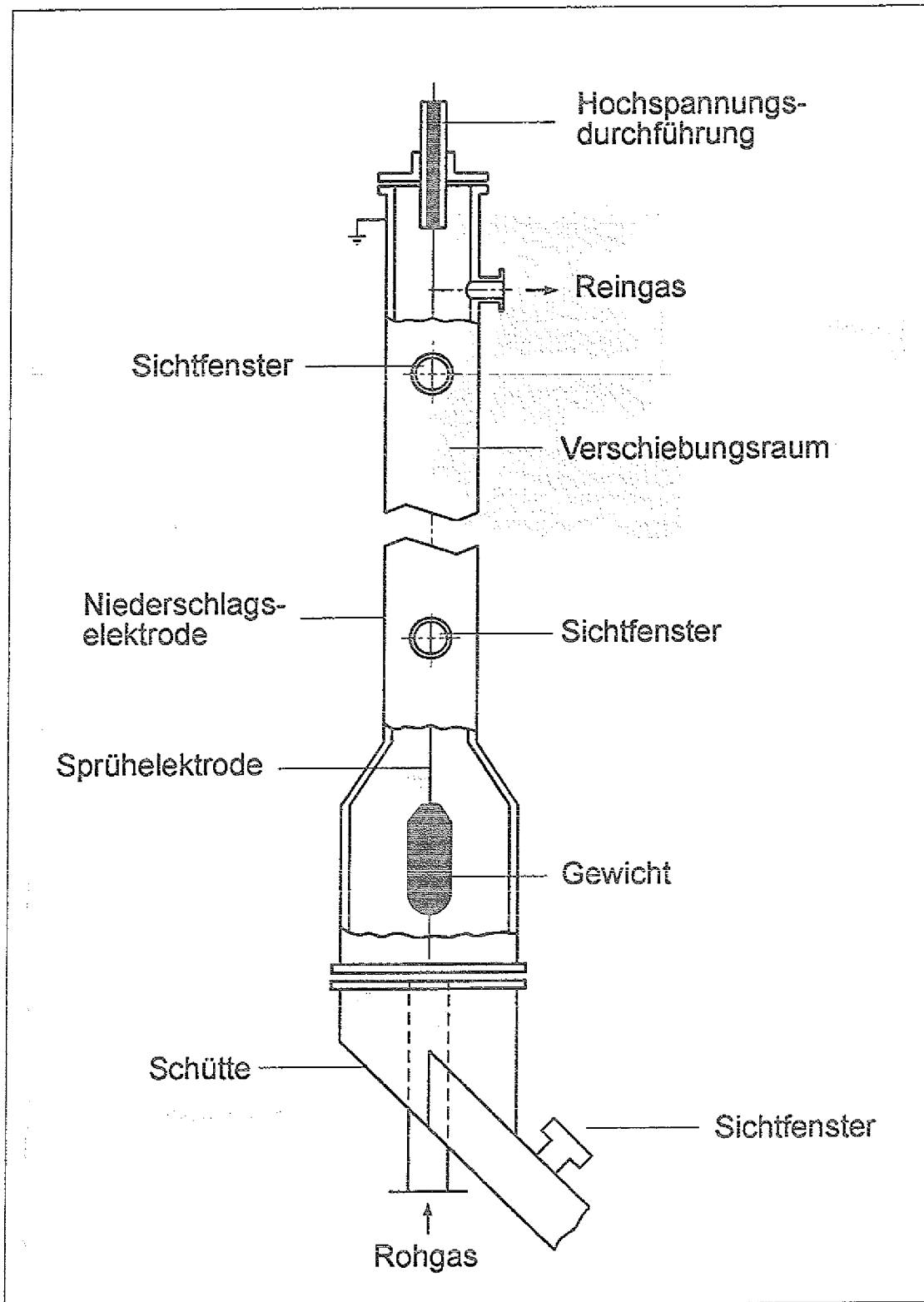


Abb. 4.4: Aufbau des großen Elektrofilters

schweres Edelmetallgewicht. Dieses spannt einen 0.8 mm starken Edelmetalldraht, der gegen das Gehäuse isoliert befestigt ist und an dem über eine Hochspannungsdurchführung eine negative Gleichspannung von ca. -10^4 V anliegt.

Das hohe elektrische Feld in der Nähe des Sprühdrahtes bewirkt das Zünden einer negativen Koronaentladung, durch die eine große Zahl negativer Ladungsträger entsteht. Wenn sich diese zur Niederschlags Elektrode bewegen, treffen sie auf das senkrecht von unten einströmende Rohgas aus Inertgas und Mikropartikeln. Dabei werden letztere aufgeladen und driften in Richtung Niederschlags Elektrode, wo sie haften bleiben und eine Schicht bilden. Über einen Flansch im oberen Bereich des Elektrofilters wird das von den Mikropartikeln gereinigte Gas abgepumpt. Sichtfenster auf zwei verschiedenen Höhen des Filters ermöglichen eine Beobachtung der Pulverabscheidung.

Für den optimalen Betrieb des Filters ist eine hohe und homogen verteilte Ladungsträgerdichte im Verschiebungsraum erforderlich. Dazu wird die Hochspannung soweit erhöht, daß die Koronaentladung — die durch eine niedrigen Strom gekennzeichnet ist — kurz vor dem Übergang zur Funkenentladung steht, bei der das elektrische Feld zusammenbricht und der Strom stark ansteigt. Ein Vorwiderstand von 15.4 M Ω im Stromkreis verhindert in diesem Fall den Kurzschluß. Die kritische Spannung hängt sensibel vom Inertgas und der chemischen Zusammensetzung der Mikropartikel ab. Sie liegt für die durchgeführten Experimente zwischen 3 und 15 kV. Es hat sich herausgestellt, das stöchiometrische SiC-Pulver am effektivsten abgeschieden werden kann. Der Wirkungsgrad erreicht dabei einen Wert von über 95 %. Dieses Pulver bildet bereits im Verschiebungsraum große Flocken, die aufgrund der Schwerkraft gegen den Gasstrom nach unten sinken und sich in der Schütte sammeln. Die Schütte mit einem Neigungswinkel von 45° schließt sich unten an den Elektrofilter an und verbindet ihn mit dem transportablen Pulverbehälter. In diesem können bis zu 250 g Pulver aufgefangen werden.

Abb. 4.5 zeigt die Anordnung von Reaktionskammer, Elektrofilter und Pulverbehälter im Experiment. In dem mit einem Plattenschieber verschließbaren Behälter kann das Pulver unter Sauerstoffabschluß gelagert und transportiert werden. Das hat sich wegen der extremen Sauerstoffanfälligkeit der ultrafeinen Pulver gerade für die Weiterverarbeitung zu Keramiken als sehr wichtig herausgestellt.

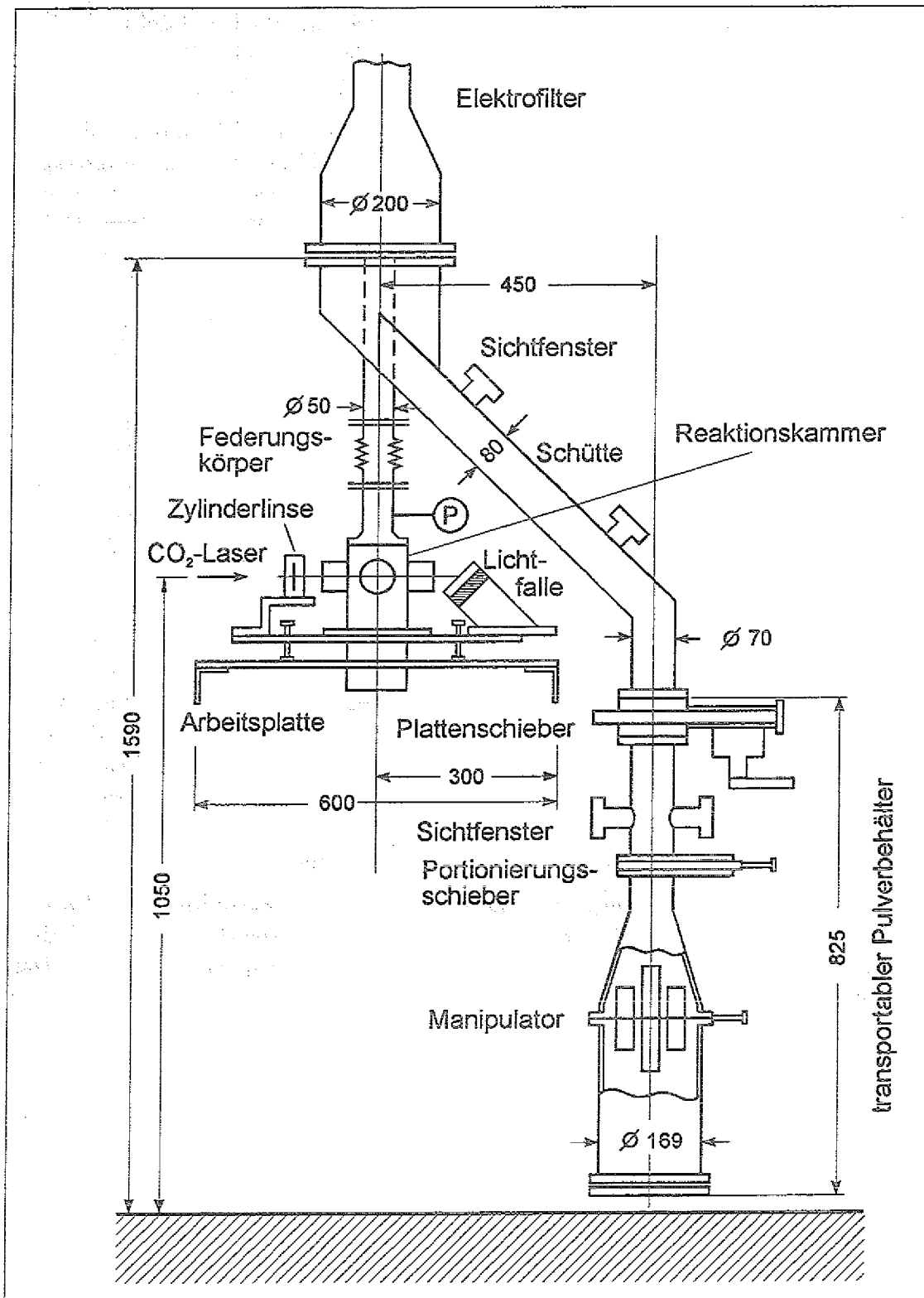


Abb. 4.5: Anordnung von Reaktionskammer, Elektrofilter und Pulverbehälter im Experiment. Die Maße sind in Millimeter angegeben.

4.5 Das Sicherheitssystem

Der Einsatz von selbstentzündlichen, brennbaren und toxischen Gasen, wie es bei Silan, Diboran, Ammoniak und Ethin der Fall ist, erfordert ein auf die einzelnen Komponenten abgestimmtes Sicherheitskonzept.

Kernstück dieser Anlage ist eine automatisierte Sicherheitslogik, die

- permanent die Konzentration der Reaktionsgase in der Umgebungsluft mit Hilfe von Gassensoren überwacht,
- den reduzierten Druck von Silan und Diboran an den Entspannungsstationen kontrolliert und so einen Defekt der Anlage registriert,
- über Hand-Not-Aus-Schalter eine rasche Unterbrechung der Reaktivgaszufuhr ermöglicht,
- Gefahrenzustände über optische und akustische Signale anzeigt,
- bei Auftreten einer Fehlermeldung automatisch die Gaszufuhr in der Nähe der Gasflaschen unterbricht,
- nach dem Prinzip der Eigensicherheit funktioniert, was bedeutet, daß die Anlage bei Ausfall der Stromversorgung oder Störung von selbst in den gefahrlosen Ruhezustand übergeht, und
- jederzeit einen klaren Überblick über den Systemzustand gewährleistet.

Zu diesem Zweck wurde eine Überwachungslogik, die diese Kriterien erfüllt, geplant und aufgebaut. Sie wird hier nur in Kurzform vorgestellt, da sie bereits in [Hage93] ausführlich beschrieben ist.

Die Messung und Auswertung der Reaktionsgaskonzentration in den belüfteten Gas-schränken und der Abdeckung erfolgt mit einer Gasüberwachungsanlage der Firma MST, München. Sie besteht aus mehreren gasartspezifischen Fernmeldemeßköpfen vom Typ FMK 9003 und einem zentralen Gaswarngerät FMS 8700, welches die Meßköpfe versorgt und das augenblickliche Konzentrationssignal mit dem MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) vergleicht.

Die drei von dem Gaswarngerät erzeugten Signale Voralarm (VA), Hauptalarm (HA) und Systemalarm (SA) werden einer Auswertelogik zugeführt. Weitere Signale sind die Zustände zweier Hand-Not-Aus-Schalter und die zweier Überdruckschalter für Silan und Diboran, die bei Überschreiten eines einstellbaren Schwellenwertes schalten. Die Auswerteeinheit ist mit Logikkarten des HIMA-Planar-Systems in 19"-Technik der Firma Paul Hildebrandt GmbH realisiert, die speziell für die industrielle Steuerungs- und Automatisierungstechnik entwickelt wurden und über die notwendige Betriebssicherheit verfügen.

Die oben beschriebenen Signale werden von der Auswerteeinheit verarbeitet. Zunächst wird ein Signal *Sicherheitskette* OK generiert, ohne das das System die

Reaktionsgaszufuhr nicht freigeben kann. Dieser Zustand wird dem Bediener der Anlage über eine Kontrollleuchte angezeigt. Liegt dieses Signal vor, so kann die Gaszufuhr über einen Freigabetaster aktiviert werden, mit dem gleichzeitig eine Warnleuchte eingeschaltet wird, die auf den Betrieb der Anlage hinweist.

Alle von der Auswerteeinheit verarbeiteten Signale können zu Wartungszwecken oder für die Fehlersuche mittels Schlüsselschalter in den fehlerfreien Zustand geschaltet werden. Dies hat sich beim Aufbau der Anlage als ausgesprochen zweckmäßig erwiesen. Tritt im Betrieb eine Fehlfunktion auf, so wird automatisch eine Alarmhupe aktiviert und ein Magnetventil geschaltet. Dadurch schließen sich Hochdruckpneumatikventile in der Nähe der Gasflaschen und unterbrechen so den Gasstrom. Sämtliche Anzeige- und Eingabegeräte wie Gaswarngerät, Sicherheitslogik, Gasflußregelung, Druck- und Temperaturregler sowie alle Schalter und Signallampen sind übersichtlich in einem zentralen Leitstand zusammengefaßt. Dieser befindet sich außerhalb der entlüfteten Abdeckung, die während des Betriebs geschlossen bleibt. Zusätzlich zu diesen apparativen Sicherheitseinrichtungen stehen für die Experimentatoren die erforderlichen Personenschutzmaßnahmen wie Gasmasken und feuerfeste Kleidung bereit.

Kapitel 5

Laserunterstützte Synthese ultrafeiner Pulver

Laserunterstützte Gasphasenreaktionen (LICVR für Laser Induced Chemical Vapour Reactions) stellen eine neuartige Methode zur Synthese ultrafeiner Keramikpulver dar. Erstmals wurde in den frühen achtziger Jahren von Haggerty und Cannon [Hagg81, Cann82a, Cann82b, Flin84, Flin86, Sawa87] die Erzeugung ultrafeiner Si- und SiC-Pulver aus dem Gas Silan und einem Silan/Kohlenwasserstoff-Gemisch durch Einwirkung von CO₂-Laserstrahlung beschrieben. In der Folgezeit wurde mit vergleichbaren Aufbauten auch von anderen Forschungsgruppen dieses Gebiet mit Erfolg bearbeitet [Cauc88, Bors89b, Lihr94], so auch von uns [Koch88, Hoes89, Förs91, Förs93b]. Später wurden auch Si₃N₄- und ternäre Si/C/N-Pulver synthetisiert [Cauc89, Alex91, Cauc91, Bors91a, Bors91b, Bors93]. Es ist sogar möglich — in der Ausbeute jedoch sehr ineffizient — aus C₂H₄ bei der 10P(14)-Emissionslinie des CO₂-Lasers bis zu 0.3 μm große Diamanten zu erzeugen [Bürk91a, Bürk91b, Bürk91c]. Alle diese Pulver zeichnen sich durch die folgenden Merkmale aus:

- sehr kleine Partikelgröße (typisch 10 bis 20 nm)
- extrem enge Korngrößenverteilung
- sphärische Partikelgestalt
- schwache Agglomeration
- hochreine Pulver

Das LICVR-Verfahren ist damit den konventionellen Verfahren, wie z.B. dem nach Acheson benannten Prozeß zur Gewinnung von Siliziumkarbid, weit überlegen. Lediglich moderne Plasmaverfahren, bei denen die Pulversynthese z.B. in einem induktiv gekoppelten Radiofrequenz-Plasma (ICP) erfolgt, stoßen in diesen Qualitätsbereich vor [Vogt84]. Aufgrund der oben genannten Eigenschaften sind speziell ultrafeine SiC- und Si₃N₄-Pulver als Ausgangsstoffe zur Herstellung hochwarmfester Keramiken für den innovativen Bereich der Materialforschung von Bedeutung.

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur Synthese vorgestellt und die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung diskutiert.

Dabei werden zwei Ziele verfolgt: Zum einen werden in Testläufen erstmals ternäre Si/C/B-Pulver mit einem Borgehalt von bis zu 30 Gew.% hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Dazu werden nur kleine Mengen an Pulver benötigt (≈ 10 g). Die Kennzeichnung der Testläufe erfolgt durch die Angabe der beteiligten Elemente, da bei ihnen keine dominierende Verbindung nachweisbar ist, die Angabe des T für Testlauf und einer fortlaufenden Nummer, z.B. Si/C/B T2. Zum anderen werden im Hinblick auf die Verdichtungsexperimente (siehe Kapitel 7) SiC-Pulver in größeren Chargen von 150 bis 200 g pro Lauf hergestellt. Es handelt sich dabei sowohl um stöchiometrisches SiC (70 Gew.% Silizium und 30 Gew.% Kohlenstoff) als auch um SiC-Pulver mit einem hohen Überschuß an freiem Kohlenstoff bzw. Silizium. In den ersten beiden Fällen wird zusätzlich der Einfluß einer geringen Bordotierung (2 bis 4 Gew.%) auf die Pulvereigenschaften untersucht. Da hier jetzt der Hauptbestandteil der Pulver SiC ist, erfolgt die Kennzeichnung der Läufe unter zusätzlicher Angabe der Dotierungs- und Überschußbestandteile und einer fortlaufenden Nummer in der Form SiC/C/B P4 (P für Produktionslauf) für z.B. ein bordotiertes SiC-Pulver mit Kohlenstoffüberschuß.

Darüberhinaus werden weitere Testläufe zur Bildung von Si/N- und ternären Si/C/N-Pulvern durchgeführt. Die Bezeichnungweise lehnt sich an die der ternären Si/C/B-Pulver an.

5.1 Methoden der Pulvercharakterisierung

Zur Charakterisierung der erzeugten Pulver wird auf bekannte Methoden zurückgegriffen. Im folgenden werden sie kurz vorgestellt und die Probenpräparation beschrieben. Oft gibt erst der Vergleich der Ergebnisse von mehreren Methoden Aufschluß über die Pulverzusammensetzung.

5.1.1 Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM)

Zur Bestimmung der Größenverteilung der Pulverpartikel werden TEM-Aufnahmen angefertigt. Die Auswertung erfolgt an repräsentativen Aufnahmen bei einer Bildvergrößerung von 84 000 bis 140 000 durch eine Statistik über 50 Einzelpartikel. Zur Präparation der Proben für das Mikroskop werden geringe Pulvermengen in Methanol dispergiert und auf ein Kupfermesh, über das ein dünner Kohlenstofffilm gespannt ist, aufgetragen. Durch Absaugen des Methanols setzen sich die Partikel auf der Folie ab. Nach einer Ausheizphase im Trockenschrank bei 50°C ist die Probenpräparation abgeschlossen. Bei dem verwendeten Elektronen-Mikroskop handelt es sich um das Modell Zeiss-09 der Firma Carl-Zeiss.

5.1.2 Chemische Analysen

Zur Bestimmung des Sauerstoff- und Stickstoffgehalts der Proben wird ein Gerät vom Typ TC 136 der Firma LECO-Corporation eingesetzt. Eine definierte Pro-

benmasse wird dazu in einem Graphittiegel induktiv aufgeheizt und zersetzt. Der freiwerdende Sauerstoff verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu CO_2 . Mit Hilfe einer Infrarotmeßzelle wird dann der CO_2 -Gehalt, der dem Sauerstoffgehalt direkt proportional ist, bestimmt. In einer sich anschließenden Meßzelle wird der Stickstoffgehalt über die Änderung der Wärmeleitfähigkeit bestimmt.

Der Kohlenstoffgehalt wird mit einem Gerät vom Typ CS 244 (ebenfalls von LECO) gemessen. Der Kohlenstoffanteil der Proben setzt sich mit reinem Sauerstoff, der als Trägergas verwendet wird, zu CO_2 um, der wie oben in einer Infrarotmeßzelle bestimmt wird.

Die Bestimmung des Silizium- und Borgehaltes erfolgt durch Aufschluß der Pulverproben in einer $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ -Lösung und anschließender Konzentrationsbestimmung mit der Methode der optische Emissionsspektroskopie an einem induktiv gekoppelten Plasma.

5.1.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine einfache und sichere Methode zur Identifizierung kristalliner Substanzen [Wölf88]. Die Proben werden in Reflexion mit einem Gerät von Typ D5000 der Firma Siemens vermessen. Das gilt sowohl für die synthetisierten Pulver als auch für die heißisostatisch gepreßten und in einem Achatmörser wieder zerriebenen Keramikproben, auf deren Herstellung noch ausführlich in Kapitel 7 eingegangen wird.

Die von einer Röntgenquelle mit Kupferanode am Goniometerkreis erzeugte Strahlung leuchtet die als dünne Pulverschicht auf ein amorphes Glasplättchen aufgebrachte Probe in der Mitte des Kreises aus. Durch eine Blende im Primärarm wird erreicht, daß die ausgeleuchtete Fläche auf dem Substrat bei unterschiedlichen Drehwinkeln 2Θ konstant bleibt. Ein Monochromator auf dem Goniometerkreis filtert aus den von der Probe kommenden Reflexen den Anteil des CuK_α -Dubletts bei der Wellenlänge $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ heraus, der anschließend auf einen Szintillationszähler fällt. Mit einer Winkelauflösung von 0.01° werden so die Beugungsspektren mit einer Meßzeit von 1 Sekunde pro Winkelposition durch Drehen von Probe und Detektor aufgenommen. Meßzeiten von 2 Stunden pro Spektrum ergeben ein günstiges Signal/Untergrund-Verhältnis, was die Identifizierung von Minoritätsphasen erlaubt. Die Braggsche Gleichung für 1. Ordnung

$$2d \sin \Theta = \lambda$$

verknüpft die Wellenlänge λ und den Drehwinkel 2Θ mit dem Netzebenenabstand d im Kristall. Kennt man λ und die Werte 2Θ für die Peaklagen im Diffraktogramm, so kann man die verschiedenen Netzebenenabstände bestimmen. Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wird auf das JCPDS-Powder Diffraction File, in dem über 44 000 Substanzen mit ihren d -Werten gespeichert sind, zurückgegriffen.

Liefern die Peaklagen Aussagen über die Kristallitstruktur, so kann aus den Linienbreiten die mittlere Kristallitausdehnung $d_{\text{Diff}}^{(hkl)}$ in die durch die Millerschen Indizes

(hkl) festgelegte Richtung unter Vernachlässigung von Kristallspannungen nach der Scherrer-Formel

$$d_{\text{Diff}}^{(hkl)} = \frac{0.88 \lambda}{\cos \Theta \sqrt{\Delta^2(2\Theta) - \Delta_A^2}} \quad (5.1)$$

bestimmt werden. In ihr gehen die Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung, die Lage 2Θ der Intensitätspeaks sowie deren volle Breite auf halber Höhe $\Delta(2\Theta)$ (FWHM) im Bogenmaß ein. Letztere werden unter Berücksichtigung der Dublett-Struktur der CuK_α -Strahlung per Rechner bestimmt. Die Peakbreite nimmt mit zunehmender Kristallitgröße ab. Eine Auswertung ist jedoch nur bis in den Bereich der apparativen Halbwertsbreite Δ_A (hier 0.15°) des Gerätes sinnvoll. Sie begrenzt im vorliegenden Fall die auswertbare Kristallitgröße auf 150 nm.

Zu einer effektiven Peakverbreiterung tragen jedoch auch Spannungen in den Kristalliten bei. Um den Einfluß der Kristallitgröße und der inneren Spannungen auf die Linienbreite getrennt untersuchen zu können, wird die Größe Δk über k aufgetragen. Δk und k berechnen sich aus den Werten λ , 2Θ und $\Delta(2\Theta)$ gemäß den Formeln

$$k = |k| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \Theta$$

und

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \cos \Theta \cdot \Delta(2\Theta).$$

Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang, der sich nach Arbeiten von Shen und Mitarbeitern [Shen92] in der Form

$$\Delta k = 0.9 \cdot \frac{2\pi}{\bar{d}_{\text{Diff}}} + A \cdot \sqrt{\langle e^2 \rangle} \cdot k \quad (5.2)$$

schreiben läßt. Dabei ist \bar{d}_{Diff} die mittlere Kristallitgröße, A eine Konstante, die von der Spannungsverteilung abhängt und typischerweise den Wert Eins hat und $\sqrt{\langle e^2 \rangle}$ die mittlere quadratische Spannung.

5.1.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Mit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie lassen sich neben den Valenzelektronen auch die Elektronen der inneren Schalen untersuchen. Da ihre Bindungsenergien für jedes Element charakteristisch sind, kann XPS zur chemischen Identifizierung von Atomen eingesetzt werden. In den XPS-Spektren der Rumpfelektronen machen sich auch chemische Veränderungen bemerkbar. Der auffälligste Effekt ist eine Änderung der Bindungsenergie durch den Einfluß von Liganden, die als chemische Verschiebung bezeichnet wird. Ein Beitrag zur chemischen Verschiebung läßt sich als Resultat eines Transfers von Valenzelektronen zum Liganden (oder vom Liganden weg) verstehen: Zieht ein elektronegativer Ligand Ladung an sich, so ändert sich das Potential des Atoms, das die Ladung zur Verfügung stellt. Es kostet dann mehr Energie, um ein Elektron von diesem Atom zu lösen. Auf ähnliche Weise bewirkt ein elektropositiver Ligand eine Verringerung der Rumpfniveau-Bindungsenergie. In der vorliegenden Arbeit erfolgt anhand von XPS-Spektren die

Bestimmung der Bindungszustände von Bor, Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff in den Pulvern.

Für die Messungen werden die Pulver in einem Edelstahlzylinder bei einem Druck von 10 MPa zu Tabletten (Durchmesser 10 mm und Stärke 1 mm) gepreßt, die elektrisch leitend auf dem Probenschlitten montiert werden. Diese Präparation reduziert Aufladungseffekte der hochohmigen Proben während der Messung. Für die Interpretation der Spektren ist zu berücksichtigen, daß die Proben einige Tage der Luft ausgesetzt waren. Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein Escalab 200X der Firma Vacuum Generators, das mit MgK_{α} -Strahlung (Energie $h\nu = 1253.6$ eV) und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV bei einem Strom von 20 mA arbeitet. Der elektrostatische Halbkugelanalysator zur Bestimmung der kinetischen Energien der Photoelektronen wurde mit einer konstanten Passenergie von 20 eV betrieben. Während der Messungen beträgt der Druck im Spektrometer unter 10^{-6} Pa.

Für jede Probe wird zunächst mit einer Schrittweite von 1 eV ein Übersichtsspektrum zwischen 0 bis 1000 eV Bindungsenergie (BE) aufgenommen, um sicherzustellen, daß das Pulver neben Silizium, Bor, Kohlenstoff und Sauerstoff keine zusätzlichen Verunreinigungen enthält. Die Umrechnung der kinetischen Energien $E_{kin.}$ in Bindungsenergien E_B erfolgt dabei gemäß der Formel

$$E_B = h\nu - E_{kin.} - \Phi_A, \quad (5.3)$$

wobei Φ_A die Austrittsarbeit des Analysators ist. Die eigentlichen Messungen erfolgen dann in einem 20 eV Bereich um die interessierenden Photoelektronenpeaks von Silizium ($2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Dublett bei etwa 100 eV BE, dessen Aufspaltung aufgrund endlicher Energieauflösung nicht meßbar ist) und von Bor 1s (190 eV BE), Kohlenstoff 1s (285 eV BE) und Sauerstoff 1s (535 eV BE) mit einer Schrittweite von 0.1 eV. Um ein befriedigendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird pro Meßpunkt über eine Zeit von einer Sekunde integriert. Die Meßspektren werden für die Darstellung nach der Methode von Shirley untergrundkorrigiert [Shir79] und auf das Peakmaximum normiert. Weiterhin werden die Meßkurven mit symmetrischen Gauß-Lorentz-Kurven approximiert [Abel94]. Dabei liegen die Abweichungen zwischen den berechneten und gemessenen Kurven für Silizium, Kohlenstoff, Bor und Sauerstoff typischerweise in der Größenordnung von 0.1 bis 1 %. Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit können sich durch Emission von Elektronen die Proben positiv aufladen, wodurch die Peaks zu höheren Bindungsenergien hin verschoben werden. In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren diskutiert, um die Peakverschiebung zu korrigieren [Swif83]. Für die Silizium/Kohlenstoff/Borhaltigen Pulver liegt der Si 2p Peak für SiC nach Experimenten von Chen und Mitarbeitern [Chen90c] bei 100.8 eV BE. Der Si 2p Peak für ungebundenes Silizium liegt dagegen bei 99.3 eV BE [Vogt87], er wird für das Silizium/Bor-haltige Pulver Si/B T1 verwendet. In der vorliegenden Arbeit werden diese beiden Signallagen als Bezugspunkte für die Bindungsenergieskala herangezogen.

Allgemein legt die kinetische Energie der Photoelektronen die Informationstiefe fest. Bei den hier betrachteten Signalen von Silizium, Kohlenstoff, Bor und Sauerstoff und bei Anregung durch MgK_{α} -Strahlung liegt die kinetische Energie oberhalb von 700 eV, was nach Arbeiten von Seah und Dench [Seah79] einer Informationstiefe von etwa 2 nm entspricht. Besteht das Probenmaterial, wie in unserem Fall, aus sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 10 und 20 nm, so enthält das Signal Beiträge von Photoelektronen aus einer Kugelschale, welche bereits 80 % bzw. 50 % des Kugelvolumens ausmacht.

5.1.5 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Von den Pulvern werden Infrarot-Spektren mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer vom Typ Pergamon der Firma Perkin-Elmer im Wellenzahlbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Auflösung beträgt 4 cm^{-1} , und für ein Spektrum wird über 16 Einzelmessungen gemittelt. Die Probenpräparation erfolgt in KBr-Preßtechnik. Spektroskopisch reines und dehydriertes Kaliumbromid hat die Eigenschaft, daß es in dem betrachteten Strahlungsbereich keine Absorptionsbanden hat. Für einen Preßling werden 250 mg KBr eingewogen, mit weniger als 0.3 mg Pulver versetzt und in einer Kugelmühle eine Minute lang homogenisiert. Nach Umfüllen der Mischung in einen Preßzylinder (Durchmesser 10 mm) wird dieser 2 Minuten lang evakuiert und anschließend bei einem Druck von 100 MPa 5 Minuten gepreßt.

5.1.6 Oberflächenbestimmung der Pulver (BET)

Die spezifische Oberfläche der Pulver wird nach der BET-Methode bestimmt. Das Prinzip der Einpunktmeßmethode beruht auf der quantitativen Analyse einer Monolage aus Stickstoffmolekülen, die an der zuvor gereinigten und evakuierten Pulverprobe, deren Masse genau bekannt ist, adsorbiert wird. In der Praxis wird dabei so vorgegangen, daß die durch Adsorption verursachte Partialdruckänderung in einem He/ N_2 -Gasgemisch anhand der Wärmeleitfähigkeitsänderung gegen ein getrenntes Referenzgefäß gemessen wird. Aus dem zweidimensionalen Platzbedarf der adsorbierten Monolage Stickstoff läßt sich dann die spezifische Oberfläche der Pulver bestimmen.

5.2 Erzeugung und Charakterisierung ultrafeiner Si/B- und ternärer Si/C/B-Pulver

Durch Zugabe von Diboran (B_2H_6) zu Gasgemischen aus Silan/Ethin bzw. Silan/Ethen wird eine unterschiedlich hohe Bordingerung der bei der Lasersynthese entstehenden Pulver erreicht. Entsprechend der Gefahrstoffverordnung ist reines Diboran in Druckbehältern nicht zu beziehen. Gängig ist die Abgabe von Gasgemischen mit maximal 10 Vol.% Diboran in Inertgas (He, Ar, H_2 , usw.). Derartige Gasgemische sind für unsere Experimente, bei denen auch Pulver mit hohem Borgehalt (30 Gew.%) erzeugt werden sollen, ungeeignet, da der hohe Inertgasanteil den Syntheseprozess durch Kühlung erheblich stört und gleichzeitig die Pulverproduktionsrate gesenkt wird.

Erfreulicherweise bietet die Firma Messer Griesheim (Frankfurt) ein Spezialgemisch — ursprünglich für die Halbleiterindustrie (Siemens) vorgesehen — aus 60 Vol.% Diboran und 40 Vol.% Silan an, das auch bei uns eingesetzt werden konnte. Beim Umgang mit diesem Gemisch ist zu beachten, daß Diboran stark zur Polymerisation zu höheren Boranen neigt, was bei Raumtemperatur das Verhältnis Diboran/Silan innerhalb weniger Wochen signifikant verändert.

5.2.1 Versuchsbedingungen

Aus den oben genannten Gründen wurden die in Tab. 5.1 aufgelisteten Experimente zügig hintereinander durchgeführt. Dabei betrug der Gesamtdruck p 50 kPa, die Laserleistung P_L 100 W, der Reaktionsgasfluß Φ_{Ges} 500 sccm und der Schutzgasstrom Φ_{Ar} aus Argon der Reinheit 99.999 % 13 slm. Variiert wurde die Reaktionsgaszusammensetzung.

Bei der Durchführung der Experimente waren starke Unterschiede in Helligkeit, Ausdehnung und Symmetrie der Leuchterscheinung zu beobachten. Die Pyrolysezone nahm an Helligkeit in der Reihenfolge Si/C/B T2, Si/C/B T3, Si/B T1 und Si/C/B T4 ab und war bei Si/C/B T5 mit bloßem Auge kaum noch sichtbar. In derselben Reihenfolge prägte sich immer mehr eine Asymmetrie der Reaktionszone in Richtung des Laserstrahls aus. Mit steigendem Borgehalt und bei Wechsel von Ethin auf Ethen verschob sich der hellste Flammenbereich immer mehr auf die dem Laserstrahl zugewandte Seite und erfaßte schließlich bei Si/C/B T5 nur noch den äußersten Rand des Reaktivgasstrahls.

Kleine Pulvermengen wurden für Analysenzwecke so gut und so lange wie möglich unter Inertgas (Argon) gehalten. Der größte Teil des Pulvers kam jedoch beim Öffnen des Elektrofilters mit Luft in Kontakt. Obwohl das Filtersystem vor dem Öffnen bis auf 1 Pa evakuiert und anschließend mit Argon geflutet wurde, sind die Pulver mit Ausnahme von Si/B T1 so pyrophor, daß Teile von ihnen an Luft mit grünlicher Flamme und unter enormer Wärmeentwicklung spontan reagierten.

Lauf	Reaktionsgasflüsse			
	Φ_{SiH_4} (sccm)	$\Phi_{\text{B}_2\text{H}_6}$ (sccm)	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (sccm)
Si/B T1	400	100	—	—
Si/C/B T2	295	58	147	—
Si/C/B T3	193	187	120	—
Si/C/B T4	295	58	—	147
Si/C/B T5	193	187	—	120

Tab. 5.1: Testläufe zur Bildung eines Si/B-Pulvers und ternärer Si/C/B-Pulver.

5.2.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)

Alle TEM-Aufnahmen weisen die für die Lasersynthese charakteristischen Merkmale auf: Die Pulverpartikel haben eine sphärische Gestalt mit enger Größenverteilung und sind in linearen Ketten schwach agglomeriert. Abb. 5.1 zeigt ein repräsentatives TEM-Bild von der Pulverprobe Si/C/B T4, und in Abb. 5.2 ist das zugehörige Histogramm der Größenverteilung dargestellt. Die mittlere Größe d_{TEM} der Pulverpartikel liegt für die beiden Silan/Ethin/Diboran-Gemische bei 20 nm und für die beiden Silan/Ethen/Diboran-Gemische bei 30 nm. In beiden Fällen hängt sie nur schwach von der Reaktionsgaszusammensetzung ab. Auch die mittlere Partikelgröße von Si/B T1 liegt mit 26.6 nm in diesem Bereich. Eine Übersicht der Werte enthält Tab. 5.3. Mit 1 bis 2 % ist die Streuung der mittleren Partikeldurchmesser d_{TEM} sehr gering.

5.2.3 Chemische Analysen

In Tab. 5.2 sind die gemessenen chemischen Zusammensetzungen der Pulver aufgelistet. Auffällig ist, daß sich die Gewichtsprozente nicht zu 100% addieren. Die Abweichungen nehmen mit steigendem Borgehalt zu und erreichen Werte von bis zu 15 Gew.%. Diese Diskrepanz ist nicht mehr allein durch Alterungsprozesse der Pulver an Luft erklärbar. Vielmehr müssen die Bestimmungsmethoden überprüft und für das vorliegende Pulvermaterial optimiert werden, was aufgrund der hohen Reaktivität der Pulver jedoch problematisch ist. Mit zunehmendem Borgehalt gasen die Pulver immer stärker aus, was sich durch einen intensiven Geruch bemerkbar macht und auf flüchtige Verbindungen hindeutet. Die Bildung solcher Verbindungen bereits während der Synthese, aber auch erst bei Luftkontakt, ist denkbar. Eine Interpretation der Ergebnisse ist daher nur bedingt sinnvoll. Es sich lassen aber dennoch Tendenzen erkennen, so z.B. die extreme Sauerstoffanfälligkeit der Pulver in Abhängigkeit vom Borgehalt und dem verwendeten Kohlenwasserstoff. Für

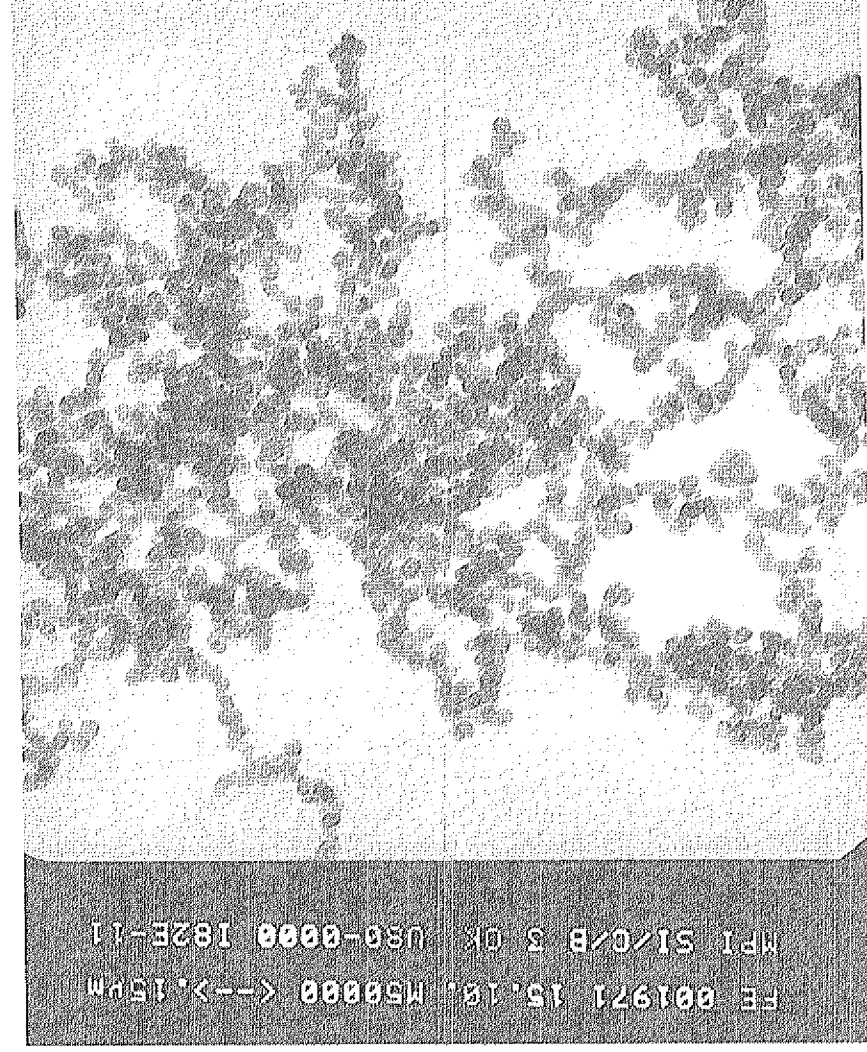


Abb. 5.1: TEM-Aufnahme der Pulverprobe Si/C/B T4

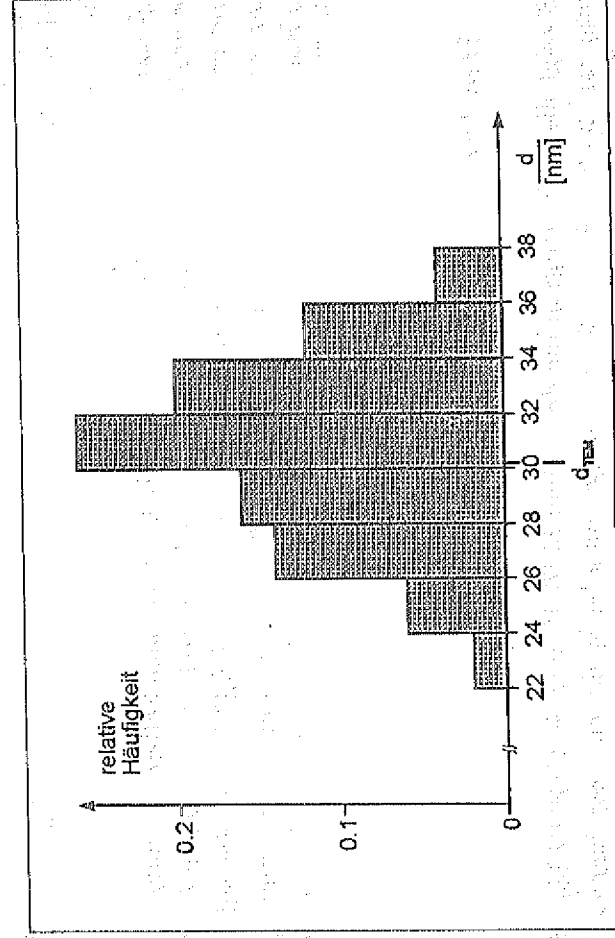


Abb. 5.2: Größenverteilung der Partikel bei Pulverprobe Si/C/B T4

Lauf	Pulverzusammensetzung				
	Si (Gew.%)	C (Gew.%)	B (Gew.%)	O (Gew.%)	N (Gew.%)
Si/B T1 ^(1,2)	47.9	0.7	29.4	5.36	0.20
Si/C/B T2 ^(1,1)	56.7	25.5	11.5	1.98	0.07
Si/C/B T3 ^(2,2)	32.3	12.3	33.9	6.07	0.36
Si/C/B T3 ^(3,3)	20.3	3.13	20.7	60.69	0.31
Si/C/B T4 ^(1,1)	36.6	23.1	15.8	13.68	0.65
Si/C/B T4 ^(2,-)	—	18.8	—	23.76	0.61
Si/C/B T5 ^(1,2)	22.4	12.3	33.1	17.22	0.53
Si/C/B T5 ^(3,-)	—	3.34	—	58.93	0.37

Tab. 5.2: Ergebnisse der chemischen Analyse der Si/B- und Si/C/B-Pulver. Bezeichnungen für den Zustand der Pulverproben: (*,*) = (C,N,O ; Si,B). 1: Pulver so lange wie möglich unter Argon gelagert. 2: Pulver mit Luftkontakt. 3: Pulverrückstand nach Selbstentzündung.

das aus einem Silan/Ethen/Diboran-Gemisch synthetisierte Pulver Si/C/B T4^(1,1), welches so gut wie möglich unter Argon gehalten wurde, liegt der Sauerstoffgehalt schon bei über 10 Gew.% und steigt nach einigen Stunden Luftkontakt noch um weitere 10 Gew.% an (Si/C/B T4^(2,-)). Vergleicht man die Pulver Si/C/B T4 und Si/C/B T5 mit den entsprechenden Pulvern Si/C/B T2 und Si/C/B T3 aus Silan/Ethin/Diboran-Gemischen, so stellt man mit 2 bzw. 6 Gew.% eine deutlich schwächere Sauerstoffanfälligkeit fest.

Der Rückstand der Pulver Si/C/B T3 und Si/C/B T5 nach Selbstentzündung wurde ebenfalls analysiert. Wie zu erwarten steigt der Sauerstoffgehalt stark an (in beiden Fällen auf ca. 60 Gew.%), wohingegen sich die Bor- und Siliziumanteile reduzieren. Dies kann so interpretiert werden, daß dem Pulver bei dem Verbrennungsprozeß flüchtige Bor- und Siliziumverbindungen entweichen (z.B. SiO oder BO) und der verbleibende Feststoff hauptsächlich aus den oxidischen Verbindungen SiO₂ und B₂O₃ besteht.

5.2.4 Röntgenanalysen (XRD)

Abb. 5.3 zeigt die Diffraktogramme der Pulver Si/B T1 und Si/C/B T2 bis T5. Zur Auftragung ist zu bemerken, daß der Untergrund aller Spektren vergleichbare Werte hat und zu jedem Spektrum ein Offset addiert wurde. Infolge von Luftkontakt finden sich in den XRD-Spektren Spuren von B₂O₃ (bei Si/B T1 zusätzlich auch H₂B₂O₆). Die Ausgangspulver selbst sind röntgenamorph (siehe auch Tab. 5.3).

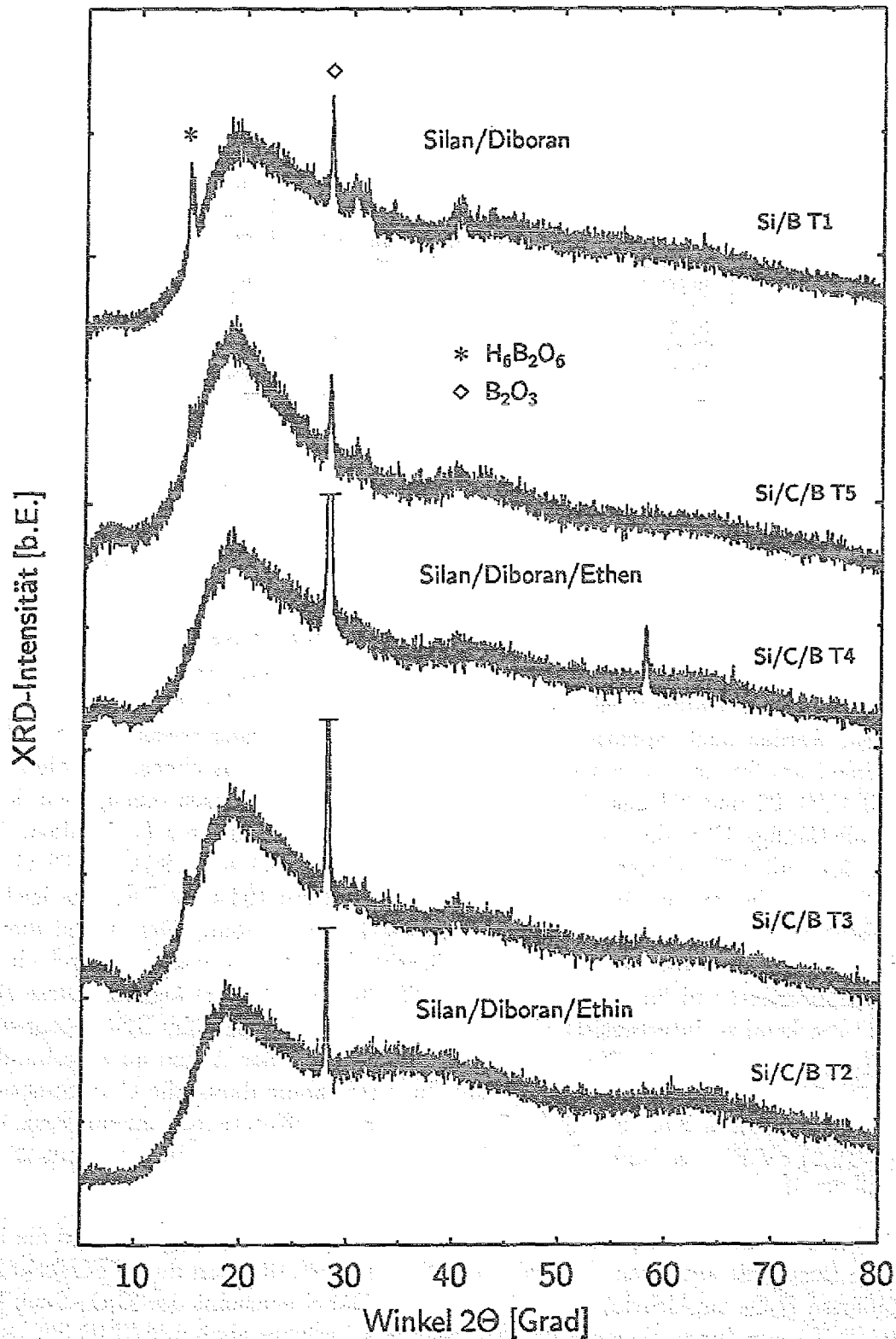


Abb. 5.3: Diffraktogramme der Pulver Si/B T1 und Si/C/B T2 bis T5 nach Luftkontakt. Für die Aufnahme wurde CuK_{α} -Strahlung verwendet. Die Identifizierung der oxidischen Phasen erfolgte anhand der JCPDS-Karten 6-0297 (B_2O_3) und 25-0097 ($H_6B_2O_6$). Der B_2O_3 -Peak ist für die Pulver Si/C/B T2 bis Si/C/B T4 nicht in voller Höhe dargestellt.

Lauf	Pulver-Charakterisierung		
	Farbe	Modifikation	d_{TEM} (nm)
Si/B T1	graubraun	amorph	26.6
Si/C/B T2	graubraun	amorph	21.7
Si/C/B T3	braun	amorph	20.4
Si/C/B T4	braun	amorph	30.6
Si/C/B T5	hellbeige	amorph	31.2

Tab. 5.3: Charakterisierung der Si/B- und Si/C/B-Pulver.

5.2.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Wie sich die Si 2p Spektren für lasersynthetisiertes SiC-Pulver aus Silan/Ethin/-Diboran-Gasgemischen mit steigendem Borgehalt verändern, ist in Abb. 5.4 dargestellt. Um die Unterschiede zwischen den Pulvern deutlicher herausarbeiten zu können, werden auch Spektren von Pulver SiC/B P2 herangezogen. Es handelt sich dabei um SiC mit einer vierprozentigen Bordotierung, das ebenso wie die Pulver Si/C/B T2 und T3 aus einem Silan/Ethin/Diboran-Gemisch erzeugt wurde. Die vollständige Charakterisierung erfolgt später in Abschnitt 5.3 (siehe dazu die Tabn. 5.4 und 5.7). Gegenüber SiC/B P2 (4 Gew.% Bor) zeigt Si/C/B T2 (11.5 Gew.% Bor) eine ausgeprägte Schulter im Oxidband um 103.4 eV BE; eine leichte Zunahme von ungebundenem Silizium ist ebenfalls erkennbar. Der Anteil dieser Bindungszustände nimmt mit steigendem Borgehalt weiter zu, was sich durch einen stark verbreiterten Si 2p Peak für Si/C/B T3 (34 Gew.% Bor) äußert. Diese Beobachtung kann so interpretiert werden, daß das Bor bereits beim Syntheseprozess die Ausbildung von Si-C-Bindungen behindert und so der Anteil an ungebundenem Silizium zunimmt. Unterstützt wird diese Annahme durch die C 1s Spektren der Pulver in Abb. 5.5. Für Si/C/B T3 wird die Meßkurve von einem Peak bei (284 ± 0.2) eV BE bestimmt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit 284.1 eV BE für die Lage von ungebundenem Kohlenstoff.

Abb. 5.6 zeigt die B 1s Spektren der drei Pulver. Deutlich zu erkennen sind die bei hohem Borgehalt auftretenden Peaks um 193.5 eV BE, die dem durch Luftkontakt gebildeten B_2O_3 zugeschrieben werden können. Dabei erscheint der B_2O_3 -Peak für Si/C/B T3 nur durch die gewählte Auftragung schwächer als bei Si/C/B T2. Von der absoluten Intensität her liegt das Maximum von Si/C/B T3 bei (188.2 ± 0.1) eV BE ca. um den Faktor 3.5 höher als das Maximum von Si/C/B T2 bei (189.5 ± 0.1) eV BE. Auffällig ist die Verschiebung des Maximums. Das von Si/C/B T2 liegt 0.6 eV über dem von Chen [Chen90c] angegebenen Wert für in SiC gelöstes, ungebundenes Bor. Die Position des Maximums von Si/C/B T3 stimmt dagegen recht gut mit

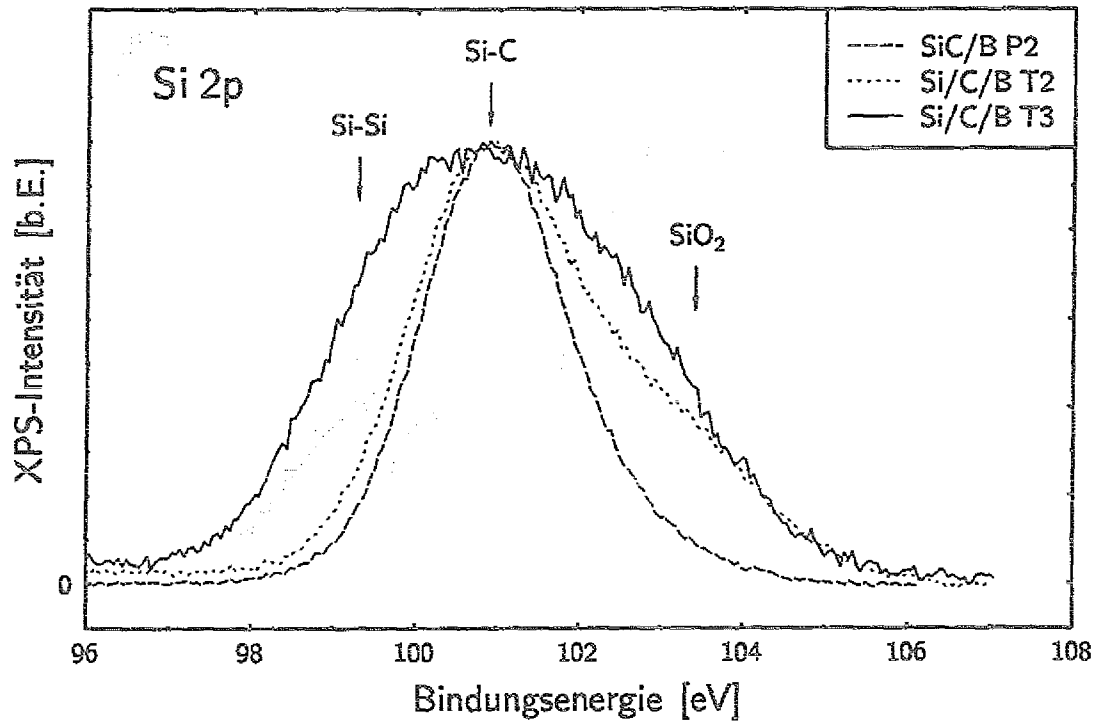


Abb. 5.4: Silizium 2p Spektren von lasersynthetisierten Pulvern mit steigendem Borgehalt: SiC/B P2 (4 Gew.% Bor), Si/C/B T2 (11.5 Gew.% Bor) und Si/C/B T3 (34 Gew.% Bor).

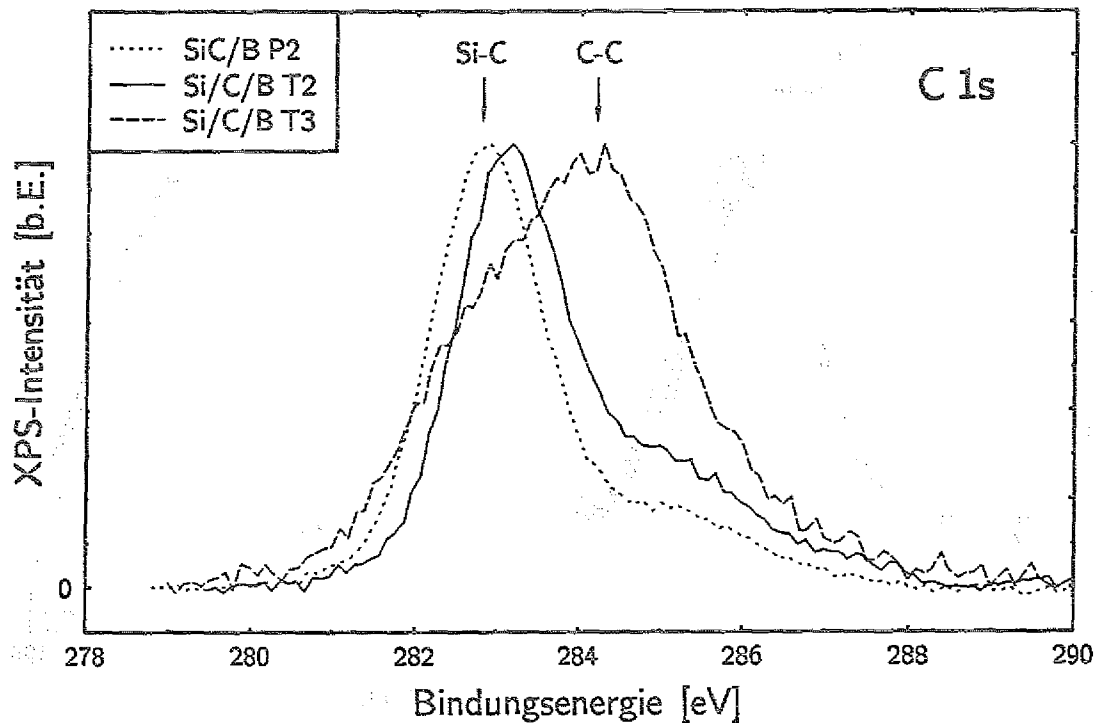


Abb. 5.5: Kohlenstoff 1s Spektren von lasersynthetisierten Pulvern mit steigendem Borgehalt: SiC/B P2 (4 Gew.% Bor), Si/C/B T2 (11.5 Gew.% Bor) und Si/C/B T3 (34 Gew.% Bor).

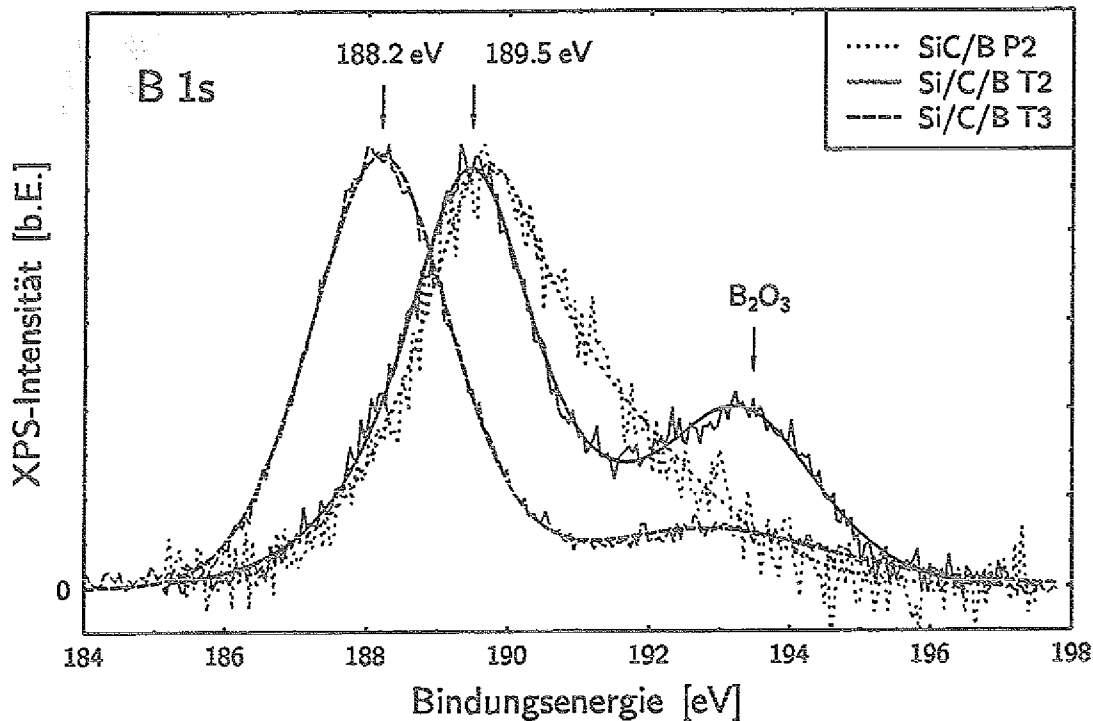


Abb. 5.6: Bor 1s Spektren von lasersynthetisierten Pulvern mit steigendem Borgehalt: SiC/B P2 (4 Gew.% Bor), Si/C/B T2 (11.5 Gew.% Bor) und Si/C/B T3 (34 Gew.% Bor).

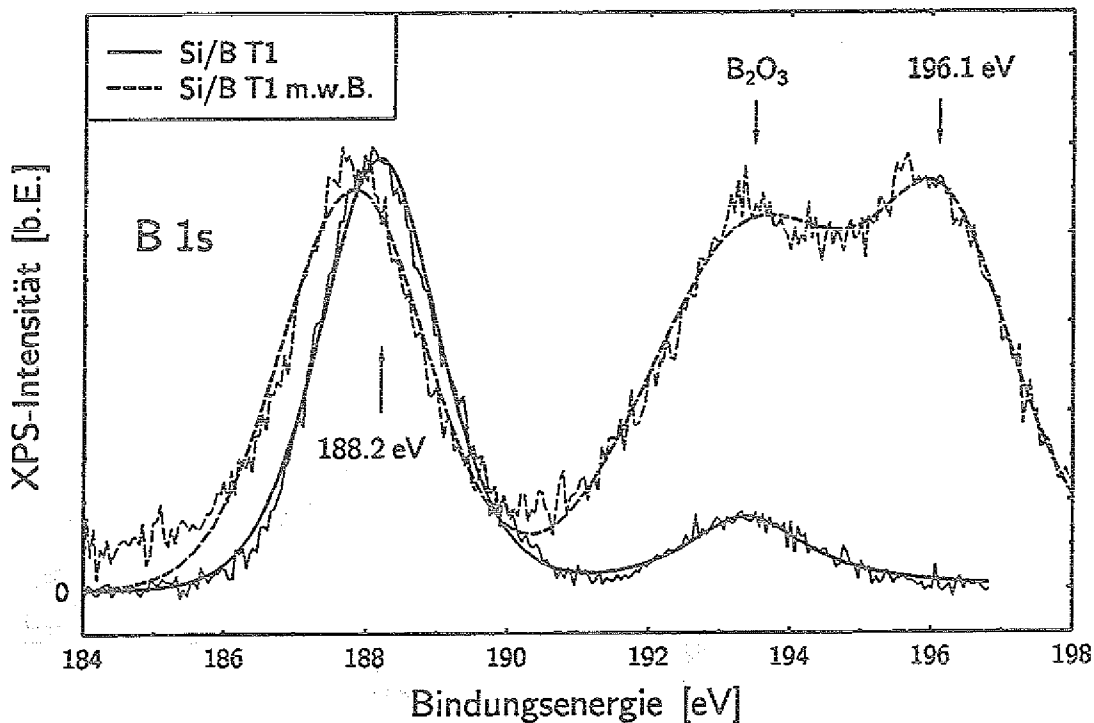


Abb. 5.7: Bor 1s Spektren von dem lasersynthetisierten Pulver Si/B T1 ohne und mit weißem Belag, der sich nach Luftkontakt bildete. Zusätzlich sind die gefitteten Kurvenverläufe dargestellt.

Angaben für metallisches Bor bei 188.5 eV BE und für CVD-SiB₄ bei 188.4 eV BE überein, die ebenfalls von Chen stammen. Borsilicid als Hauptbestandteil kann dabei wohl ausgeschlossen werden, da der charakteristische Peak im Si 2p Spektrum (siehe Abb. 5.4) bei 102.8 eV BE fehlt. Für die Pulver aus Silan/Ethen/Diboranzgasgemischen sehen die Spektren ähnlich aus. Bei den C 1s Spektren ist der Befund jedoch nicht so eindeutig wie für die Pulver auf Ethin-Basis in Abb. 5.5. Bei keinem der vier Pulver mit hohem Borgehalt sind in den B 1s Spektren Anzeichen für B₄C gefunden worden; der entsprechende Peak wird bei 187.0 eV BE erwartet [Chen90c].

Der Preßling aus dem Pulver Si/B T1, ohne Kohlenstoff, zeigte innerhalb von zwei Tagen an Luft eine auffällige Veränderung. Es bildeten sich kleine weiße Punkte auf der sonst glatten schwarzen Oberfläche, die sich ohne Mühe entfernen ließen. Abb. 5.7 zeigt die B 1s Spektren derselben Probe mit und ohne weißen Belag. Die Kurve der Probe mit Belag hat eine starke Schulter bei (193.4 ± 0.1) eV BE, was sehr gut mit der Lage für stöchiometrisches B₂O₃ bei 193.5 eV BE übereinstimmt. Darüberhinaus ist noch eine weitere Schulter bei (196.1 ± 0.1) eV BE zu erkennen, welche im Spektrum der Probe ohne Belag vollkommen fehlt. Auch die Schulter für B₂O₃ ist stark reduziert. Die weißen Punkte auf dem Preßling bestehen also aus B₂O₃ und einer noch zu identifizierenden Borverbindung. Beide Spektren haben bei (188.2 ± 0.2) eV BE ein weiteres Maximum. Hier ist jetzt durchaus die Bildung von Si-B-Verbindungen denkbar, zumal das Si 2p Spektrum von Si/B T1 neben einem

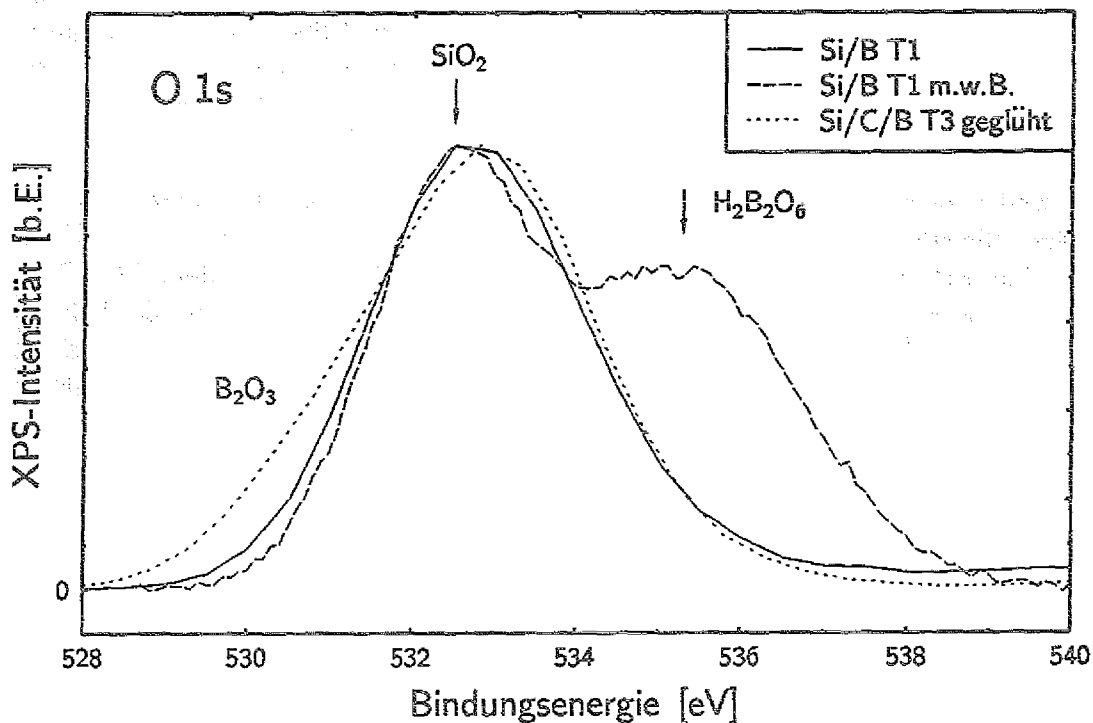


Abb. 5.8: Sauerstoff 1s Spektren von dem lasersynthetisierten Pulver Si/B T1 ohne und mit weißem Belag und von dem Rückstand der Pulverprobe Si/C/B T3 nach Selbstentzündung.

starken Peak bei (99.3 ± 0.1) eV BE für ungebundenes Silizium einen deutlichen Anteil bei (102.3 ± 0.1) eV BE enthält, der zumindest im Bereich von 102.8 eV BE für SiB_4 liegt [Chen90c].

Weiteren Aufschluß über den weißen Belag auf den Preßlingen liefern die O 1s Spektren in Abb. 5.8. Aufgetragen ist neben den Spektren der Probe Si/B T1 mit und ohne Belag auch das Spektrum einer Materialprobe aus dem Rückstand der Pulverprobe Si/C/B T3 nach Selbstentzündung. Die entsprechenden Si 2p und B 1s Spektren belegen, daß die Probe fast nur noch aus den Oxiden B_2O_3 und SiO_2 besteht. Wie Abb. 5.8 zeigt, tritt bei der Probe Si/B T1 mit Belag ein Sattel auf, der nicht von B_2O_3 oder SiO_2 verursacht wird. Dennoch handelt es sich um eine oxidische Borverbindung. Dem Verfasser sind bis heute keine XPS-Analysen an entsprechenden oxidischen Borverbindungen bekannt, so daß über die genaue Zusammensetzung nur gemutmaßt werden kann. Eine Möglichkeit ist z.B. das Borsäureanhydrid $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_6$, welches neben B_2O_3 auch in den XRD-Spektren von Si/B T1 eindeutig nachgewiesen werden konnte.

5.2.6 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die Abb. 5.9 zeigt die Spektren der beiden Pulver aus den Silan/Ethin/Diboran-Gasgemischen mit mittlerer und hoher Borkonzentration. Der Hauptteil der Struktur in den Spektren ist auf den Einfluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. So sind neben der SiC-Bande bei 830 cm^{-1} starke OH-Banden um 3400 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} zu beobachten. Zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} liegt das breite Band für SiO_2 . Die verbleibenden Peaks können mit großer Wahrscheinlichkeit oxidischen Bor- und Siliziumverbindungen zugeschrieben werden, was durch die Ergebnisse der XPS-Analysen unterstützt wird.

Die Änderungen der Spektren in Anhängigkeit von den eingesetzten Gasgemischen belegen die starke Anfälligkeit der Pulver gegenüber Lufteinflüssen. So sind Pulver aus Silan/Ethin/Diboran-Gasgemischen deutlich anfälliger, wie in der Abb. 5.10 zu sehen ist und wie es auch durch die anderen Analysen bestätigt wird. Um eine genauere Zuordnung der Peaks, z.B. in Abb. 5.11 für Pulver Si/B T1, vornehmen zu können, sind noch zusätzliche Messungen an Referenzsubstanzen erforderlich, da die betrachteten Materialien in der Literatur bislang noch nicht untersucht worden sind.

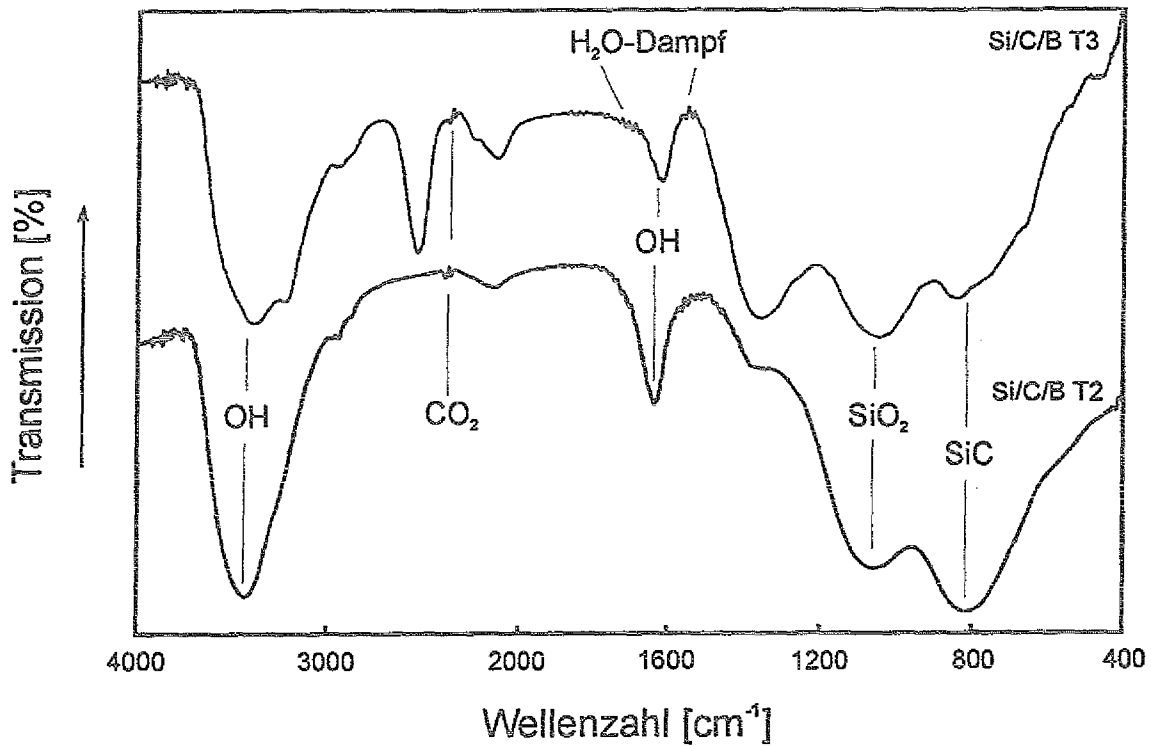


Abb. 5.9: IR-Spektren der Pulver aus Silan/Ethin/Diboran-Gemischen mit mittlerem (Si/C/B T2) und hohem (Si/C/B T3) Borgehalt nach Luftkontakt.

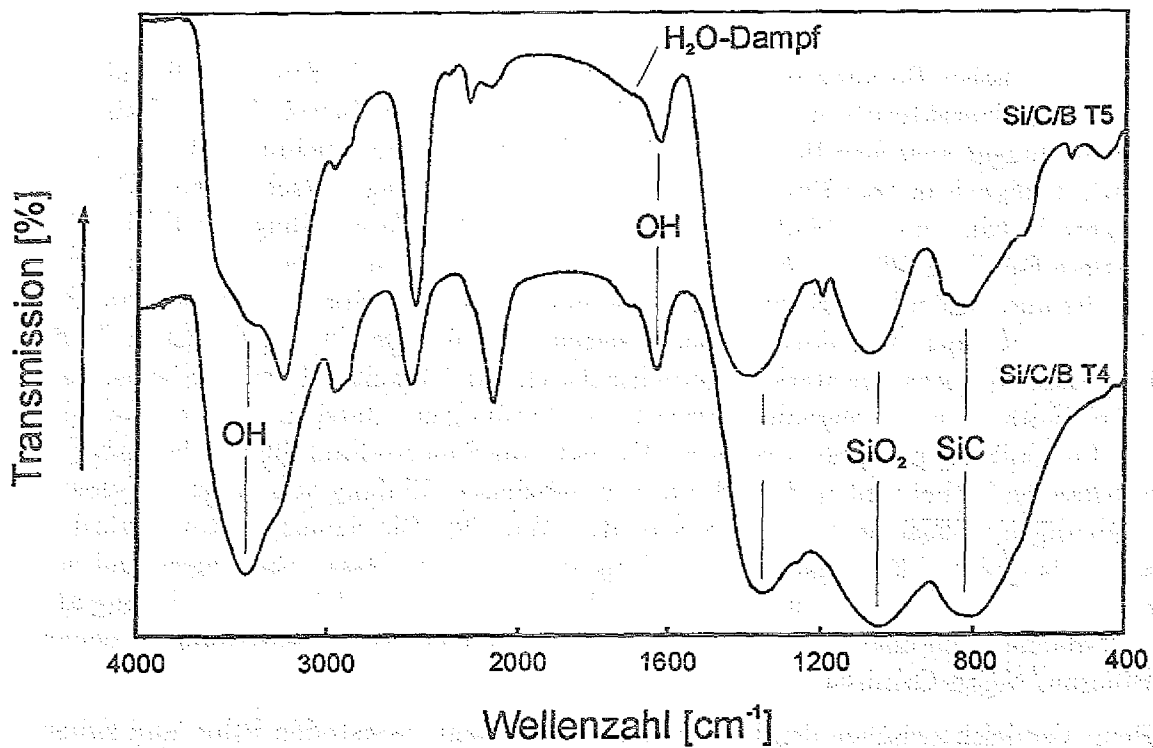


Abb. 5.10: IR-Spektren der Pulver aus Silan/Ethen/Diboran-Gemischen mit mittlerem (Si/C/B T4) und hohem (Si/C/B T5) Borgehalt nach Luftkontakt.

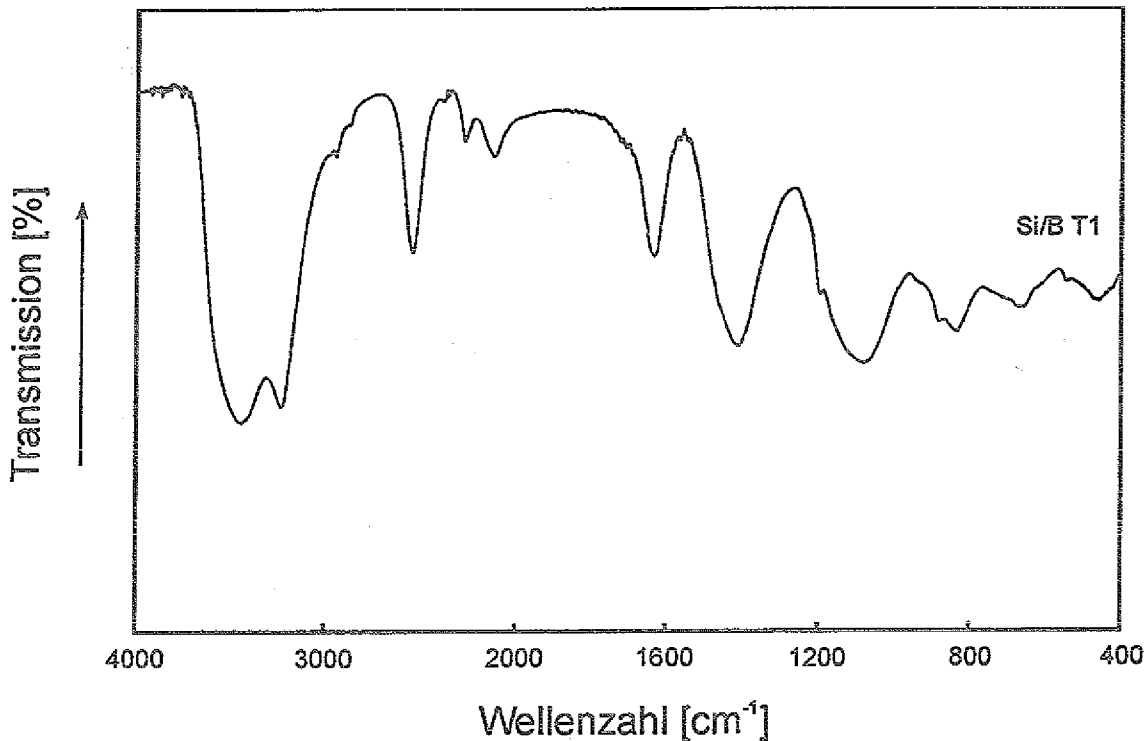


Abb. 5.11: IR-Spektrum des Pulvers Si/B T1 aus einem Silan/Diboran-Gemisch nach Luftkontakt.

5.2.7 Diskussion der Ergebnisse

Trotz sehr hoher Borkonzentrationen von bis zu 34 Gew.% in den Si/C/B-Pulvern liefern die Charakterisierungsmethoden keinen eindeutigen Beweis für die Existenz von Bindungen zwischen Bor und Kohlenstoff bzw. Bor und Silizium (z.B. B_4C oder SiB_4). Lediglich in dem Pulver Si/B T1 sind Si-B-Bindungen nachweisbar. Die erzeugten Pulver sind alle röntgenamorph und haben bei Verwendung von Ethin eine mittlere Partikelgröße von 20 nm und bei Ethen von 30 nm. In beiden Fällen wirkt sich die unterschiedliche Borkonzentration in den Gasmischungen nur schwach auf die Partikelgröße aus. Wie die Ergebnisse zeigen, liegt das Bor in den Pulvern z.T. in Bulkform vor. Aus der starken Geruchsentwicklung ist weiterhin zu schließen, daß beim Syntheseprozess oligomolekulare Borverbindungen entstehen, die bei Kontakt mit Luft äußerst pyrophor reagieren. Die extreme Sauerstoffanfälligkeit borhaltiger Substanzen ist bekannt und wird u.a. zum effizienten Einfang von Sauerstoffverunreinigungen in Fusionsreaktoren ausgenutzt [Wint89]. Die Sauerstoffatome würden sonst als „hoch-Z-Material“ zu Strahlungsverlusten im Plasma beitragen und somit zum unerwünschten Energieverlust führen. Technisch erfolgt die Borierung auf den Innenflächen des Entladungsgefäßes mit Hilfe einer Glimmentladung in einem Diboran/Argon-Gemisch.

Beim Vergleich zwischen den Pulvern aus den Kohlenwasserstoffen Ethin und Ethen ergibt sich, daß für die Synthese borhaltiger Pulver Ethin wesentlich besser geeignet ist als Ethen, da dort eine deutlich geringere Sauerstoffanfälligkeit beobachtet wird.

5.3 Erzeugung und Charakterisierung ultrafeiner SiC-Pulver mit und ohne Bordotierung

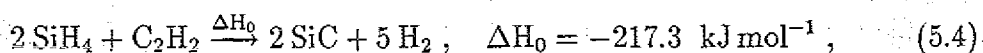
Aufgrund der Erkenntnisse aus Abschnitt 5.2 wurde bei den Produktionsläufen ausschließlich mit Ethin als Kohlenwasserstoff und mit niedrigen Diborankonzentrationen gearbeitet. Dabei wurden die für die Verdichtungsexperimente (siehe Abschnitt 7) erforderlichen Pulvermengen von bis zu 250 g pro Lauf mit einer Produktionsrate von 50 g pro Stunde hergestellt und gleichzeitig die lange Standzeit für die Messung räumlicher Temperaturprofile der Pyrolysezonen mit CARS genutzt (siehe Abschnitt 6).

5.3.1 Versuchsbedingungen

Nach Zünden von Reaktivgasgemischen mit niedriger Diborankonzentration (≤ 11.6 Vol.%) durch den CO_2 -Laserstrahl ist zu beobachten, daß sich der bekannten Pyrolyse am Ort des Laserfokus eine weitere Reaktion überlagert. Dieser homogen strukturierte Bereich, der sich ausgehend von der Düsenpitze bis über den Bereich der Pyrolysezone erstreckt, bleibt auch nach Abschalten der Laserstrahlung so lange erhalten, bis die Gaszufuhr unterbrochen wird. Ein derartiger Betriebszustand muß unbedingt vermieden werden, da sonst Ablagerungen von festen Reaktionsprodukten auf der Düsenpitze zum Prozeßabruß führen. Durch Herabsetzen der Diborankonzentration auf 3 Vol.% kann unter den in Tab. 5.4 angegebenen Bedingungen der Einfluß der störenden Vorreaktionen so weit reduziert werden, daß ein stationärer Prozeßablauf möglich ist. Der Kammerdruck p betrug dabei 50 kPa. Im Grenzfall ohne Diboran lag wieder eine scharf konturierte Pyrolyseflamme vor. Man hat es hier also mit einem Übergangsbereich zu tun, der von dem Zusammenwirken von Flammentemperatur und Reaktionsgaszusammensetzung abhängt.

Untersucht wurde der Einfluß von Diboran auf ein stöchiometrisches Silan/Ethin-Gemisch (SiC P1 und SiC/B P2) und ein Gemisch mit starkem Ethinüberschuß (SiC/C P3 und SiC/C/B P4). Darüberhinaus wurden mit SiC/Si P5 und SiC/C P6 und P7 weitere Läufe mit Silan- bzw. Ethinüberschuß ohne Diboranzugabe durchgeführt. Wie sich Helium und Stickstoff anstelle von Argon als Schutzgas auf die Pulvereigenschaften auswirken wurde bei SiC P8 und SiC P9 untersucht.

Die relative Prozeßabsorption $1 - (P_{L,T}/P_L)$ wird aus den Messungen der Laserleistung, die die Reaktionskammer wieder verläßt, ohne (P_L) und mit ($P_{L,T}$) Pyrolyseflamme ermittelt. Zur Zeit der Messung betrug der Gesamtdruck in der Reaktionskammer 50 kPa. Die Flammen SiC P1 und P9 zeichnen sich mit 14 % gegenüber allen anderen, bei denen die relative Prozeßabsorption um 8 bis 14 % höher liegt, durch die geringste relative Absorption von Laserstrahlung aus (siehe Tab. 5.4). Betrachtet man die Bruttoreaktionsgleichung



so werden bei einer Gesamtzahl von N_L dieser Reaktionen genau $217.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ frei

Lauf	Reaktionsgasflüsse			Schutzgas	Laserleistung P_L (W)	Absorption $1 - (P_{L,T}/P_L)$ (%)
	Φ_{SiH_4} (sccm)	$\Phi_{\text{B}_2\text{H}_6}$ (sccm)	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)			
SiC P1	333	—	167	Argon	100	14
SiC/B P2	323	15	162	Argon	100	22
SiC/C P3	333	—	397	Argon	50	26
SiC/C/B P4	323	15	392	Argon	50	28
SiC/Si P5	400	—	100	Argon	100	25
SiC/C P6	333	—	397	Argon	100	25
SiC/C P7	250	—	250	Argon	100	—
SiC P8	333	—	167	Helium	100	25
SiC P9	333	—	167	Stickstoff	100	14

Tab. 5.4: Produktionsläufe zur Bildung von SiC-Pulvern.

(N_L ist die Loschmidt-Zahl und hat den Wert $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Das Gas strömt mit $\Phi_{\text{Ges.}} = 500 \text{ Ncm}^3\text{min}^{-1}$ in die Reaktionszone. Da ein Mol eines idealen Gases unter Normalbedingungen ein Volumen von $V_M = 22.4 \text{ l}$ einnimmt, beträgt die Rate der ablaufenden Reaktionen

$$\dot{N}_{\text{Reakt.}} = \frac{1}{3 V_M} \cdot \Phi_{\text{Ges.}} = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ mols}^{-1}, \quad (5.5)$$

die bei vollständiger Umsetzung eine Leistung von $P_{\text{Reakt.}} = \dot{N}_{\text{Reakt.}} \cdot \Delta H_0 = 27 \text{ W}$ erzeugen. Die absorbierte Laserstrahlung entspricht also 34 % der der Reaktion zur Verfügung stehenden Energie. Eine Abschätzung für die aufgrund der Absorptionsmessungen in Kapitel 3 zu erwartende Abschwächung des Laserstrahls durch das Reaktionsgas liefert folgende Betrachtung: Setzt man für die Absorptionslänge die Breite des Gasstrahls ($l = 2 \text{ mm}$), für den Druck $p = 50 \text{ kPa}$ an und wählt $\alpha = 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$ als Absorptionskoeffizient für das Silan/Ethin-Gemisch (der Absorptionskoeffizient für Ethin ist um den Faktor 100 kleiner und kann daher vernachlässigt werden), so ergibt sich für den relativen transmittierten Anteil ein Wert von 37 %. Der für SiC P1 gemessene Wert von 86 % liegt um den Faktor 2.3 höher, was aber verständlich ist, da Aufheizung und thermische Zersetzung das Absorptionsverhalten des Gasgemisches beeinflussen.

Wählt man anstelle von Argon Stickstoff als Schutzgas (SiC P9), so erhält man genau die gleichen Werte. Verwendet man dagegen Helium, das eine zehnmal so hohe Wärmeleitfähigkeit wie Argon und Stickstoff aufweist, so steigt der Anteil der absorbierten Laserstrahlung am Energiehaushalt auf 48 % an. Die Synthesereaktion kompensiert damit den durch Wärmeleitung erlittenen Verlust durch erhöhte Absorption von Laserstrahlung.

Eine Beimischung von 3 Vol.% Diboran (SiC/B P2) zu einem stöchiometrischen Silan/Ethin-Gemisch (SiC P1) erhöht die Prozeßabsorption erheblich, sie steigt von 14 % auf 22 % an. Im Falle der Reaktionsgasgemische mit hohem Ethinüberschuß (SiC/C P3 und P6) liegt die Absorption mit 25 % deutlich über der für SiC P1. Eine Zugabe von Diboran wirkt sich hier dagegen nur unwesentlich auf den Anteil der absorbierten Laserleistung aus (SiC/C/B P4).

Mit 25 % ist der absorbierte Anteil für das Gemisch mit Silanüberschuß (SiC/Si P5) ebenfalls wesentlich höher als für SiC P1.

5.3.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)

Die Ergebnisse der Auswertung der TEM-Aufnahmen sind in Tab. 5.7 (siehe Abschnitt 5.3.4) zusammengefaßt. Durch eine geringe Diboranzugabe von 3 Vol.% reduziert sich der mittlere Partikeldurchmesser für stöchiometrische Silan/Ethin-Gemische von 14.6 nm (SiC P1) auf 13.1 nm (SiC/B P2). In Abb. 5.12 ist die TEM-Aufnahme von SiC P1 und in Abb. 5.13 das zugehörige Histogramm der Größenverteilung dargestellt. Derartig kleine Partikel bestehen nur noch aus weniger als 10^5 Molekülen. Für die mittlere Ausdehnung \bar{d}_{SiC} eines SiC-Moleküls gilt

$$\bar{d}_{\text{SiC}} := V^{1/3} = \left(\frac{M_{\text{SiC}}}{N_L \cdot \rho_{\text{SiC}}} \right)^{1/3} = 0.275 \text{ nm} . \quad (5.6)$$

Die Abschätzung für reines SiC mit Partikelgröße $d_{\text{TEM}} = 14.6$ nm liefert mit der Molmasse $M_{\text{SiC}} = 40 \text{ g mol}^{-1}$, der Festkörperdichte $\rho_{\text{SiC}} = 3.21 \text{ g cm}^{-3}$ für die Anzahl der SiC-Moleküle pro Partikel den Wert

$$N = \frac{\pi}{6} \cdot \left(\frac{N_L \cdot \rho_{\text{SiC}}}{M_{\text{SiC}}} \right) \cdot d_{\text{TEM}}^3 \approx 80\,000 . \quad (5.7)$$

Noch ausgeprägter ist die Abnahme der Partikelgröße bei den beiden Läufen mit Ethinüberschuß. Hier bewirkt die Zugabe von 2 Vol.% Diboran die Reduzierung der Partikelgröße von 12.6 nm (SiC/C P3) auf 10.1 nm (SiC/C/B P4). Aus Gasgemischen mit Ethinüberschuß entstehen also kleinere Partikel als aus einem stöchiometrischen Gemisch. Durch Zugabe von Diboran wird eine weitere Reduzierung der Partikelgröße erreicht. Die mit 10 nm kleinsten Partikel entstehen folglich aus dem Gasgemisch SiC/C/B P4 mit Ethinüberschuß und Diborananteil. Schon geringe Diborankonzentrationen von nur 2 bis 3 Vol.% hemmen den Wachstumsprozeß der Partikel spürbar.

Einen Sonderfall stellt das Pulver SiC/Si P5 aus einem Gemisch mit hohem Silanüberschuß dar. Auf dem TEM-Bild in Abb. 5.14 sind sehr deutlich neben den bereits bekannten kleinen Kugeln auch einige wenige große Partikel zu erkennen. Die Auswertung, die in Abb. 5.15 zu sehen ist, ergibt eine bimodale Verteilung der Partikeldurchmesser von $d_{\text{TEM}}^{(\text{SiC})} = 17.0$ nm und $d_{\text{TEM}}^{(\text{Si})} = 73.0$ nm. Zu beachten ist, daß es sich in beiden Fällen um sehr enge Verteilungen handelt, bei denen die Streuung der mittleren Partikelgröße unter 2 % liegt. Bei SiC/Si P5 liegen demnach zwei

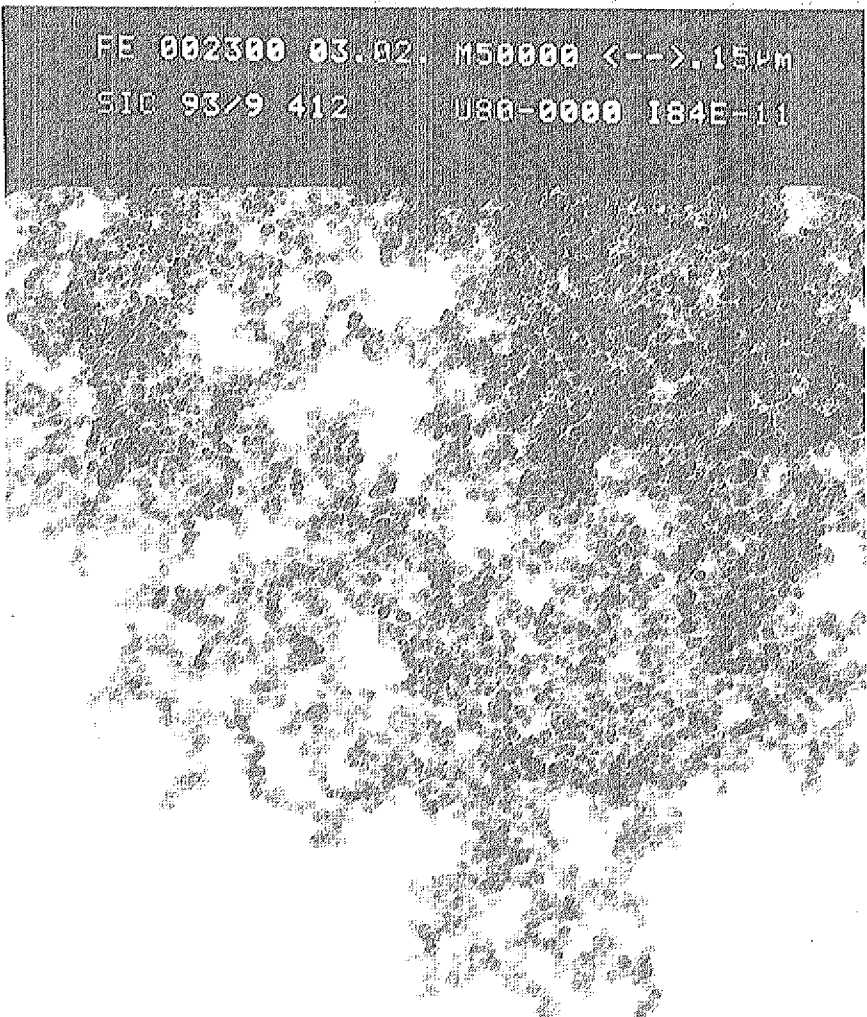


Abb. 5.12: TEM-Aufnahme der Pulverprobe SIC P1

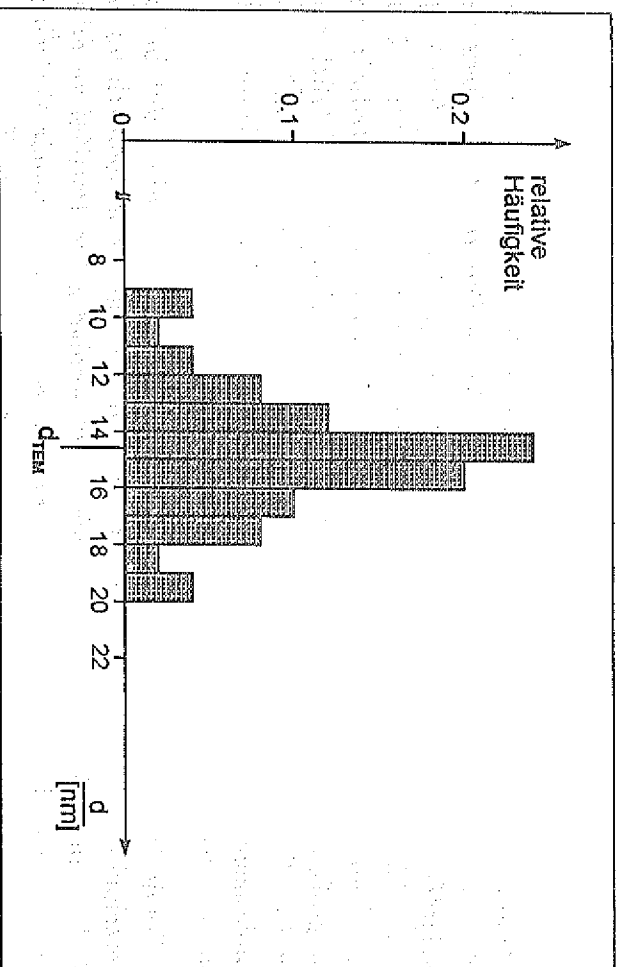


Abb. 5.13: Größenverteilung der Partikel bei Pulverprobe SIC P1

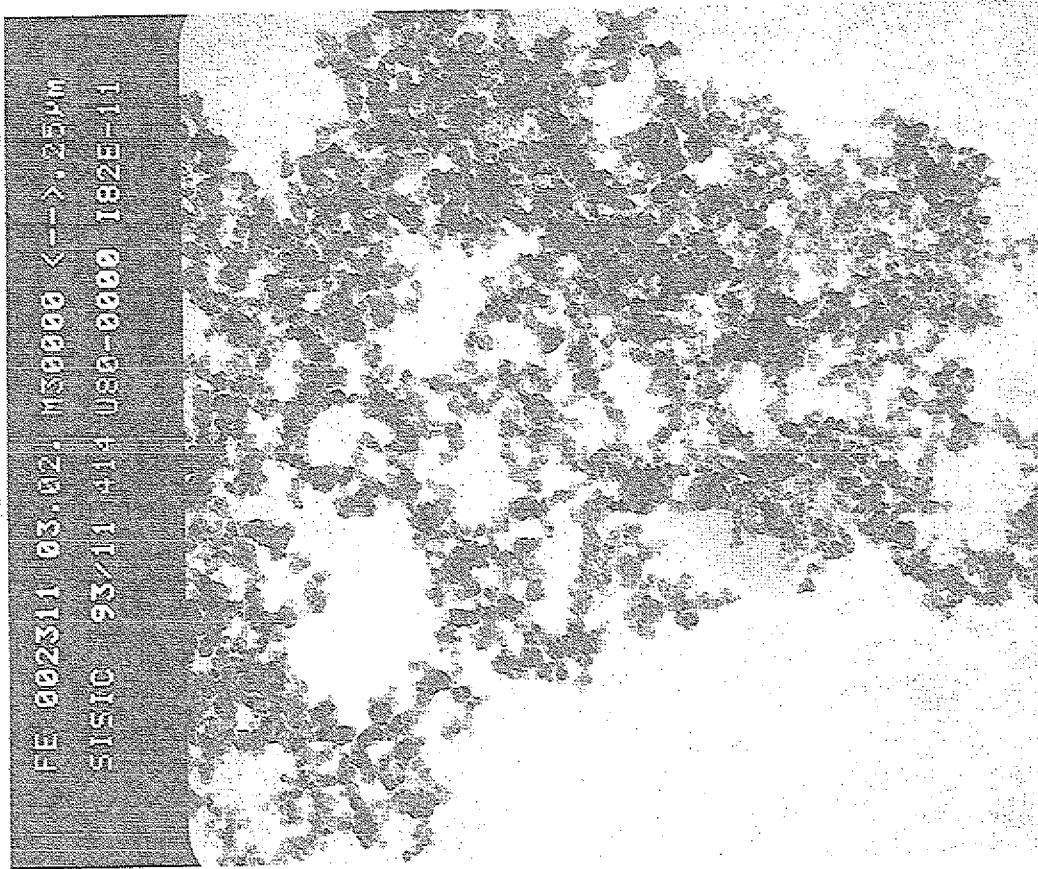


Abb. 5.14: TEM-Aufnahme der Pulverprobe SiC/Si P5

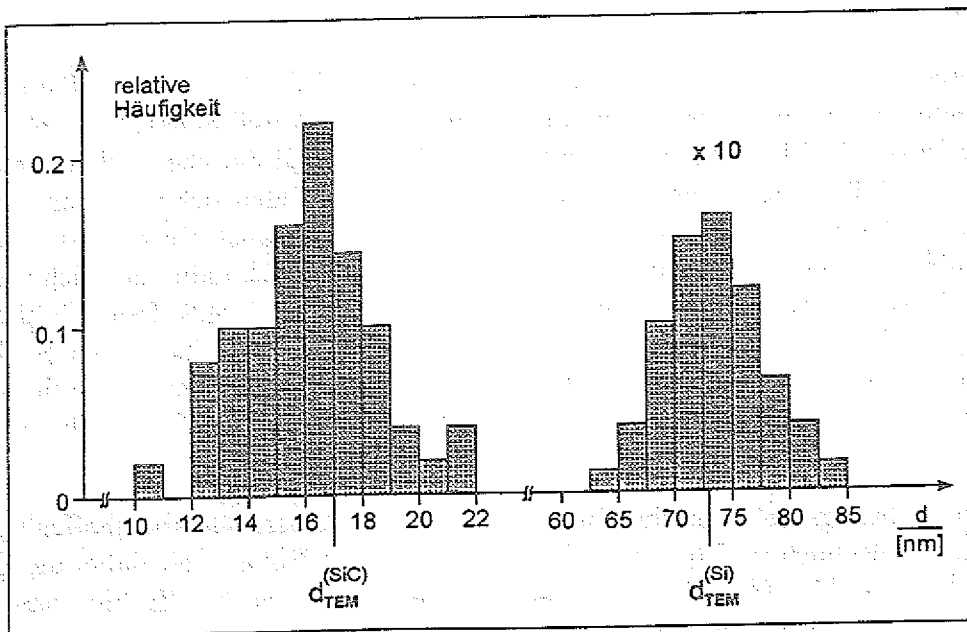


Abb. 5.15: Größenverteilung der Partikel bei Pulverprobe SiC/Si P5

getrennte Systeme mit unterschiedlichen Nukleations- und Wachstumsraten nebeneinander vor.

Neben der statistischen Auswertung von TEM-Aufnahmen für die Größenverteilung der Partikel wurde für einige Pulver auch deren spezifische Oberfläche O_{BET} mit der BET-Methode ermittelt (siehe Tab. 5.7). Für sphärische Partikel, wie es hier der Fall ist, kann die spezifische Oberfläche bei bekannter Festkörperdichte $\rho_{\text{Part.}}$ leicht in den korrespondierenden Durchmesser d_{BET} umgerechnet werden:

$$d_{\text{BET}} [\text{nm}] = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{\text{Part.}} [\text{g/cm}^3]} \cdot (O_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}])^{-1} \quad (5.8)$$

Die BET-Messungen bestätigen die aus den TEM-Aufnahmen gewonnenen Abhängigkeiten der Partikelgröße von der Reaktionsgaszusammensetzung. Pulver SiC/C/B P4 hat mit 232.1 m²/g die größte spezifische Oberfläche.

5.3.3 Chemische Analysen

In Tab. 5.5 sind die gemessenen chemischen Zusammensetzungen der Pulver angegeben. Gegenüber der Situation bei den Si/C/B-Pulvern addieren sich hier die angegebenen Werte im Rahmen der Meßunsicherheit zu 100%. Die Sauerstoffbeladung für das annähernd stöchiometrische Pulver SiC P1 ist am niedrigsten und sie steigt bei Abweichung von der Stöchiometrie an (SiC/C P3, SiC/Si P5). Eine Bordotierung, wie bei SiC/B P2 und SiC/C/B P4, erhöht die Sauerstoffaufnahme wie schon im Falle der Pulver Si/C/B T2 und T3 beobachtet ebenfalls (vergleiche auch die Daten der chemischen Analyse in Tab. 5.2).

Geht man von der vereinfachenden Annahme aus, daß der Sauerstoff vollständig in SiO₂ gebunden ist und sich der maximal mögliche SiC-Anteil bildet, so ergeben sich für die Pulver SiC P1, SiC/Si P5 und SiC/C P6 aufgrund der chemischen Analysen die in Tab. 5.6 angegebenen Zusammensetzungen. Es bilden sich neben einem SiC-Pulver mit 94 Mol% SiC und 5 Mol% freiem Kohlenstoff auch Pulver mit 32 Mol% (41 Mol%) an freiem Kohlenstoff (Silizium). Ethin läßt sich dabei deutlich schlechter in Pulver überführen als Silan — erwartet wurden 58 Mol.% freier Kohlenstoff (50 Mol.% freies Silizium). Um einen noch höheren Kohlenstoffanteil zu erreichen, ist eine weitere Steigerung der Ethinkonzentration nicht sinnvoll. Gaschromatographische Messungen an Pulvern mit noch höherem Kohlenstoffgehalt belegen die Bildung von z.T. flüchtigen aromatischen Verbindungen [Förs93a].

Das Verdichtungsverhalten der Pulver wird von der Oberflächenbeschaffenheit der Partikel maßgeblich mitbestimmt. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Sauerstoffaufnahme [Vaße93b]. Im folgenden wird aus der chemischen Zusammensetzung und der Partikelgröße für SiC P1 die Sauerstoffbeladung in Einheiten einer Monolage abgeschätzt. Es wird davon ausgegangen, daß der an der Partikeloberfläche angreifende Sauerstoff eine dünne SiO₂-Schicht bildet. Für die mittlere Ausdehnung

Lauf	Pulverzusammensetzung				
	Si (Gew.%)	C (Gew.%)	B (Gew.%)	O (Gew.%)	N (Gew.%)
SiC P1	67.4 (68.4)	30.6	—	0.93	0.07
SiC/B P2	64.7 (66.4)	28.0	4.0	1.49	0.06
SiC/C P3	(62.9)	35.3	—	1.76	0.06
SiC/C/B P4	54.3 (54.4)	38.6	2.71	4.26	0.08
SiC/Si P5	(79.0)	18.8	—	2.20	0.02
SiC/C P6	(60.8)	38.0	—	1.11	0.05
SiC/C P7	(62.8)	35.6	—	1.57	n.b.
SiC P8	(69.6)	29.0	—	1.43	0.02
SiC P9	(67.7)	31.1	—	1.17	0.01

Tab. 5.5: Ergebnisse der chemischen Analyse der SiC-Pulver. In Klammern angegebene Werte beziehen sich auf die Differenz zu 100%. Der relative Fehler bei der Bestimmung beträgt für Si: $\pm 3\%$, C: $\pm 1-4\%$, B: $\pm 3\%$, O: $\pm 2-6\%$ und für N: $\pm 3\%$.

Lauf	Pulverzusammensetzung				
	SiC (Mol.%)	SiO ₂ (Mol.%)	C _{frei} (Mol.%)	Si _{frei} (Mol.%)	N (Mol.%)
SiC P1	93.6	1.1	5.3	0	0.0
SiC/Si P5	56.1	2.5	0	40.6	0.0
SiC/C P6	66.7	1.1	32.1	0	0.1

Tab. 5.6: Pulverzusammensetzung aufgrund der chemischen Analysen aus Tab. 5.5.

\bar{d}_{SiO_2} eines SiO₂-Moleküls gilt analog zu Gl. (5.6):

$$\bar{d}_{\text{SiO}_2} := V^{1/3} = \left(\frac{M_{\text{SiO}_2}}{N_L \cdot \rho_{\text{SiO}_2}} \right)^{1/3} = 0.357 \text{ nm}, \quad (5.9)$$

wobei $M_{\text{SiO}_2} = 60 \text{ g mol}^{-1}$, $\rho_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ g cm}^{-3}$ und $N_L = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist. Der relative prozentuale Massenanteil $\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}$ einer Monolage SiO₂ — mit Masse $m_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}$ — an einem Partikel mit Masse $m_{\text{part.}}$ und mittleren Durchmesser d_{TEM} läßt sich

dann schreiben als

$$\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}} = \frac{m_{100\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}}{m_{\text{Part.}} + m_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}} = \frac{100}{1 + \frac{m_{\text{Part.}}}{m_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}}} = \frac{100}{1 + \left(\frac{1}{6} \cdot \frac{\rho_{\text{Part.}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{d_{\text{TEM}}}{\bar{d}_{\text{SiO}_2}} \right)}. \quad (5.10)$$

Durch Multiplikation von $\alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}$ mit dem relativen Massenverhältnis von O_2 zu SiO_2 erhält man den Ausdruck für den relativen Massenanteil einer Monolage Sauerstoff:

$$\alpha_{\text{O}_2}^{\text{Mono}} = \frac{32}{60} \cdot \alpha_{\text{SiO}_2}^{\text{Mono}}. \quad (5.11)$$

Besteht das Pulver — wie im Fall von SiC P1 — nur aus den zwei Komponenten SiC und C mit Konzentrationen h_{SiC} und h_{C} , so ist $\rho_{\text{Part.}}$ durch die Mischungsdichte

$$\rho_{\text{SiC+C}} = \left[\frac{h_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}} + \frac{h_{\text{C}}}{\rho_{\text{C}}} \right]^{-1} \quad (5.12)$$

zu ersetzen. Für ihre Berechnung wird der gemessene Sauerstoffanteil vernachlässigt, da dieser sich ja erst nach Luftkontakt auf der hier hypothetisch angenommenen Mischungskugel als homogene SiO_2 -Schicht anlagert.

Legt man für SiC P1 die Ergebnisse der chemischen Analysen aus Tab. 5.5 zugrunde und rechnet mit auf 100 Gew.% bezogenen Werten für Silizium (69 Gew.%) und Kohlenstoff (31 Gew.%), so erhält man $h_{\text{SiC}} = 98.7$ Gew.% und $h_{\text{C}} = 1.3$ Gew.%. Damit ergibt sich mit $\rho_{\text{SiC}} = 3.21 \text{ gcm}^{-3}$ und $\rho_{\text{C}} = 2.2 \text{ gcm}^{-3}$ nach Gl. (5.12) eine Mischungsdichte $\rho_{\text{SiC+C}}$ von 3.19 gcm^{-3} . Mit den Gln. (5.10) und (5.11) erhält man dann für den relativen Massenanteil einer Monolage Sauerstoff auf einem Partikel mit Durchmesser $d_{\text{TEM}} = 14.6 \text{ nm}$ den Wert $\alpha_{\text{O}_2}^{\text{Mono}} = 4.9$ Gew.%. Gemessen wurden aber nur 0.93 Gew.%, so daß die Partikel im Mittel nur mit dem fünften Teil einer Monolage Sauerstoff bedeckt sind. Vergleicht man diesen Wert mit dem eines SiC-Pulvers gleicher Zusammensetzung bei mittlerer Partikelgröße von $1 \mu\text{m}$, so bedeutet 1 Gew.% Sauerstoff bereits mehr als 12 Monolagen. Mit nur 0.93 Gew.% Sauerstoff sind die Partikeloberflächen von SiC P1 im Vergleich zu grobkörnigem Pulver extrem sauber. Die in Kapitel 4 beschriebenen Maßnahmen zum sauerstoffreduzierten Transport und zur Lagerung der Pulver haben sich also bewährt.

5.3.4 Röntgenanalysen (XRD)

Von den erzeugten Pulvern wurden Diffraktogramme mit CuK_α -Strahlung in Reflexion aufgenommen. Abb. 5.16 zeigt das Diffraktogramm von Pulver SiC P1 über einen Winkelbereich von 5° bis 80° . Charakteristisch für alle Aufnahmen ist ein „amorpher Buckel“, der sich zwischen 10° und 25° erstreckt. Die in dem Spektrum zu identifizierenden Intensitätspeaks können alle dem β -SiC zugeordnet werden — sie sind durch die entsprechenden Miller-Indizes gekennzeichnet. Ein Maß für den Kristallisationsgrad der Pulver ist das Verhältnis aus Peakhöhe zu amorphem Untergrund.

Die Bordotierung der Pulver SiC/B P2 und SiC/C/B P4 wirkt sich nicht nur auf die Partikelgröße — wie bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert — aus, sondern auch, wie die Abbn. 5.17 und 5.18 zeigen, auf die Breite der Intensitätspeaks und damit auf die Kristallitgröße d_{Diff} . Dem überlagert ist eine Abnahme der Kristallitgröße mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Parallel dazu nimmt der Kristallisationsgrad ab, so ist der von Pulver SiC/C P3 mit Kohlenstoffüberschuß deutlich niedriger als für das stöchiometrische SiC P1. Zur Bestimmung der Kristallitgröße d_{Diff} wird die Breite des (220)-Peaks mit Formel (5.1) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.7 zu-

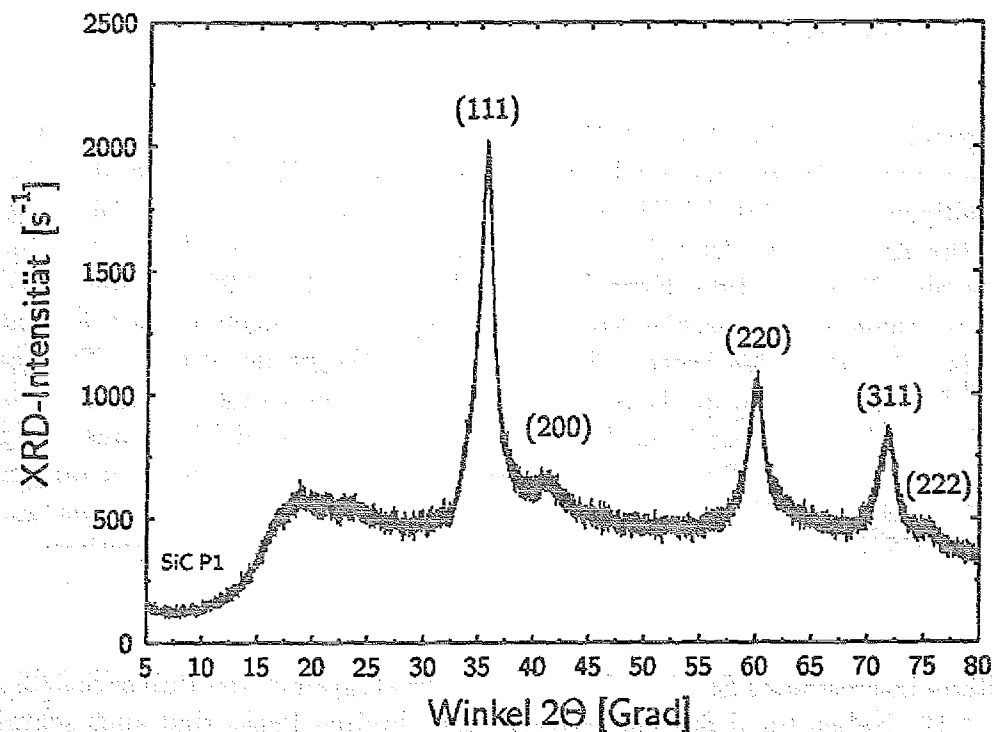


Abb. 5.16: Diffraktogramm (CuK_α -Strahlung) von Pulver SiC P1. Die durch Miller-Indizes gekennzeichneten Intensitätspeaks können alle β -SiC zugeordnet werden (JCPDS-Karte 29-1129).

Lauf		Pulver-Charakterisierung				
		Farbe	Modifikation	d_{Diff} (nm)	d_{TEM} (nm)	σ_{BET} (m ² /g)
SiC	P1	dunkelgrau	β -SiC	5.1	14.6	104.4
SiC/B	P2	dunkelgrau	β -SiC	3.2	13.1	125.7
SiC/C	P3	schwarz	β -SiC	3.9	12.6	167.5
SiC/C/B	P4	schwarz	β -SiC	2.3	10.1	232.1
SiC/Si	P5	braun	β -SiC	4.0	17.0	59.5
			Si	16.6	73.0	
SiC/C	P6	schwarz	β -SiC	3.9	10.2	204.1
SiC/C	P7	schwarz	β -SiC	n.b.	13.9	n.b.
SiC	P8	dunkelgrau	β -SiC	4.3	16.5	n.b.
SiC	P9	dunkelgrau	β -SiC	5.1	15.3	n.b.

Tab. 5.7: Charakterisierung der SiC-Pulver. Die Streuung der mittleren Partikeldurchmesser d_{TEM} beträgt 1 bis 2 %. Die Auswertung der Kristallitgröße erfolgte für β -SiC am (220)-Peak und für das kubische Si am (311)-Peak.

sammengestellt. So reichen 3 Vol.% Diboran aus, um die Kristallitgröße bei SiC P1 von 5.1 nm um 37 % auf 3.2 nm herabzusetzen (SiC/B P2). Bei den stark kohlenstoffhaltigen Pulvern SiC/C P3 und SiC/C/B P4 sind es bei nur 2 Vol.% sogar 41 %. Die Auswertung der (111)-, (220)- und (311)-Peaks mit der Formel (5.2) liefert für SiC P1 als mittlere Kristallitgröße $\bar{d}_{\text{Diff}} = (5.11 \pm 0.02)$ nm und für die relativen mittleren quadratischen Kristallspannungen — bezogen auf den E -Modul von SiC (420 MPa) — den Wert (0.371 ± 0.013) %. Wegen der geringen Streuung der Kristallitgröße können die Kristallite als kleine Quader aufgefaßt werden. Ein derartig kleiner Kristall besteht nach Gl. (5.6) in der Linearausdehnung aus weniger als 20 (SiC P1) bzw. 10 (SiC/C/B P4) Netzebenen. Das Verhältnis von mittlerer Partikelgröße d_{TEM} zu Kristallitgröße d_{Diff} liegt, wie für alle anderen Pulver auch, in dem Bereich von 2.6 bis 4.4. Diese Beobachtung ist für die Lasersynthese charakteristisch [Hagg81].

Ein weiteres interessantes Ergebnis liefert das Diffraktogramm von Pulver SiC/Si P5 in Abb. 5.19. Neben für β -SiC charakteristischen breiten Peaks sind auch schmale Peaks von kubischem Silizium zu erkennen. Die Peakanalyse ergibt als Kristallitgröße d_{Diff} für das β -SiC 4.0 nm und für das kubische Silizium 16.6 nm. Die Resultate lassen zusammen mit der TEM-Aufnahme (siehe Abb. 5.14) den Schluß zu, daß es sich bei den kleinen Partikeln um SiC handelt und die großen Partikel aus Silizium bestehen. Die Auswertung der (111)-, (220)- und (311)-Peaks für das

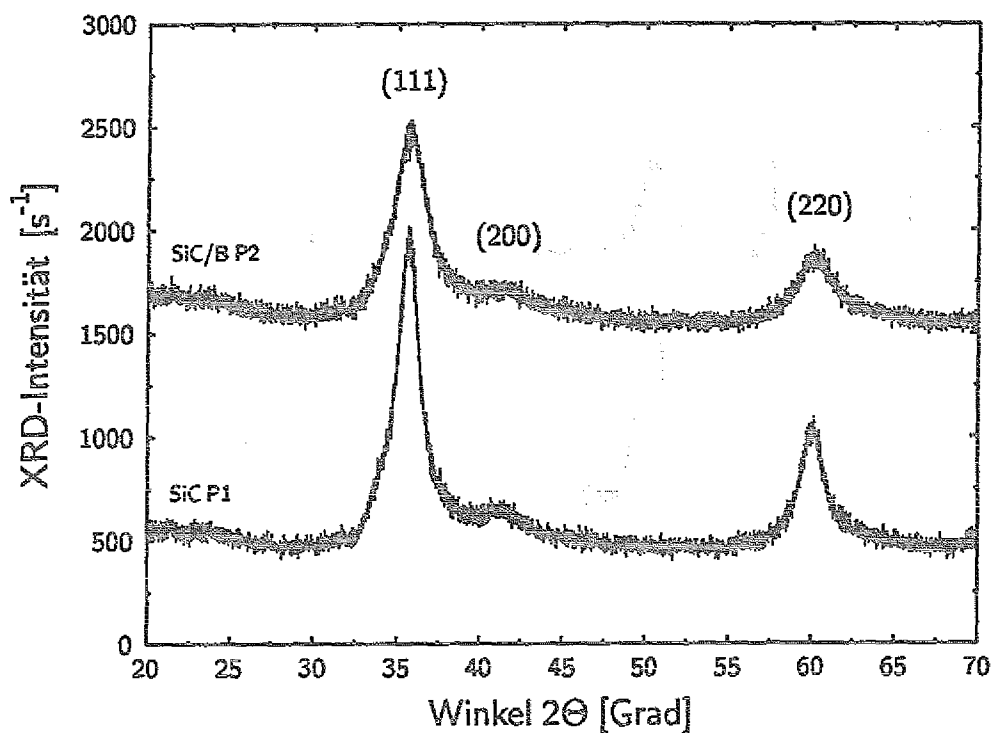


Abb. 5.17: Diffraktogramme der Pulver SiC P1 und SiC/B P2. Alle auftretenden Intensitätsspeaks — gekennzeichnet durch Miller-Indizes — können β -SiC zugeordnet werden (JCPDS-Karte 29-1129).

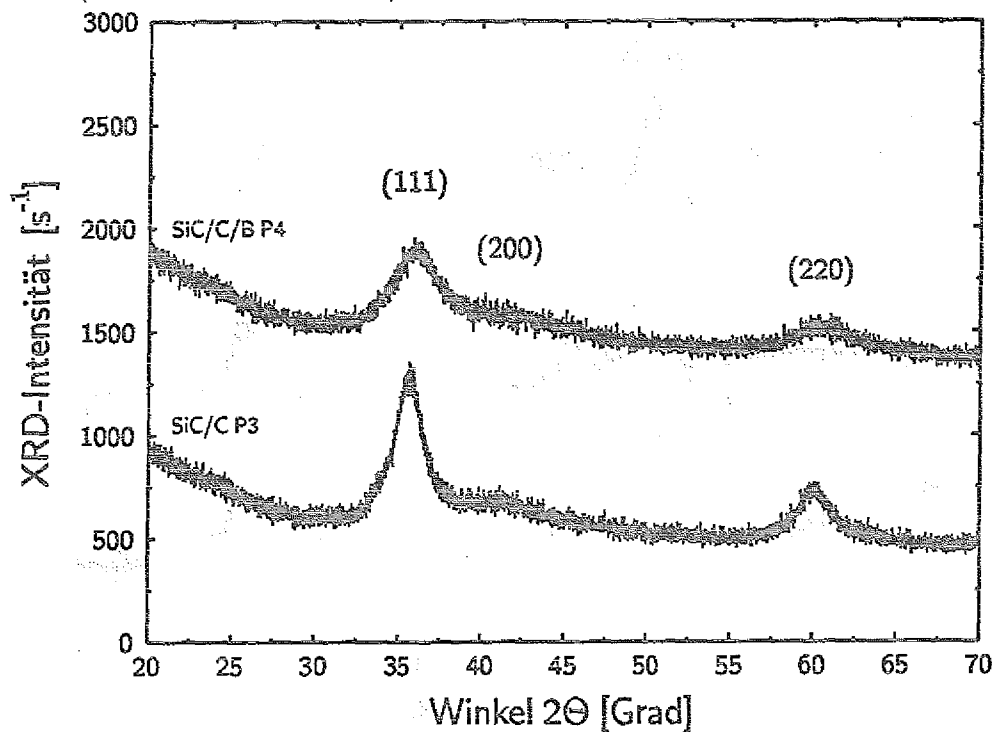


Abb. 5.18: Diffraktogramme der Pulver SiC/C P3 und SiC/C/B P4. Alle auftretenden Intensitätsspeaks — gekennzeichnet durch Miller-Indizes — können β -SiC zugeordnet werden (JCPDS-Karte 29-1129).

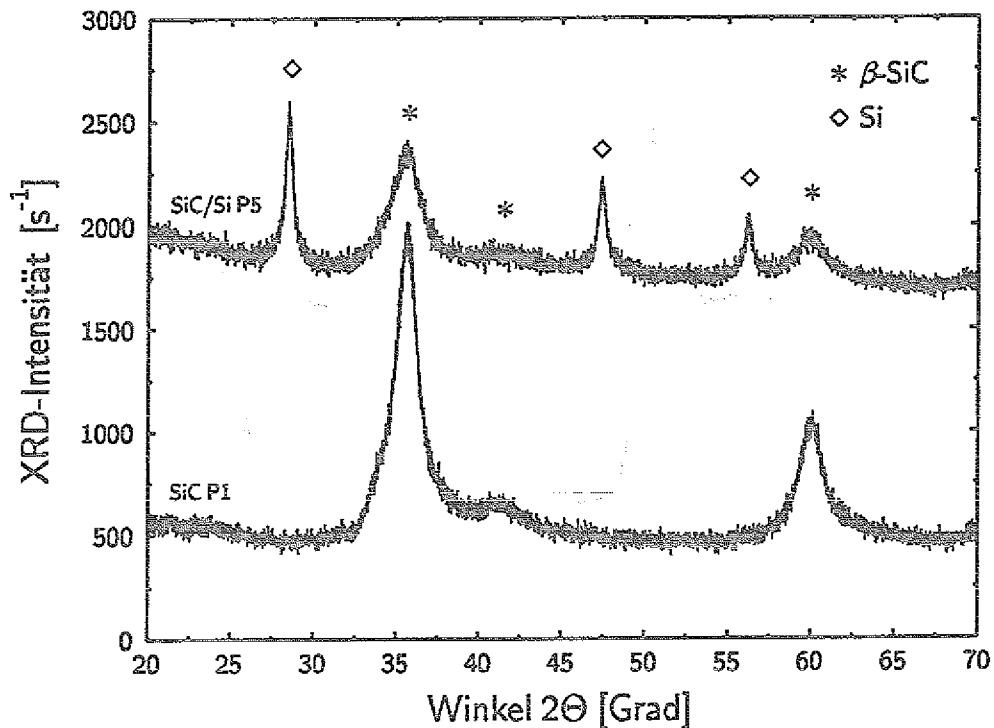


Abb. 5.19: Diffraktogramme der Pulver SiC P1 und SiC/Si P5. Bei SiC/Si P5 treten neben Peaks von β -SiC auch schmale Peaks von Silizium auf. Die Zuordnung erfolgte durch die JCPDS-Karten für β -SiC: 29-1129 und Si: 27-1402.

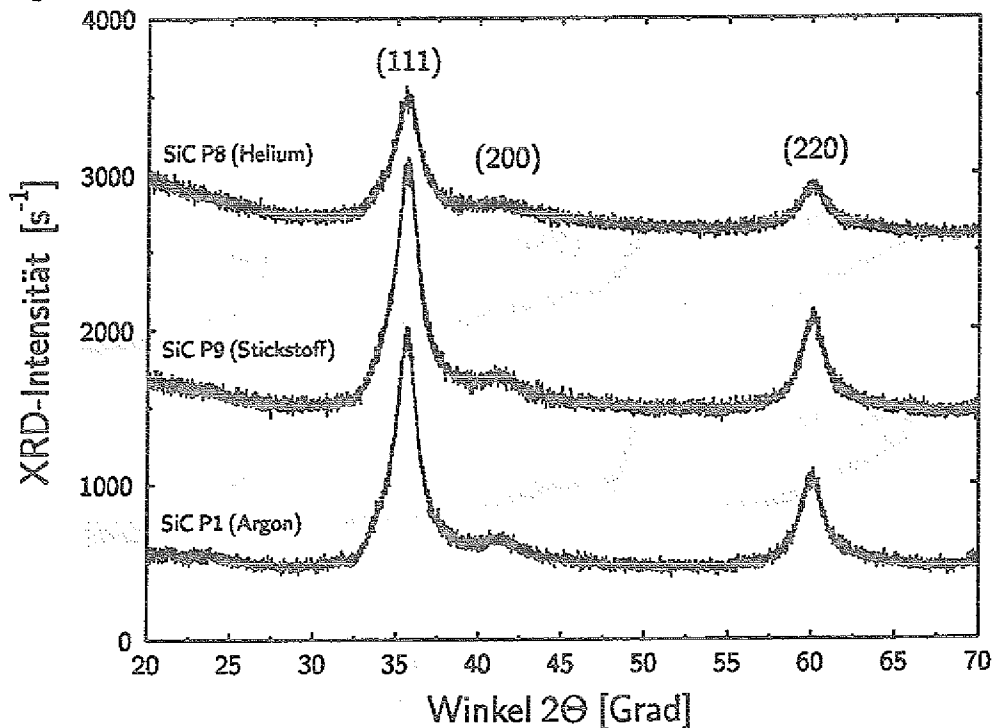


Abb. 5.20: Diffraktogramme der Pulver SiC P1, SiC P8 und SiC P9 mit unterschiedlichen Schutzgasen. Alle auftretenden Intensitätspeaks — gekennzeichnet durch Miller-Indizes — können β -SiC zugeordnet werden (JCPDS-Karte 29-1129).

β -SiC und (100)-, (220)- und (311)-Peaks für das Silizium ergibt eine relative mittlere quadratische Spannung in den SiC-Kristalliten von $(0.469 \pm 0.02) \%$ — eine mit SiC P1 vergleichbare Spannung, die aber deutlich größer als in den Si-Kristalliten ist $(0.04 \pm 0.01) \%$.

Der Einfluß unterschiedlicher Schutzgase spiegelt sich ebenfalls in den Diffraktogrammen wieder (siehe Abb. 5.20). Liefern die Pulver SiC P1 (Argon) und SiC P9 (Stickstoff) identische Diffraktogramme, so ist bei SiC P8 (Helium) der amorphe Anteil höher und die Kristallitgröße kleiner.

5.3.5 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Abb. 5.21 zeigt die Si 2p Spektren der unter identischen Versuchsbedingungen synthetisierten Pulver SiC P1, SiC/C P6 (kohlenstoffreich), SiC/Si P5 (siliziumreich) und des Referenzpulvers SiC B20 der Firma H.C. Starck. Die Spektren werden von dem für die Kalibrierung benutzten Peak für SiC bei 100.8 eV BE dominiert. Die Kurve für das siliziumreiche SiC/Si P5 weist zusätzlich zwei Schultern bei (99.5 ± 0.1) eV BE und bei (103.1 ± 0.1) eV BE auf, wogegen sich die übrigen Spektren kaum unterscheiden. Diese Werte stimmen recht gut mit Literaturangaben von Vogt und Mitarbeiter [Vogt87] für ungebundenes Silizium bei 99.3 eV BE und stöchiometrisches SiO₂ bei 103.5 eV BE überein.

Für dieselben Pulver zeigt Abb. 5.22 die C 1s Spektren. Markiert sind die Energiepositionen für ungebundenen Kohlenstoff bei 284.1 eV BE und für an Silizium gebundenen Kohlenstoff bei 282.7 eV nach [Vogt87]. Den niedrigsten Anteil an freiem Kohlenstoff hat das siliziumreiche SiC/Si P5, gefolgt vom SiC B20. Wie die chemischen Analysen zeigen, enthält SiC P1 einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an ungebundenem Kohlenstoff. Den höchsten Anteil weist, wie zu erwarten, das kohlenstoffreiche SiC/C P6 auf.

Die Si 2p und C 1s Spektren von SiC P1 und SiC/B P2 sehen im Verlauf ähnlich aus und sind deshalb hier nicht dargestellt. Es zeigt sich, daß der Anteil an ungebundenem Kohlenstoff bei dem borhaltigen Pulver niedriger ausfällt als bei dem ohne Bor. Diese Beobachtung deckt sich auch mit den Ergebnissen der chemischen Analysen.

Vergleichbare Si 2p und C 1s Spektren erhält man auch für die kohlenstoffreichen Pulver SiC/C P3 und SiC/C/B P4. Hier tritt im Fall des borhaltigen Pulvers jedoch eine Erhöhung des ungebundenen Kohlenstoffanteils auf. Unterschiedlich sehen die in Abb. 5.23 dargestellten B 1s Spektren der beiden borhaltigen Pulver aus. Da die beiden Spektren wegen der geringen Borkonzentration stärker verrauscht sind, enthält das Diagramm zusätzlich die rechnerisch angefitzten Kurververläufe. Bei beiden liegt das Hauptmaximum bei ca. (189.7 ± 0.2) eV BE. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um das Signal von ungebundenem Bor, da von Chen [Chen90c] in CVD-SiC-Pulvern mit vergleichbarem Borgehalt keine Anzeichen von B-C- oder B-Si-Bindungen gefunden werden konnten. Im Gegensatz zum Pulver SiC/B P2 weist das kohlenstoffreiche Pulver SiC/C/B P4 bei (193.1 ± 0.1) eV BE ein deutliches

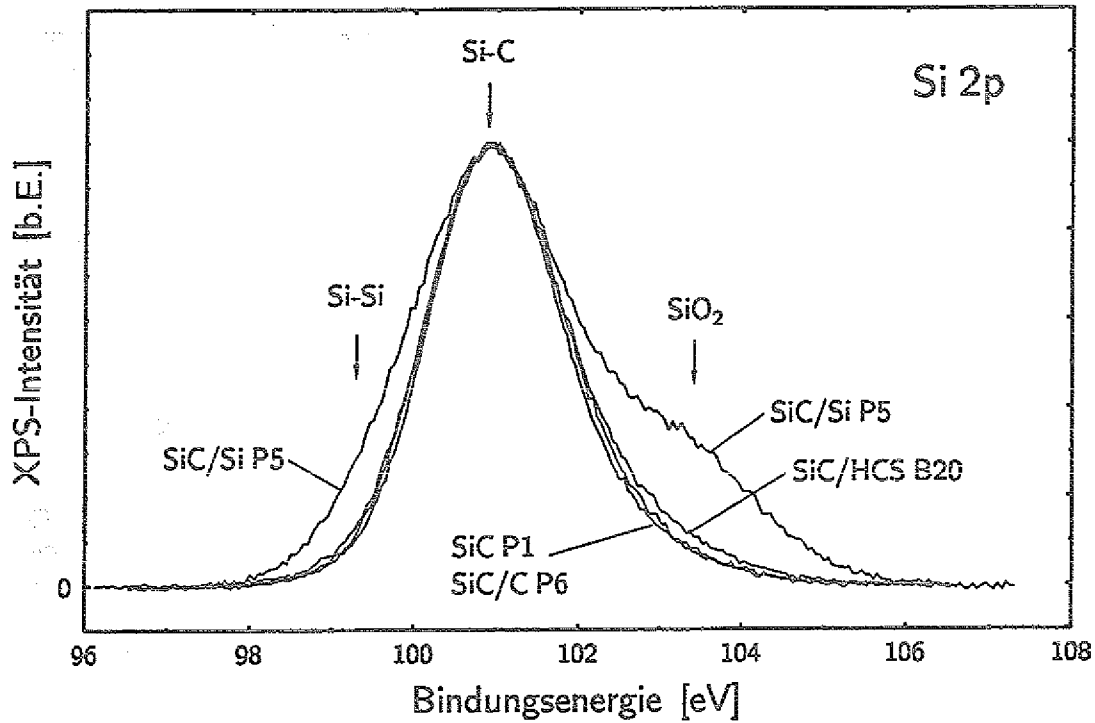


Abb. 5.21: Silizium 2p Spektren der lasersynthetisierten Pulver SiC P1, SiC/Si P5, SiC/C P6 und des Referenzpulvers SiC B20 der Firma H.C. Starck.

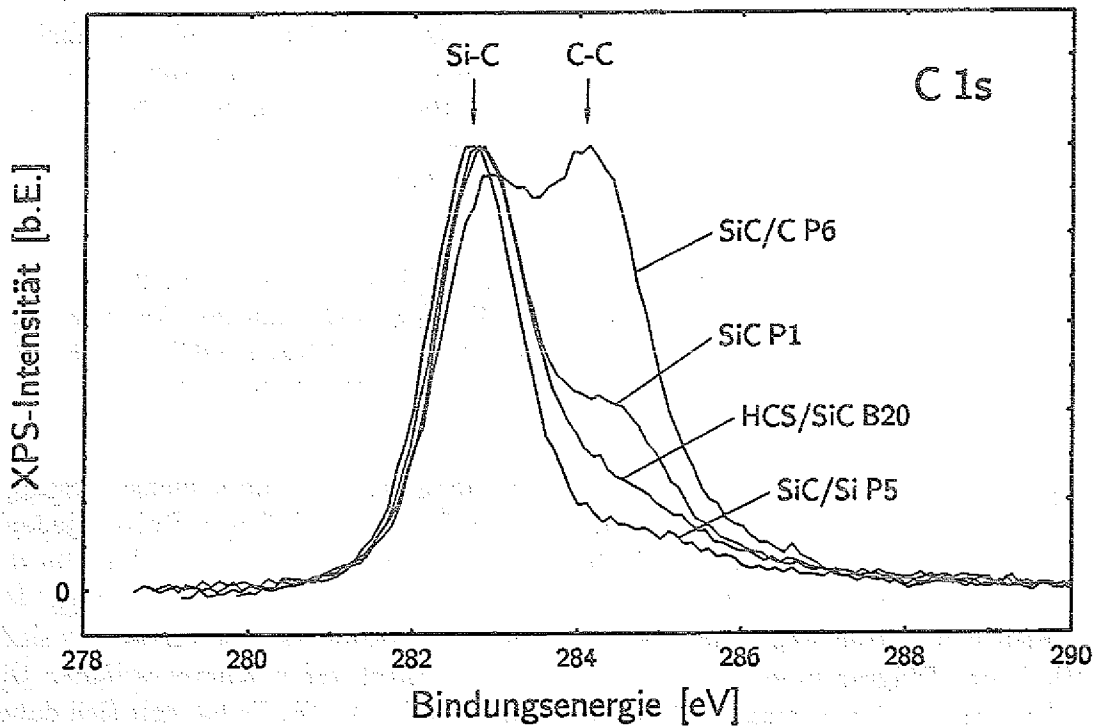


Abb. 5.22: Kohlenstoff 1s Spektren der lasersynthetisierten Pulver SiC P1, SiC/Si P5, SiC/C P6 und des Referenzpulvers SiC B20 der Firma H.C. Starck.

Nebenmaximum auf, das sehr nahe bei 193.5 eV BE, der Position von stöchiometrischem B_2O_3 liegt. Obwohl der Boranteil im kohlenstoffreichen Pulver mit 2.7 Gew.% Bor deutlich niedriger ausfällt als bei SiC/B P2 (4 Gew.% Bor), wird bei diesem die Boroxidbildung begünstigt. Im stöchiometrischen SiC/B P2 dagegen wird die Oxidbildung stark gehemmt.

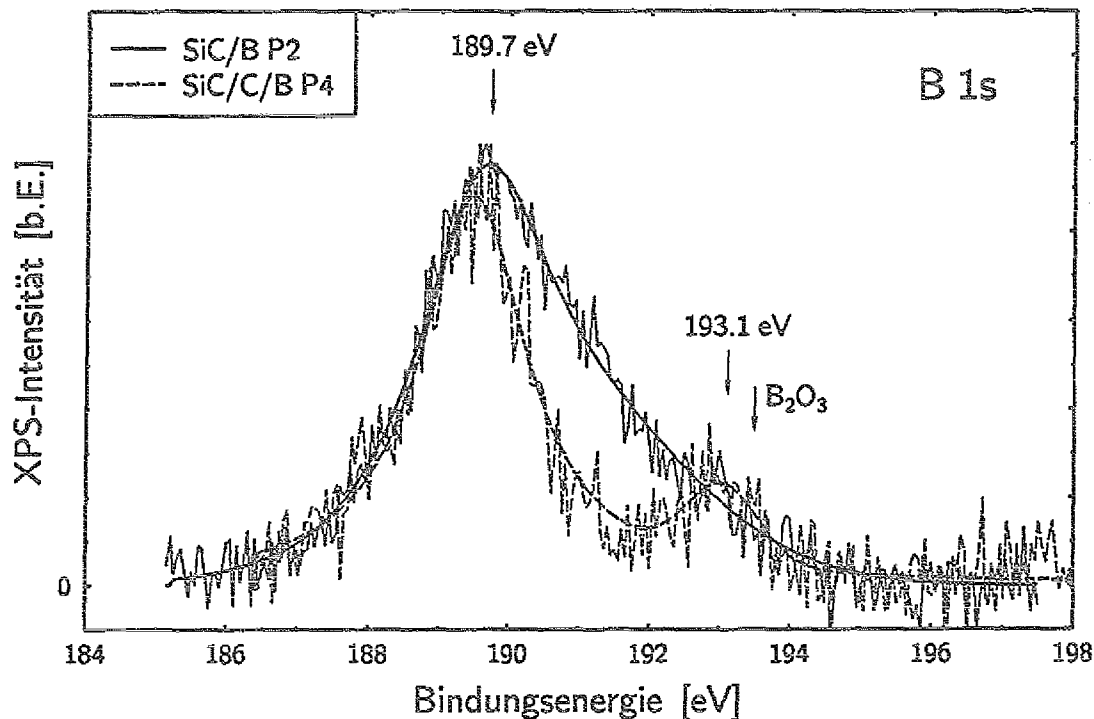


Abb. 5.23: Bor 1s Spektren der lasersynthetisierten Pulver SiC/B P2 und SiC/C/B P4. Zusätzlich sind die gefitteten Kurvenverläufe dargestellt.

5.3.6 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Abb. 5.24 zeigt das IR-Spektrum von Pulver SiC P1 im Bereich zwischen 400 und 4000 cm^{-1} . Neben der SiC-Bande zwischen 800 cm^{-1} und 900 cm^{-1} gibt es zwei weitere Banden bei 1650 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} die von der OH-Schwingung verursacht werden. Zusammen mit Vergleichsmessungen an Pulvern, die eine längere Zeit der Luft ausgesetzt waren, sind sie ein Indiz für OH-Bindungen auf der Partikeloberfläche. Ebenfalls zu erkennen sind die Rotationsbanden von Wasserdampf im Bereich der OH-Banden und die Ethenreste CH_2 und CH_3 um 2900 cm^{-1} , sowie Signale von CO_2 aus der Luft (2350 cm^{-1}) und eine schwache Schulter für SiO_2 zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} .

Die Spektren für die Pulver SiC/Si P5 und SiC/C P6 sind dem Spektrum von SiC P1 sehr ähnlich. Betrachtet man jedoch den Bereich der starken SiC-Bande genauer, so sind deutliche Unterschiede in der Bandenstruktur zu erkennen. Für die drei

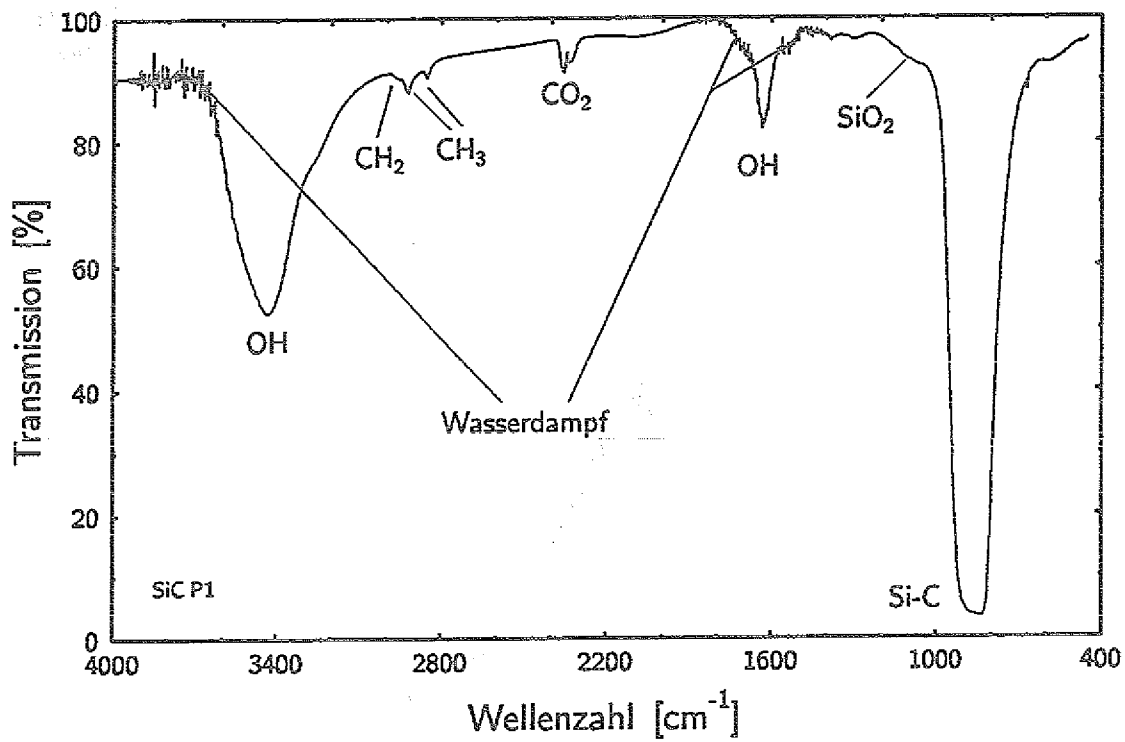


Abb. 5.24: IR-Spektrum von Pulver SiC P1 nach Luftkontakt

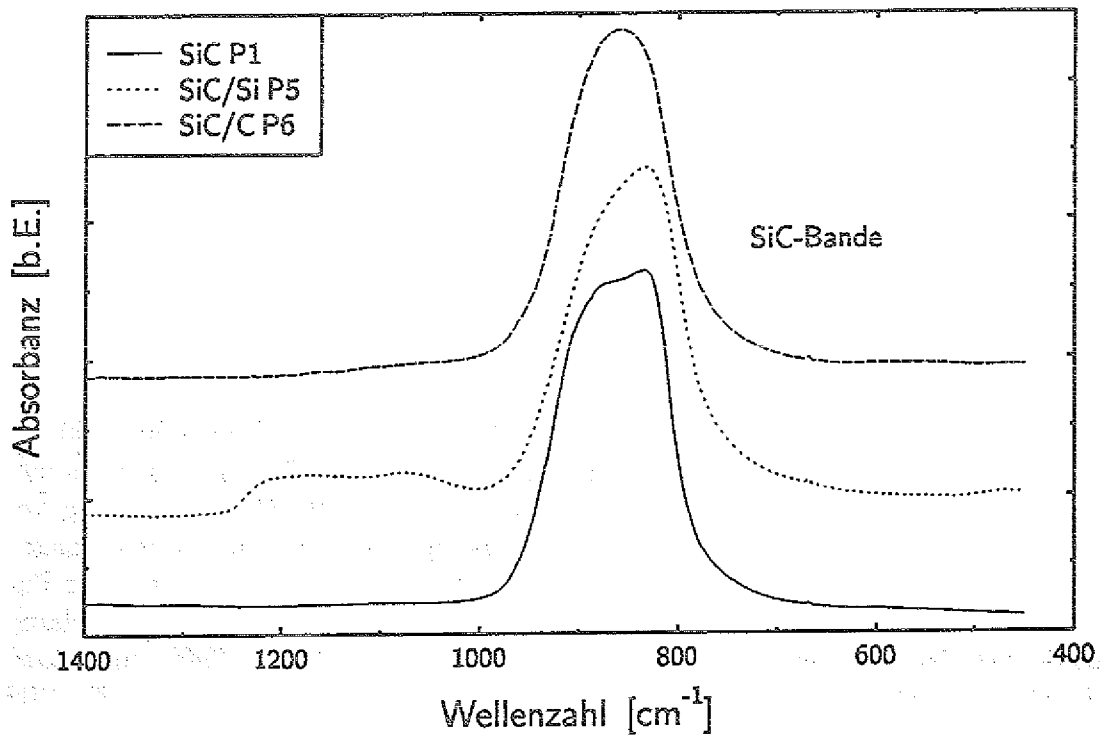


Abb. 5.25: IR-Spektren der Pulver SiC P1, SiC/Si P5 und SiC/C P6 nach Luftkontakt im Bereich der SiC-Bande.

Lauf	Zerlegung der SiC-Bande			
	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\frac{\text{Fläche}_2}{\text{Fläche}_1}$
SiC P1	827.5	887.0	60.3	1.1
SiC/B P2	830.8	893.6	62.8	0.5
SiC/C P3	831.6	885.0	53.4	1.0
SiC/C/B P4	844.6	893.2	48.6	0.2
SiC/Si P5	821.4	878.9	57.5	0.8
SiC/C P6	828.2	875.6	47.4	1.2
SiC P8	826.9	888.4	61.5	0.8
SiC P9	826.6	887.6	61.0	1.1
400 W	829.7	893.2	63.5	1.9
800 W	832.7	901.8	69.1	1.6

Tab. 5.8: Analyse der SiC-Bande im IR-Spektrum verschiedener SiC-Pulver.

Proben sind in Abb. 5.25 die Absorbanz-Spektren für den Bereich der SiC-Bande nach Normierung auf gleiche Höhe und Addition eines Offsets dargestellt.

In den Abbn. 5.26 und 5.27 sind die Absorbanzen der Pulver SiC P1 und SiC/B P2 und SiC/C P3 und SiC/C/B P4 im Bereich der SiC-Bande aufgetragen. Sie zeigen, daß sich die Bordotierung sowohl auf die Struktur des Bandenkopfes auswirkt als auch die Breite der Bande vergrößert. Um zu überprüfen, ob zwischen der SiC-Bandenstruktur und den Eigenschaften der Pulver ein Zusammenhang besteht, wurden die Meßkurven numerisch bearbeitet. Dabei hat sich gezeigt, daß sich die Banden sehr gut durch die Überlagerung von nur zwei Anteilen mit Voigt-Profil approximieren lassen. Zu Vergleichszwecken wurden auch IR-Spektren von SiC-Pulvern ausgewertet, die bei unterschiedlich hohen Laserleistungen (100 bis 800 W) bereits früher aus Silan/Ethin-Gemischen erzeugt wurden [Förs90]. Wie Abb. 5.28 verdeutlicht, unterliegt dieser Prozeß einem Schwellenverhalten. Erst oberhalb von ca. 300 W kommt es zur Bildung von stöchiometrischem SiC mit Partikelgrößen von 32 nm (400 W) bzw. 61 nm (800 W). Speziell bei 800 W ist die Doppelstruktur der SiC-Bande im Vergleich zu den hier behandelten Pulvern deutlich stärker ausgeprägt. In Tab. 5.8 sind für die verschiedene Läufe die absoluten Peaklagen ν_1 und ν_2 , deren Abstand $\Delta\nu$ und das Flächenverhältnis Fläche 2 zu Fläche 1 zusammengestellt. Die Lage der beiden Anteile und ihr Wellenzahlabstand unterscheidet sich für die drei Pulver SiC P1, P8 und P9 nur unwesentlich. Für die mittleren Reaklagen $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ erhält man $(827.0 \pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ bzw. $(887.7 \pm 0.7) \text{ cm}^{-1}$ sowie den mittleren Abstand $\overline{\Delta\nu} = (60.9 \pm 0.6) \text{ cm}^{-1}$. Dieses Ergebnis bestätigt die vorangegangenen Analysen, nach denen die Pulvereigenschaften kaum vom verwendeten Schutzgas abhängen. Im

Gegensatz dazu macht sich der Einfluß einer Bordotierung deutlich bemerkbar. Bei SiC/B P2 bewirkt sie zwar nur eine leichte Verschiebung der Peaklagen zu höheren Wellenzahlen hin und eine Erhöhung des Abstands. Die Bande wird jetzt aber von dem Anteil bei 830.8 cm^{-1} dominiert. Auch bei SiC/C/B P4 ist gegenüber SiC/C P3 dieses Verhalten zu beobachten. Hier kommt jedoch hinzu, daß sich die Lage des Anteils bei 831.6 cm^{-1} um 13 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen hin verschiebt. Zusätzlich verkleinert sich der Peakabstand. Der Anteil von freiem Silizium (SiC/Si P5) und freiem Kohlenstoff SiC/C P6) wirkt sich ebenfalls auf die SiC-Bandenstruktur aus (siehe dazu auch Abb. 5.25). So ist bei SiC/C P6 zwar die Lage des Anteils bei 828.2 cm^{-1} gegenüber SiC P1 nahezu unverändert, der Peakabstand ist jedoch um 13 cm^{-1} kleiner. Bei SiC/Si P5 verschiebt sich dagegen bei vergleichbarem Abstand die Lage beider Peaks um ca. 7 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen hin.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Si-C-Streckschwingung für plasmasynthetisiertes Pulver bei 830 cm^{-1} liegt [Vogt84], was gut mit der Lage des Anteils bei niedrigen Wellenzahlen übereinstimmt. Wodurch der Anteil bei höheren Wellenzahlen verursacht wird, ist bis heute nicht bekannt. Wie die Werte für die bei 400 W und 800 W synthetisierten Pulver zeigen, steigt der Wellenzahlabstand mit zunehmendem Kristallisationsgrad (und steigender Partikelgröße) an. Bei ihnen ist auch der Einfluß des Anteils bei höheren Wellenzahlen stärker ausgeprägt als bei den übrigen Pulvern. Eine mögliche Interpretation der beobachteten Abhängigkeit liefert folgende Überlegung: Die unterschiedliche Lage der SiC-Moleküle im Kristallgitter bzw. in der amorphen Masse wirkt sich auf die Stärke der Bindung aus, was sich auch im IR-Spektrum bemerkbar macht. Somit tragen das Verhältnis von kristallinem zu amorphem Anteil, die Kristallitgröße und der Anteil der Grenzflächen zwischen kristallinen und amorphen Bereichen zur Struktur der SiC-Bande bei.

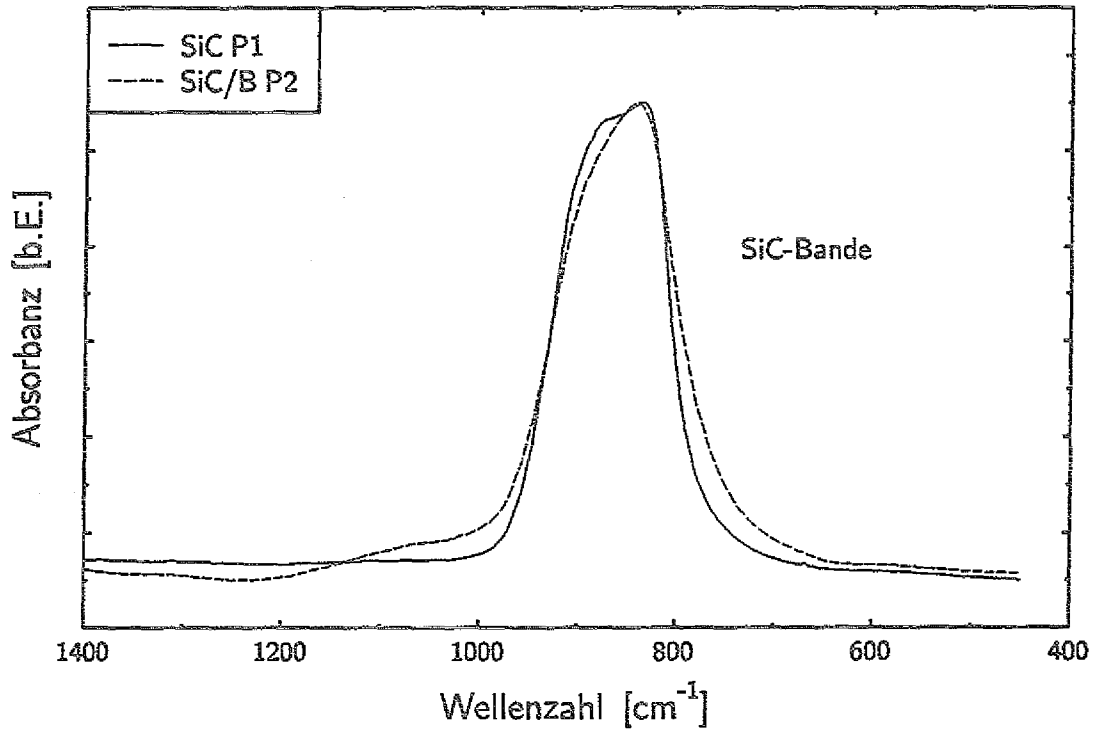


Abb. 5.26: IR-Spektren der Pulver SiC P1 und SiC/B P2 nach Luftkontakt im Bereich der SiC-Bande.

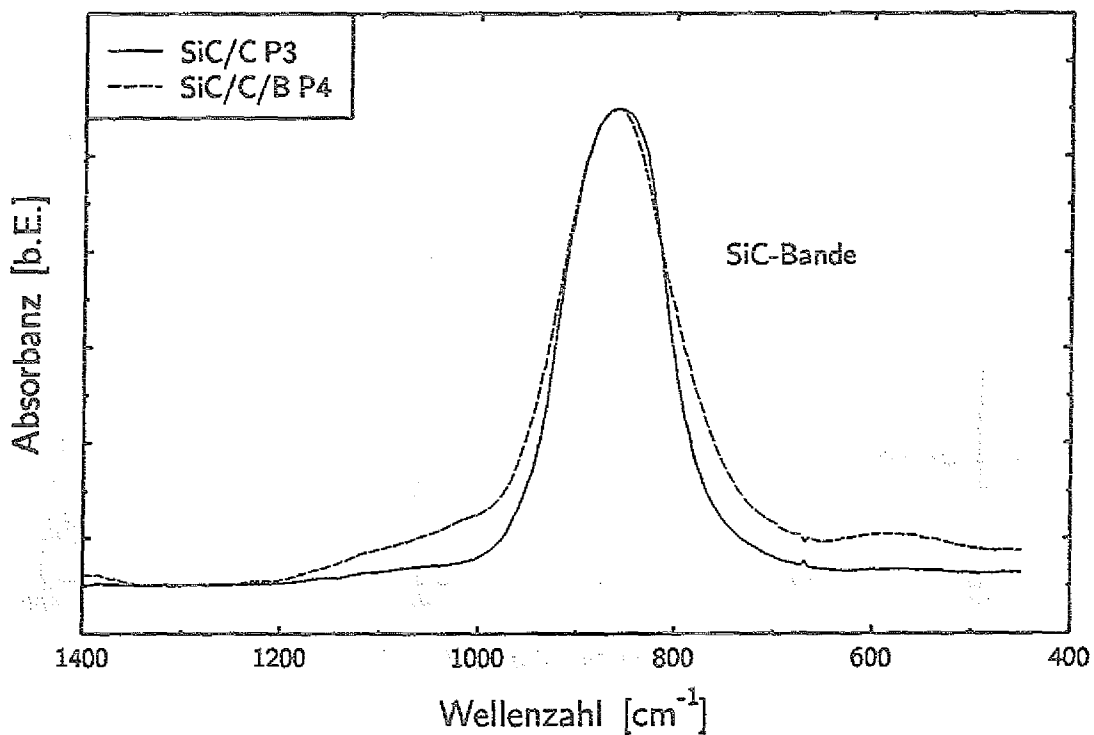


Abb. 5.27: IR-Spektren der Pulver SiC/C P3 und SiC/C/B P4 nach Luftkontakt im Bereich der SiC-Bande.

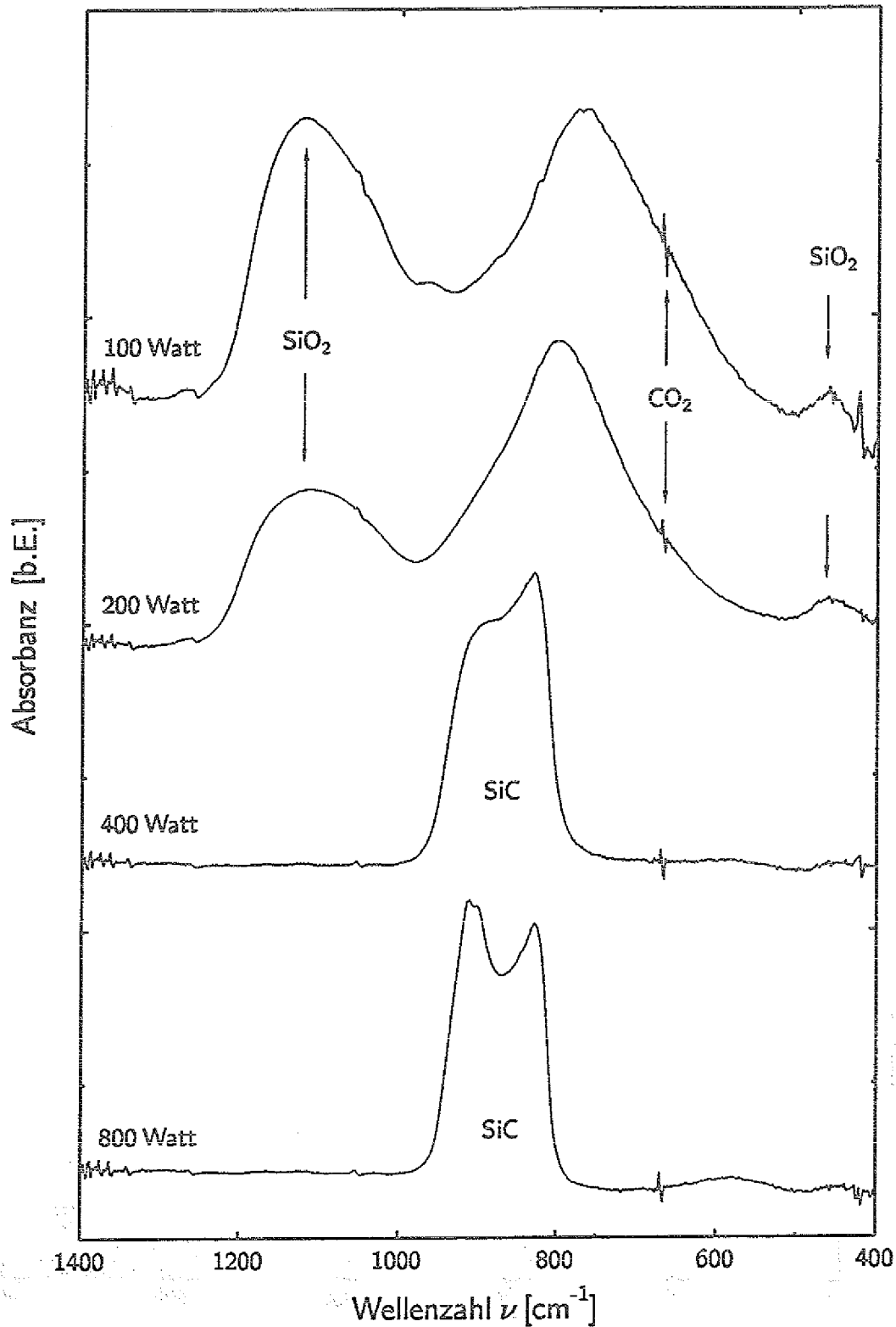


Abb. 5.28: IR-Spektren von SiC-Pulvern aus Silan/Ethen-Gemischen bei unterschiedlichen Laserleistungen nach Luftkontakt [Förs90]. Der Reaktionsgasfluß betrug $\Phi_{\text{SiH}_4} = 120$ sccm und $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_4} = 60$ sccm und der Gasdruck $p = 50$ kPa.

5.3.7 Diskussion der Ergebnisse

Aus Silan/Ethin-Gemischen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wurden SiC-Pulver mit nur geringen Mengen an freiem Kohlenstoff (SiC P1), aber auch mit 41 Mol.% an freiem Silizium (SiC/Si P5) bzw. mit 37 Mol.% an freiem Kohlenstoff (SiC/C P3) hergestellt. Das Pulver SiC P1 mit einer mittleren Partikelgröße von (14.6 ± 0.2) nm weist mit 0.93 Gew.% die geringste Sauerstoffanfälligkeit auf, was weniger als dem fünften Teil einer Monolage Sauerstoff auf der Partikeloberfläche entspricht. Die Reaktionseffizienz des Prozesses, mit der das Silan/Ethin-Gemisch in Pulver überführt wird, liegt für SiC P1 bei über 95 %. Im Gegensatz zu allen anderen Pulvern bildet sich bei der Synthese von SiC/Si P5 ein bimodales System aus SiC- und Si-Partikeln mit einer mittleren Größe von (17.0 ± 0.3) nm bzw. (73.0 ± 1.5) nm.

Beimengungen von Diboran zu den Reaktionsgasgemischen haben erheblichen Einfluß auf die Pulvereigenschaften. Im Falle eines stöchiometrischen Gemisches verursachen 3 Vol.% Diboran (SiC/B P2) sowohl eine Reduzierung der Partikel- als auch der Kristallitgröße. Noch ausgeprägter ist die Situation für Gasgemische mit starkem Ethinüberschuß. Hier bewirken bereits 2 Vol.% Diboran die Abnahme der Partikelgröße um 20 % und die der Kristallite um 41 %. Die mit 2.3 nm kleinsten SiC-Kristallite (SiC/C/B P4) setzen sich in der Linearausdehnung nur noch aus weniger als 10 Netzebenen zusammen. In beiden Fällen (SiC/B P2 und SiC/C/B P4) hemmt die Diboranzugabe den Wachstumsprozeß der SiC-Kristallite und auch den der Partikel.

Experimente mit Helium und Stickstoff (SiC P8 und SiC P9) als Schutzgas anstelle von Argon ergeben keinen signifikanten Unterschied in den Pulvereigenschaften.

5.4 Erzeugung und Charakterisierung ultrafeiner Si/N- und ternärer Si/C/N-Pulver

In der Literatur werden Arbeiten zur Lasersynthese von Si_3N_4 - und ternären Si/C/N-Pulvern beschrieben [Cauc91, Cauc89]. Der von Cauchetier und Mitarbeitern verwendete Laser hatte eine Leistung von 600 bis 800 W, und der Laserstrahl wirkte unfokussiert auf den Gasstrahl ein. Hier soll geklärt werden, ob vergleichbare Ergebnisse auch mit fokussiertem Laserstrahl bei einer Leistung von nur 100 W zu erzielen sind. In diesem Fall sind vollkommen andere Bedingungen für die Aufheizung der Reaktionsgase (z.B. eine steilerer Temperaturgradient) zu erwarten, die sich auf das Nukleations- und Kristallisationsverhalten der Partikel auswirken sollten.

5.4.1 Versuchsbedingungen

Die mit Silan/Ammoniak- und Silan/Ethin/Ammoniak-Gasgemischen durchgeführten Experimente sind in Tab. 5.9 aufgelistet. Dabei betrug der Gesamtdruck p 50 kPa, die Laserleistung P_L 100 W, der Reaktionsgasfluß $\Phi_{\text{Ges.}}$ 500 sccm und der Schutzgasstrom aus Argon 13 slm. Bei den Si/N-Läufen T6 bis T7 wurde das Silan/Ammoniak-Verhältnis im Bereich zwischen 0.25 und 1.50 variiert. Für die Si/C/N-Läufe T10 bis T13 wurde zunächst bei konstantem Silan/Ammoniak-Verhältnis von 0.97 das Silan/Ethin-Verhältnis zwischen 2.0 und 24.1 variiert und

Lauf-	Reaktionsgasflüsse				
	Φ_{SiH_4} (sccm)	Φ_{NH_3} (sccm)	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)	$\frac{\Phi_{\text{SiH}_4}}{\Phi_{\text{NH}_3}}$	$\frac{\Phi_{\text{SiH}_4}}{\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}}$
Si/N T6	300	200	—	1.50	—
Si/N T7	214	286	—	0.75	—
Si/N T8	167	333	—	0.50	—
Si/N T9	100	400	—	0.25	—
Si/C/N T10	197	203	100	0.97	2.0
Si/C/N T11	221	229	50	0.97	4.4
Si/C/N T12	233	241	26	0.97	9.0
Si/C/N T13	241	249	10	0.97	24.1
Si/C/N T14	281	187	32	1.50	9.0
Si/C/N T15	161	321	18	0.50	9.0
Si/C/N T16	98	391	11	0.25	9.0

Tab. 5.9: Testläufe zur Bildung von Si/N- und Si/C/N-Pulvern.

anschließend (T14 bis T16) bei konstantem Silan/Ethin-Verhältnis von 9.0 das Silan/Ammoniak-Verhältnis zwischen 0.25 und 1.50 eingestellt. Bei Si/N T7 wurde ein Gasgemisch eingesetzt, das bei entsprechender Umsetzung stöchiometrisches Si_3N_4 liefert, entsprechend bei Si/C/N T12 ein Gemisch, das zu einem Kompositpulver aus 80 Gew.% Si_3N_4 mit 20 Gew.% SiC führt.

5.4.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen (TEM)

Die TEM-Aufnahmen sind ähnlich der in Abb. 5.13 und zeigen auch hier wieder die für das Laserverfahren typischen Bilder. Die mittleren Partikelgrößen liegen zwischen 14 und 24 nm, wobei die Streuung nur 1 bis 2 % beträgt. Mit steigendem Ammoniakanteil ist eine leichte Zunahme der Partikelgröße zu beobachten (siehe auch Tab. 5.11).

5.4.3 Chemische Analysen

In Tab. 5.10 sind die gemessenen Pulverzusammensetzungen angegeben. Es ist festzustellen, daß der gemessene Stickstoffgehalt bei allen Pulvern deutlich niedriger ausfällt, als aufgrund der Gaszusammensetzung zu erwarten war. Er läßt sich auch durch eine erhöhte Ammoniakkonzentration nicht signifikant beeinflussen.

Lauf	Pulverzusammensetzung			
	Si (Gew.%)	C (Gew.%)	N (Gew.%)	O (Gew.%)
Si/N T6	78.61	—	17.09	4.30
Si/N T7	77.53	—	18.74	3.73
Si/N T8	77.85	—	19.18	2.97
Si/N T9	78.72	—	17.32	3.96
Si/C/N T10	65.56	13.90	16.63	3.91
Si/C/N T11	65.83	8.75	21.63	3.79
Si/C/N T12	73.20	4.43	18.48	3.89
Si/C/N T13	76.13	1.87	18.06	3.94
Si/C/N T14	74.79	5.09	16.50	3.62
Si/C/N T15	75.36	4.18	17.79	2.67
Si/C/N T16	76.27	5.29	13.59	4.85

Tab. 5.10: Ergebnisse der chemischen Analysen der Si/N- und Si/C/N-Pulver nach Luftkontakt. Der Siliziumanteil wurde aus der Differenz zu 100 % berechnet.

Zurückzuführen ist dies auf die geringe Absorption von Ammoniak bei der 10P(20)-Laserlinie, den nur unzureichenden Energieaustausch zwischen Silan und Ammoniak und auf die niedrige Laserleistung, die die Reaktionstemperatur mitbestimmt. Besonders deutlich spiegelt sich dies im Verlauf der Reaktionseffizienz η wieder, die aus dem Quotienten der experimentell gewonnenen Pulvermasse und der theoretisch aufgrund der Gasmengen zu erwartenden Pulvermenge gebildet wird (siehe Tab. 5.11). Sie hängt ebenfalls stark von dem Silan/Ammoniak-Verhältnis ab. Erhöht man den Ammoniakanteil, so nimmt z.B. für Si/C/N T14 und Si/C/N T16 die Reaktionseffizienz sehr rasch von 75 % auf 8 % ab. Ähnlich sieht die Situation für die Läufe Si/N T6 und Si/N T9 aus. Bei festem Wert für den Silan/Ammoniak-Fluß ändert sich η dagegen nur moderat.

Der Einfluß von Ammoniak wird noch deutlicher, wenn man die Läufe Si/C/N T14 und Si/C/N T16 näher betrachtet. Bei dem Lauf Si/C/N T14 — mit wenig Ammoniak — werden 81 % der Silanmenge in Pulver umgesetzt, der Wert für Stickstoff liegt immerhin noch bei 56 %. Im stark ammoniakhaltigen Gasgemisch Si/C/N T16 sinkt dagegen der Anteil des umgesetzten Silans auf 19 % und der Wert für Stickstoff fällt gar auf ca. 2 %. Der Silananteil ist in diesem Fall bereits so niedrig, daß es das Ammoniak kaum noch durch Energieübertrag über Stöße in die Partikelbildungsreaktionen einbeziehen kann. Für die Läufe Si/C/N T10 und Si/C/N T13 — mit konstantem Silan/Ammoniak-Fluß mit einem Si/N-Verhältnis von 1.94 — ist die nur unzureichende Umsetzung des Ammoniaks ebenfalls zu beobachten. So werden für die Pulver Si/N-Werte von 3.94 (Si/C/N T10) und 4.38 (Si/C/N T13) gemessen, die im Vergleich zum eingesetzten Gasgemisch ca. um den Faktor zwei höher liegen. Das C/N-Verhältnis dagegen überträgt sich nahezu unverändert von den Gasgemischen (0.84 bei Si/C/N T10 und 0.07 bei Si/C/N T13) auf die Pulver.

5.4.4 Röntgenanalysen (XRD)

Die aufgenommenen Diffraktogramme zeigen, daß die Pulver, wenn überhaupt, nur einen sehr geringen kristallinen Anteil aufweisen. Wie zu erwarten, zeigt das Diffraktogramm für das stark silanhaltige Gasgemisch Si/N T6 in Abb. 5.29 die für Silizium charakteristischen Intensitätspeaks. Bei einem hohen Ammoniakgehalt, wie bei Si/N T9, ist das Pulver dagegen vollkommen amorph. Kristalline Phasen von Si_3N_4 sind nicht zu erkennen. Vergleichbar sieht die Situation zwischen den Pulvern Si/C/N T14 und Si/C/N T16 aus (siehe Abb. 5.30), bei denen sehr schwache Siliziumpeaks mit steigendem Ammoniakgehalt vollständig verschwinden. Für das Gasgemisch Si/C/N T10 mit hohem Ethingehalt kann β -SiC klar nachgewiesen werden, das bei höheren Silankonzentrationen, wie bei Si/C/N T13, im Diffraktogramm durch Silizium verdrängt wird (siehe Abb. 5.31). Auch hier findet sich in den Diffraktogrammen kein Hinweis auf kristallines Si_3N_4 . In Tab. 5.11 sind die Ergebnisse der Kristallitgrößenbestimmung gemäß Gl. (5.1) zusammengestellt. Dabei erfolgte die Auswertung der Kristallitgröße für β -SiC am (220)-Peak und für das kubische Si am (311)-Peak.

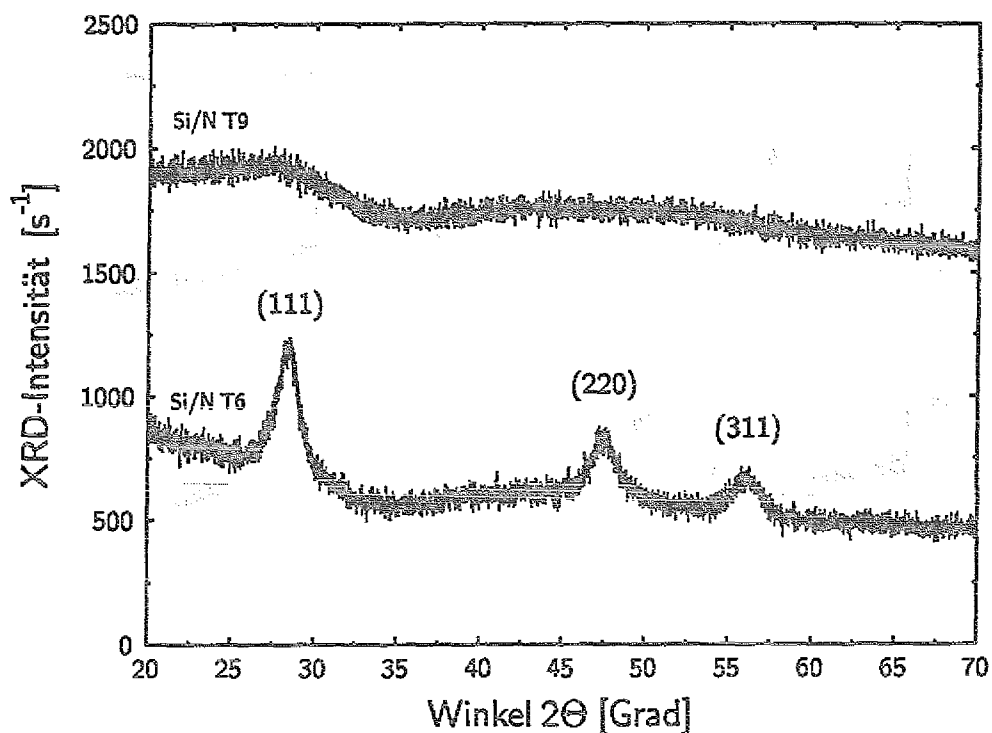


Abb. 5.29: Diffraktogramme der Pulver Si/N T6 und Si/N T9. Die bei Si/N T6 auftretenden Intensitätspeaks — gekennzeichnet durch Miller-Indizes — können Silizium zugeordnet werden (JCPDS-Karte 27-1402).

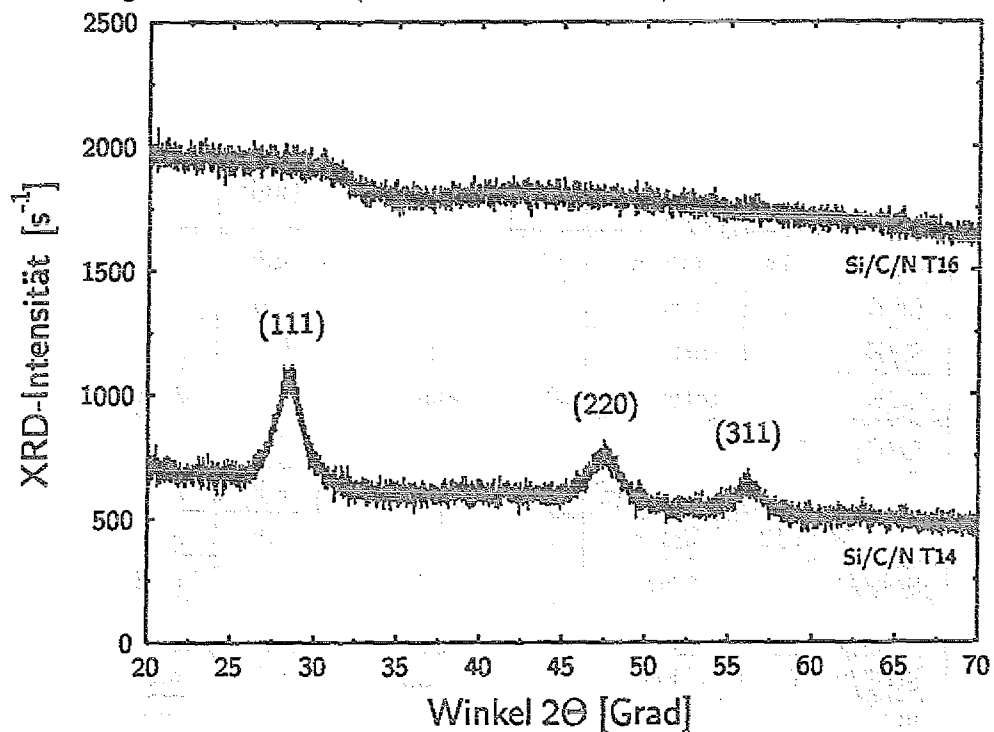


Abb. 5.30: Diffraktogramme der Pulver Si/C/N T14 und Si/C/N T16. Die bei Si/C/N T14 auftretenden Intensitätspeaks — gekennzeichnet durch Miller-Indizes — können Silizium zugeordnet werden (JCPDS-Karte 27-1402).

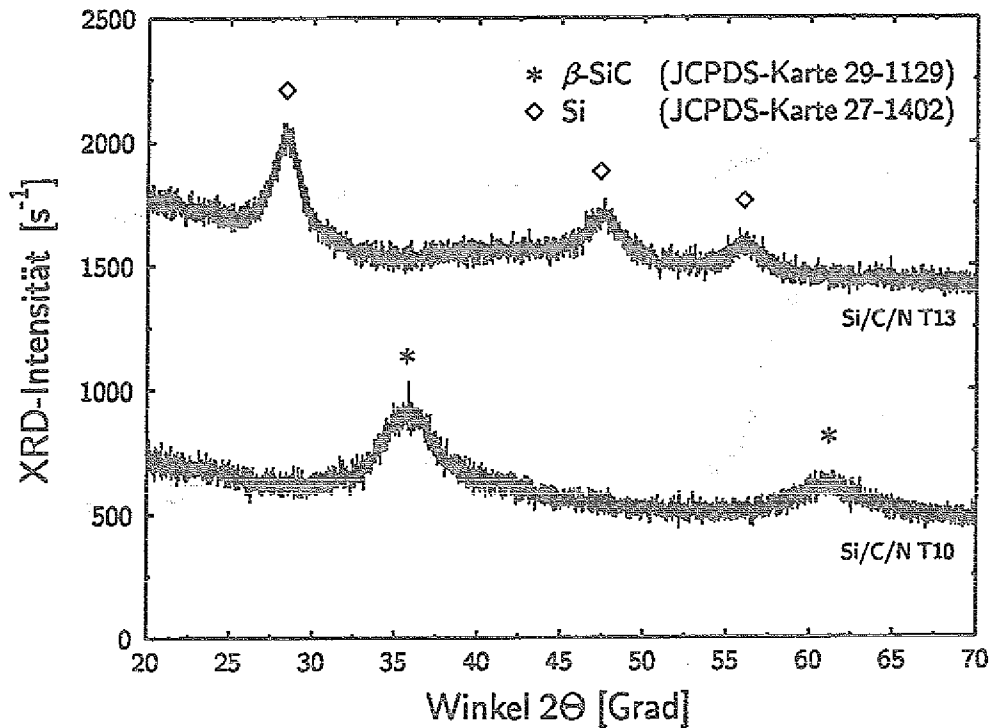


Abb. 5.31: Diffraktogramme der Pulver Si/C/N T10 und Si/C/N T13.

Lauf	Pulver-Charakterisierung				
	Farbe	η (%)	Modifikation	d_{Diff} (nm)	d_{TEM} (nm)
Si/N T6	braun	61	Si	4.9	14.7
Si/N T7	braun	55	n.b.	n.b.	n.b.
Si/N T8	rotbraun	50	n.b.	n.b.	n.b.
Si/N T9	rotbraun	20	amorph	—	22.9
Si/C/N T10	graubraun	69	β -SiC	1.9	14.2
Si/C/N T11	graubraun	76	n.b.	n.b.	n.b.
Si/C/N T12	braun	70	n.b.	n.b.	n.b.
Si/C/N T13	braun	70	Si	4.6	19.3
Si/C/N T14	braun	75	Si	5.1	17.7
Si/C/N T15	rotbraun	44	n.b.	n.b.	n.b.
Si/C/N T16	rotbraun	8	amorph	—	24.2

Tab. 5.11: Charakterisierung der Si/N- und Si/C/N-Pulver. Bei Feldern, die mit n.b. gekennzeichnet sind, liegen keine Ergebnisse vor.

5.4.5 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektren der binären Pulver Si/N T6 und Si/N T9, die in ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlich sind, zeigt Abb. 5.32. Sie weisen um 920 cm^{-1} ein breites Absorptionsband auf, das im Bereich des Absorptionsmaximums für stöchiometrisches Si_3N_4 bei 950 cm^{-1} [Cauc91] liegt. Die beiden ausgeprägten Peaks bei 1070 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} rühren von SiO_2 her, das sich infolge der starken Sauerstoffanfälligkeit der Pulver bei Luftkontakt bildet. Sie sind auch im IR-Spektrum (siehe Abb. 5.25) des Pulvers SiC/Si P5 zu erkennen. Weiterhin hat Quarz bei 470 cm^{-1} eine schwache Bande. Sie überdeckt im vorliegenden Fall sicherlich die Bande der Si-N-Si-Deformationsschwingung, die ebenfalls in diesem Bereich liegt.

In Abb. 5.33 sind die IR-Spektren der ternären Pulver Si/C/N T10 und Si/C/N T13 dargestellt. Das Spektrum des kohlenstoffreichen Pulvers Si/C/N T10 ($\text{C/N} = 0.84$) hat eine starke Absorptionsbande bei 865 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 200 cm^{-1} . Das Profil des Bandes weicht von dem für reines SiC oder Si_3N_4 ab. So liegt das Absorptionsmaximum zwischen denen für stöchiometrisches SiC (830 cm^{-1}) und Si_3N_4 (950 cm^{-1}) [Cauc91]. Ein weiteres Indiz dafür, daß es sich bei dem Pulver nicht um eine physikalische Mischung aus SiC und Si_3N_4 handelt, ist die Breite des Absorptionsbandes, die deutlich größer als die für das reine SiC-Pulver SiC P1 ist (126 cm^{-1}). Mit abnehmendem C/N-Verhältnis steigt die Sauerstoffbeladung der Pulver, was die starken Peaks für SiO_2 bei 470 cm^{-1} , 1170 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} belegen (siehe Abb. 5.33). Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Wellenzahlen hin. Es liegt bei Si/C/N T13 bei 920 cm^{-1} , wo sich auch ein Maximum beim Si/N-Pulver befindet (vergleiche Abb. 5.32). Diese Beobachtung kann so interpretiert werden, daß der Einfluß der Si-N-Bindung in dem ternären Si/C/N-Gemisch mit steigendem Stickstoffgehalt auf Kosten der Si-C-Bindung zunimmt. Durch Variation des C/N-Verhältnisses bei konstantem SiH_4/NH_3 -Fluß läßt sich also der Bindungscharakter im Pulver zwischen den beiden Grenzfällen SiC und Si_3N_4 einstellen. Eine solche Abhängigkeit ist dagegen bei konstantem SiH_4/NH_3 -Fluß und variablem $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ -Verhältnis nicht zu erreichen.

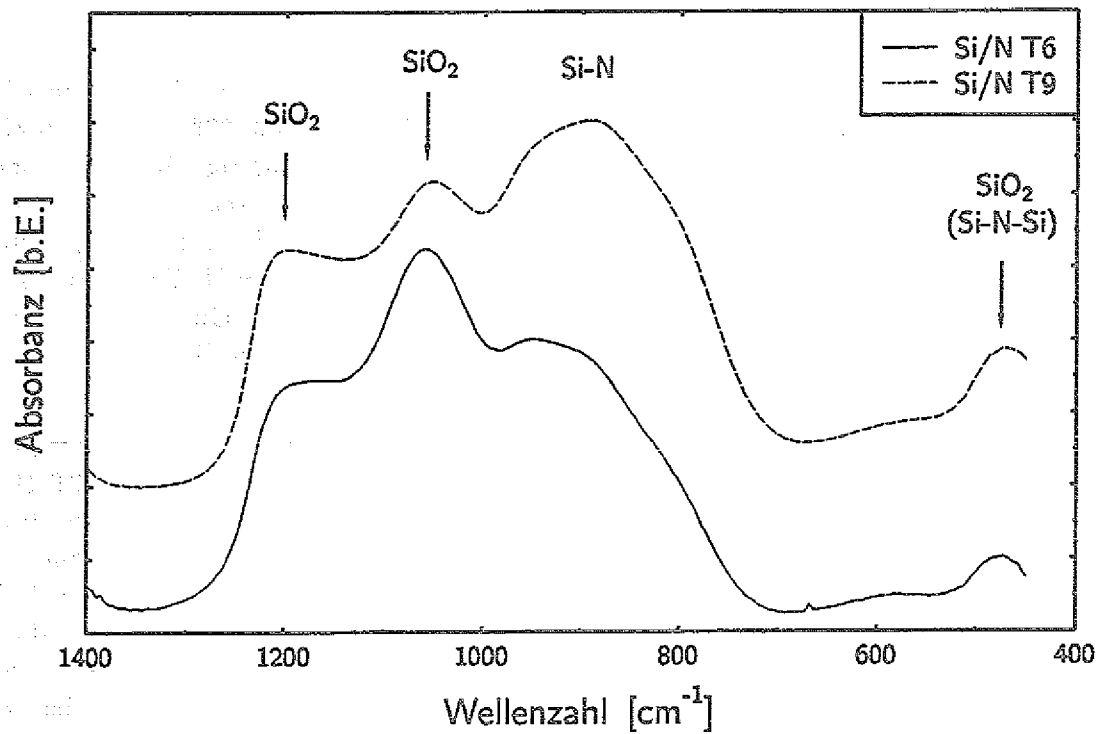


Abb. 5.32: IR-Spektren der Pulver Si/N T6 und T9 nach Luftkontakt.

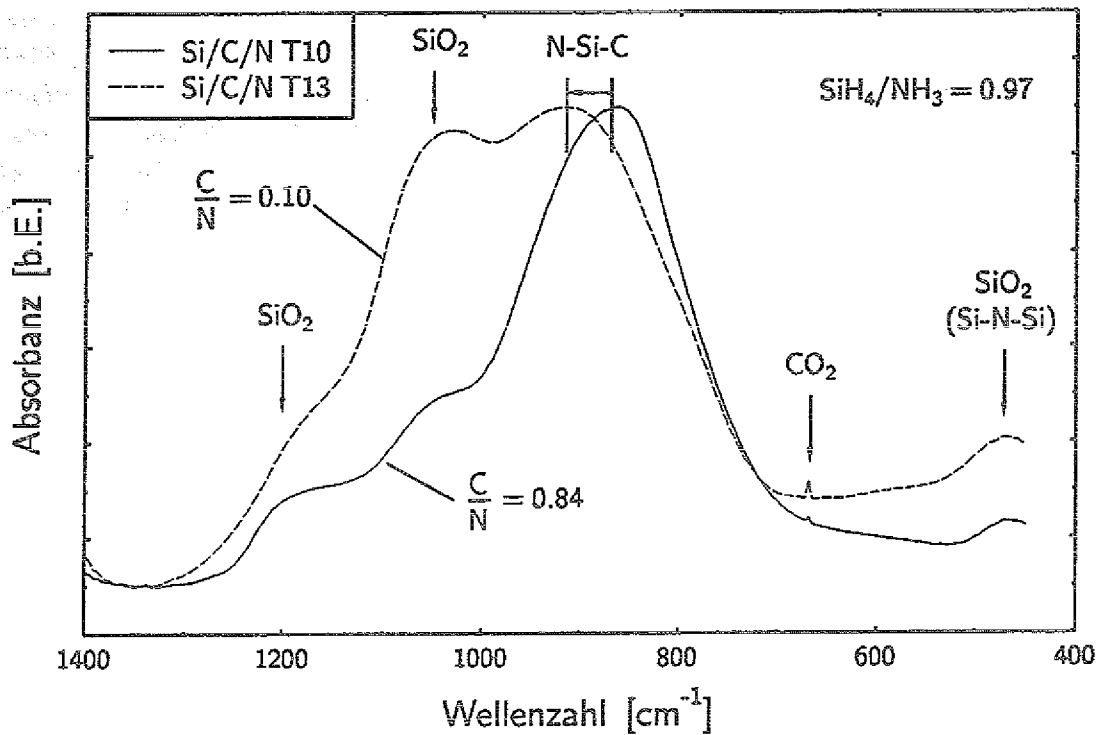


Abb. 5.33: IR-Spektren der Pulver Si/C/N T10 und T13 nach Luftkontakt.

5.4.6 Diskussion der Ergebnisse

Aus Silan/Ethin/Ammoniak-Gemischen wurden bei einer Laserleistung von 100 W mit Linienfokus Si/N- und ternäre Si/C/N-Pulver hergestellt. Obwohl das Si/N-Verhältnis im Gasgemisch zwischen 3.0 (Si/N T6) und 0.5 (Si/N T9) variiert wurde, liegt es für die Pulver unabhängig davon im Bereich zwischen 4.1 und 4.6. Unterschiede ergeben sich bei den kristallinen Phasen und der Reaktionseffizienz, die für das stark silanhaltige Gemisch Si/N T6 mit 60 % am höchsten liegt. Das entsprechende Pulver weist einen geringen Anteil an kristallinem Silizium auf. Mit steigendem Ammoniakgehalt reduziert sich der kristalline Anteil, bis das Pulver schließlich nur noch amorph ist (Si/N T9). Damit verbunden ist ein steiler Abfall der Reaktionseffizienz auf 20 %. In den amorphen Bestandteilen lassen sich Si-N-Bindungen nachweisen. Die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit in der Pyrolysezone reichen jedoch für die Bildung von kristallinem α -Si₃N₄ (Niedertemperaturphase) nicht aus.

Auch bei den ternären Si/C/N-Pulvern ist der Stickstoffgehalt niedriger als erwartet. So ist z.B. für die Läufe Si/C/N T10 und Si/C/N T13 der Quotient Si/N um den Faktor zwei größer. Das Si/C-Verhältnis überträgt sich dagegen bei konstanter Reaktionseffizienz ($\eta \approx 70$ %) auf die Pulverzusammensetzung. Mit dem Si/C-Wert ändern sich auch die kristallinen Bestandteile im Pulver von β -SiC für das kohlenstoffreiche Pulver Si/C/N T10 zu kubischem Silizium für das kohlenstoffarme Pulver Si/C/N T13. Gleichzeitig verlagert sich damit der Charakter der C-Si-N-Mischbindung, der zuerst von der Si-C-Bindung (Si/C/N T10) und später von der Si-N-Bindung (Si/C/N T13) bestimmt wird.

Bei konstantem SiH₄/C₂H₂-Fluß und einem SiH₄/NH₃-Verhältnis zwischen 0.25 und 1.50 sind die beobachteten Abhängigkeiten mit denen für das Si/N-Pulver vergleichbar. Auch hier weisen die IR-Spektren eine breite Bande um 900 cm⁻¹ auf. Die Reaktionseffizienz sinkt mit steigendem Ammoniakgehalt von 75 % auf 8 % ab, und kristalline Siliziumbestandteile verschwinden vollständig. Kristalline Si₃N₄-Phasen können hier wie auch bei den übrigen Pulvern nicht gefunden werden. Sie treten erst bei längerer Bestrahlung des Gasgemisches mit einem leistungstarken Laser auf [Cauc91]. Obwohl die Intensität des dort verwendeten 600 W-Laserstrahls mit einem Durchmesser von 12 mm im Vergleich zu unseren Bedingungen um eine Größenordnung niedriger ist, enthält das Pulver geringe Mengen an kristallinem α -Si₃N₄. Bei einer Leistung von 40 W bilden sich dagegen keine kristallinen Si₃N₄-Anteile mehr. Durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung kann jedoch der Kristallisationsgrad der hier vorgestellten, amorphen Pulver erheblich verbessert werden. Je nach Temperatur und Gasatmosphäre bildet sich kristallines Si, β - und α -SiC sowie α - und β -Si₃N₄ [Kais94a].

5.5 Zusammenfassung der Resultate

Aus Silan/Ethin(Ethen)/Diboran wurden erstmals durch laserinduzierte Gasphasenreaktionen (LICVR) ultrafeine ternäre Si/C/B-Pulver mit unterschiedlich hohem Borgehalt von bis zu 30 Gew.% hergestellt. Pulver mit einem hohen Boranteil sind extrem pyrophor und sehr anfällig gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Durch den Einsatz von Ethin anstelle von Ethen werden diese Einflüsse reduziert.

Bei einer Diborankonzentration von 4 bis 10 Vol.% kann der Pyrolyseprozeß nicht stabil betrieben werden. Dieser Bereich zeichnet sich durch eine zusätzliche Reaktion aus, die der eigentlichen Pyrolyseflamme überlagert ist und die sich auch nach Abschalten der CO₂-Laserstrahlung von selbst unterhält. Erst bei kleineren Diborankonzentrationen von ≤ 3 Vol.% ist wieder ein ungestörter Prozeßablauf möglich. Das Bor bewirkt gegenüber den Pulvern ohne Bor eine Reduzierung der Partikel- und Kristallitgröße, die im Falle von stark kohlenstoffhaltigen Pulvern mit einer Verkleinerung der β -SiC-Kristallite von 41 % — bei nur 2 Vol.% Diboran — besonders stark ausgeprägt ist. Die Zugabe von geringen Diboranmengen zum Reaktionsgasgemisch hemmt den Nukleations- und Wachstumsprozeß der Pulverpartikel erheblich.

Die Bildung von Borkarbid (B₄C) kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse weder in den Pulvern mit niedrigem noch mit hohem Borgehalt nachgewiesen werden. Da auf den TEM-Aufnahmen ausschließlich sphärische Partikel mit enger Größenverteilung zu sehen sind, ist davon auszugehen, daß sich das Bor homogen in den Partikeln verteilt bzw. zum Teil im SiC gelöst hat. Nähere Aufschlüsse darüber sind von hochauflösenden Mikroskopieverfahren (HRTEM) zu erwarten. Lediglich in dem binären Si/B-Pulver T1 sind Si-B-Bindungen zu identifizieren.

Im Gegensatz zu allen anderen hier durchgeführten Experimenten bildet sich bei der Synthese von Pulver mit einem hohen Überschuß an freiem Silizium aus einem Silan/Ethin-Gemisch ein bimodales Pulvergemisch mit kleinen SiC-Partikeln ($d_{\text{TEM}} = 17$ nm) und größeren Si-Partikeln ($d_{\text{TEM}} = 73$ nm).

Die Experimente zur Bildung von Si/N- und ternären Si/C/N-Pulvern aus Silan/Ethin/Ammoniak-Gasgemischen zeigen, daß der Stickstoffgehalt deutlich niedriger ausfällt, als es aufgrund der Gaszusammensetzung zu erwarten war. Er läßt sich auch durch vermehrte Ammoniakzugabe nicht merklich vergrößern — vielmehr sinkt dadurch die Reaktionseffizienz auf unakzeptable 10 %. Kristalline Si₃N₄-Phasen in den Pulvern, wie sie von anderen Arbeitsgruppen beobachtet wurden [Cauc91], treten hier nicht auf. Gefunden werden geringe Anteile von β -SiC und kubischem Silizium. Ihr Anteil nimmt mit steigendem Ammoniakgehalt im Reaktionsgas ab. In den amorphen Bestandteilen der ternären Si/C/N-Pulver lassen sich C-Si-N-Mischbindungen nachweisen, die weder reinem SiC noch Si₃N₄ zugeschrieben werden können. Ihr Bindungscharakter läßt sich durch Einstellen des C/N-Verhältnisses einfach kontrollieren.

Kapitel 6

Diagnostik der Pyrolyseflammen mit CARS

6.1 Experimenteller Aufbau

Eine Übersicht gibt die Abb. 6.1. Das CARS-Experiment besteht zum einen aus Nd:YAG-Laser (frequenzverdoppelt, $\lambda_P = 532$ nm, Pulsdauer 15 ns, Repetitionsrate 13 Hz, Bandbreite (HWHM) $\Delta\nu_P = 0.05$ cm⁻¹) und dreistufigem Farbstofflaser (Pyridin 1, $\lambda_S = 683$ nm, Bandbreite (HWHM) $\Delta\nu_S = 0.10$ cm⁻¹), deren detaillierter Aufbau in [Hoes93] beschrieben wird, weshalb er hier nicht weiter erörtert werden soll. Weiterhin umfaßt der CARS-Aufbau einen Spiegeltisch zu Erzeugung der *Folded-Box*CARS-Strahlengeometrie, das durchstimmbare Nachweissystem DE₂ für das resonante CARS-Signal aus der Reaktionskammer, die CARS-Linse L (Brennweite $f = 500$ mm) und die Strahlteilerplatte ST (Reflexion $R = 8$ %), mit der innerhalb einer Referenzzelle RZ (Ethan, $p = 1$ MPa) ein zweites CARS-Signal erzeugt wird. Dieses nichtresonante Signal wird vom Photomultiplier PM₁ in der Detektoreinheit DE₁ aufgenommen und zusammen mit dem Signal von DE₂ einem schnellen Analog-Digital-Converter mit angeschlossenen PC zugeführt. Von dort werden die CARS-Daten über Datennetz verschiedenen Auswerterechnern (CONVEX C 210, CRAY X-MP) zugeführt.

6.2 Experimentelle Bedingungen bei der Pyrolyse

CARS-Messungen zur Bestimmung axialer Temperaturprofile von Pyrolyseflammen wurden erstmals an Silan/Ethin- und Silan/Ethen-Gemischen durchgeführt [Hoes93, Hoes94]. Hier wurde unter den in Tab. 6.1 angegebenen Bedingungen der Einfluß von geringen Mengen Diboran (2–3 Vol.%) auf die Pyrolyseflammen mit Silan/Ethin-Gemischen untersucht [Förs94a]. Dabei betrug der Druck p 50 kPa, der Schutzgasstrom Φ_{Mantel} 8.5 slm und Φ_{Fenster} 4.5 slm. Bei der Bestimmung der Prozeßabsorp-

Lauf	Reaktionsgas			Schutzgas	Laserleistung	Absorption
	Φ_{SiH_4} (sccm)	$\Phi_{\text{B}_2\text{H}_6}$ (sccm)	$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}$ (sccm)	Φ (13 slim)	P_L (W)	$1 - (P_{L,T}/P_L)$ (%)
SiC P1	333	—	167	Argon	100	14
SiC/B P2	323	15	162	Argon	100	22
SiC/C P3	333	—	397	Argon	50	26
SiC/C/B P4	323	15	392	Argon	50	28
SiC/Si P5	400	—	100	Argon	100	25

Tab. 6.1: Produktionsläufe zur Bildung von ultrafeinen SiC-Pulvern mit und ohne Bordotierung, bei denen CARS-Spektren aufgenommen wurden.

6.3 Meßergebnisse

Die an verschiedenen Raumpunkten innerhalb der Pyrolyseflammen gemessenen CARS-Spektren an H_2 (Q-Zweig, cold band) wurden mit Hilfe eines am Institut für Laser- und Plasmaphysik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf entwickelten Fitprogramms (siehe [Doer90, Drüh92]) bezüglich der Rotationstemperatur ausgewertet, die wegen des hohen Gasdruckes von $p = 50$ kPa der Translationstemperatur entspricht. So entstanden axiale Temperaturprofile (z -Achse, $x = 0$) entlang der Strömungsrichtung des Reaktionsgases. Der Abb. 4.3 in Kapitel 4 kann man die Lage des CARS-Fokus, des CO_2 -Laserfokus und der räumlichen Achsen entnehmen.

Ein unterhalb des CO_2 -Laserfokus gemessenes H_2 -Spektrum ist zusammen mit dem zugehörigen gefitteten Spektrum in Abb. 6.2 gezeigt. Es enthält die Vibrations-Rotationslinien $v = 0 \rightarrow v = 1$, $J = 0 \dots 5$ ($\Delta J = 0$). Aufgrund der Kernspinstatistik sind die Peaks mit ungeradem J — sie rühren vom Ortho-Wasserstoff her — um den Faktor 9 intensiver als die mit geradzahligem Rotationsquantenzahlen. Die dem gefitteten Spektrum entsprechende Rotationstemperatur beträgt 881 Kelvin.

Im weiteren werden die gemessenen Temperaturprofile für die verschiedenen Versuchsläufe dargestellt und diskutiert.

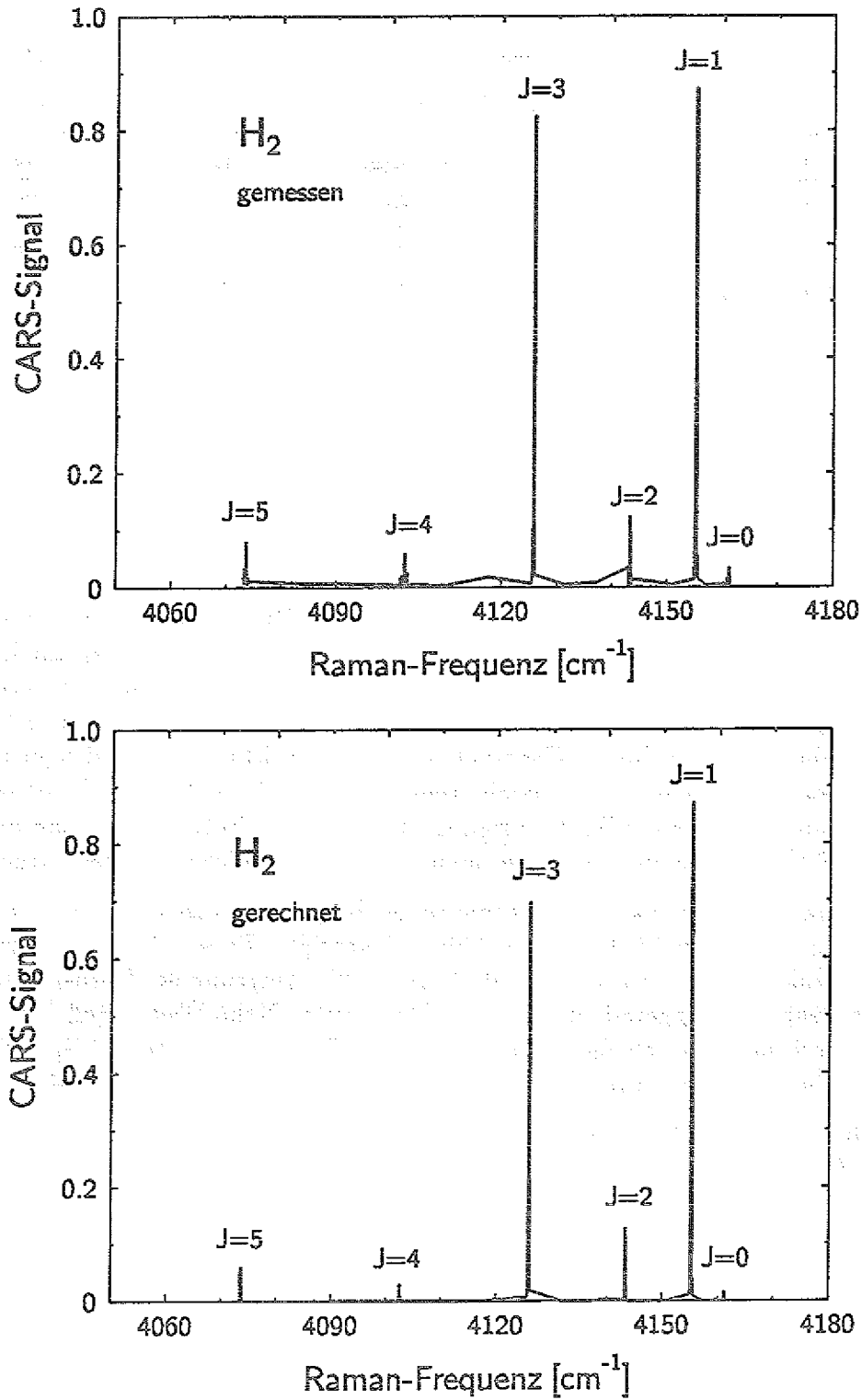


Abb. 6.2: In der Pyrolyseflamme SiC/B P2 bei $z = 3.5$ mm gemessenes CARS-Spektrum von H₂ (oben) und numerisch gefittetes CARS-Spektrum von H₂ mit einer Rotationstemperatur von $T_{\text{rot}} = 881$ K (unten).

6.3.1 Produktionsläufe SiC P1 und SiC/B P2

Wie die Messungen zeigen, ändert die Addition von Diboran zum Reaktionsgasgemisch $\text{SiH}_4/\text{C}_2\text{H}_2$ den Temperaturverlauf in der Flamme wesentlich. Die Abb. 6.3 zeigt die Verläufe $T(z, x = 0)$ für SiC P1 und SiC/B P2. Im Gegensatz zu SiC P1 kommt es bei SiC/B P2 zu einem Plateau hoher Temperatur ($\approx 800\text{--}1000\text{ K}$), und zwar bereits mehrere Millimeter unterhalb der CO_2 -Laserbrennlinie. Die Temperaturgradienten und Aufheizraten liegen für beide Flammen im Bereich von $3 \cdot 10^6\text{ Km}^{-1}$ und $7 \cdot 10^6\text{ Ks}^{-1}$. Das Vorheizverhalten bei SiC/B P2 wird von einem Anstieg der IR-Absorption von 14 auf 22 % begleitet. In Tab. 6.2 sind die aus den gemessenen Temperaturprofilen bestimmten Temperaturgradienten und die mittels der Strömungsgeschwindigkeit c_{Gas} der Reaktivgase berechneten Aufheizraten zusammengefaßt.

6.3.2 Produktionsläufe SiC/C P3 und SiC/C/B P4

Bei den Produktionsläufen SiC/C P3 und SiC/C/B P4 tritt das oben erwähnte Verhalten nicht auf. Abb. 6.4 zeigt die entsprechenden Profile. Obwohl die diboranhaltige Flamme eine leichte Temperaturerhöhung aufweist, ist diese gleichmäßig über das gesamte axiale Temperaturprofil verteilt. Temperaturgradienten und Aufheizraten haben mit $2.5(2.2) \cdot 10^6\text{ Km}^{-1}$ und $8.3(7.3) \cdot 10^6\text{ Ks}^{-1}$ ähnliche Werte wie bei SiC P1 bzw. SiC/B P2. Die IR-Absorption durch die Flamme ist gegenüber SiC P1 und SiC/B P2 deutlich erhöht, was durch die halbierte CO_2 -Laserleistung erklärt werden kann. Bei einer Halbierung des Flusses an CO_2 -Laserphotonen muß der chemische Prozeß den Prozentsatz der absorbierten Photonen entsprechend heraufsetzen, um nicht unter die Zündschwelle der Reaktion abzusinken.

6.3.3 Produktionslauf SiC/Si P5

Der Temperaturverlauf der Pyrolyseflamme für diesen mit einem Überschuß an Silan und ohne Diboran geführten Produktionslauf ist in Abb. 6.5 zu sehen. Auffallend ist hier, daß die bei SiC/C P3 und SiC/C/B P4 zu beobachtende scharfe Stufe im Temperaturverlauf bei $z = 4.3\text{ mm}$ fehlt. Stattdessen erreicht die Temperatur schon bei $z = 4.0\text{ mm}$ Werte um 800 K , wenn auch kein regelrechtes Plateau wie bei SiC/B P2 festzustellen ist. Temperaturgradienten und Aufheizraten betragen $1.9 \cdot 10^6\text{ Km}^{-1}$ und $4.2 \cdot 10^6\text{ Ks}^{-1}$. Die IR-Absorption ist mit 25 % immer noch sehr hoch.

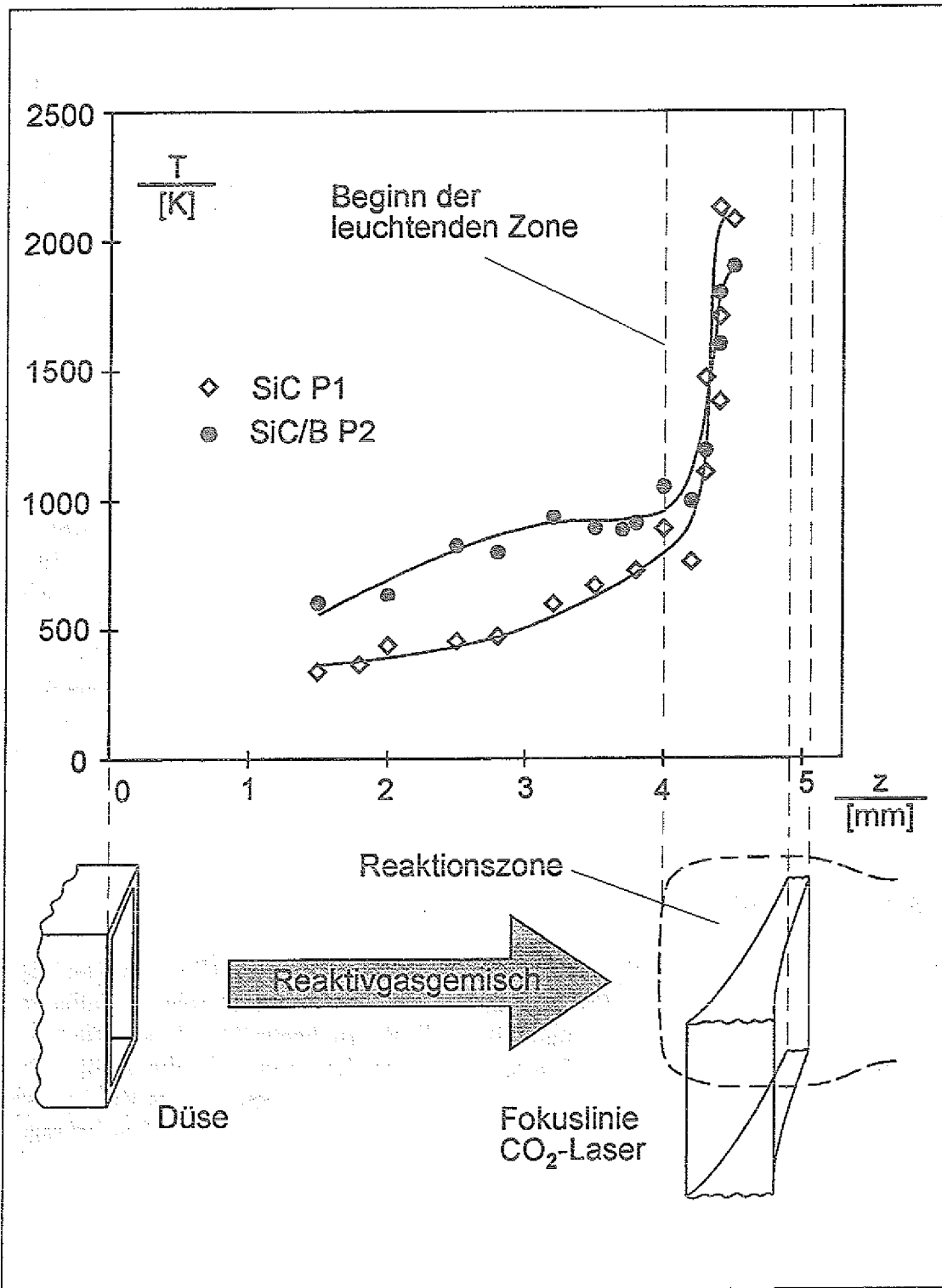


Abb. 6.3: Axiale Temperaturprofile der Pyrolyseflammen SiC P1 und SiC/B P2. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 6.1 angegeben.

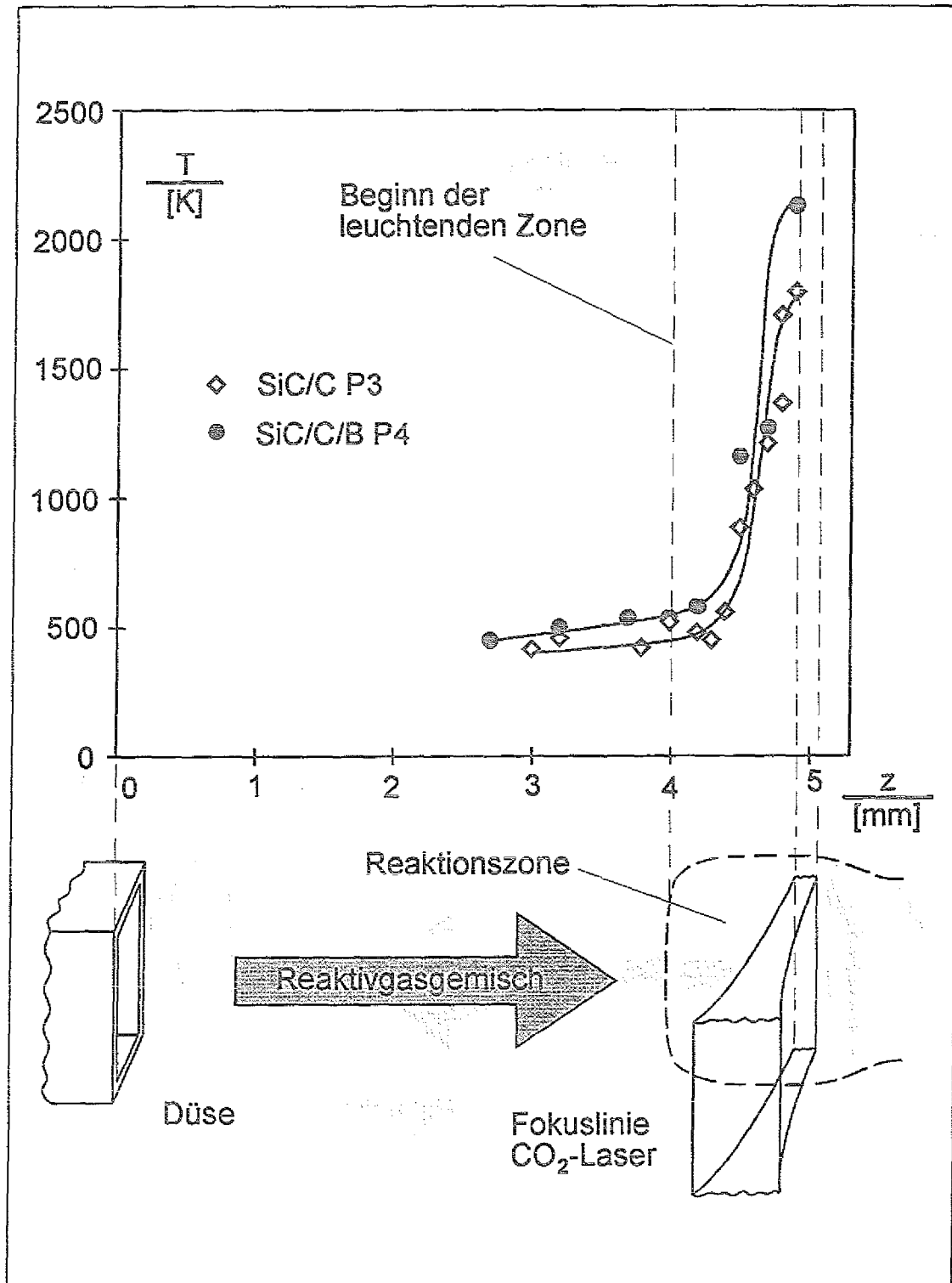


Abb. 6.4: Axiale Temperaturprofile der Pyrolyseflammen SiC/C P3 und SiC/C/B P4. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 6.1 angegeben.

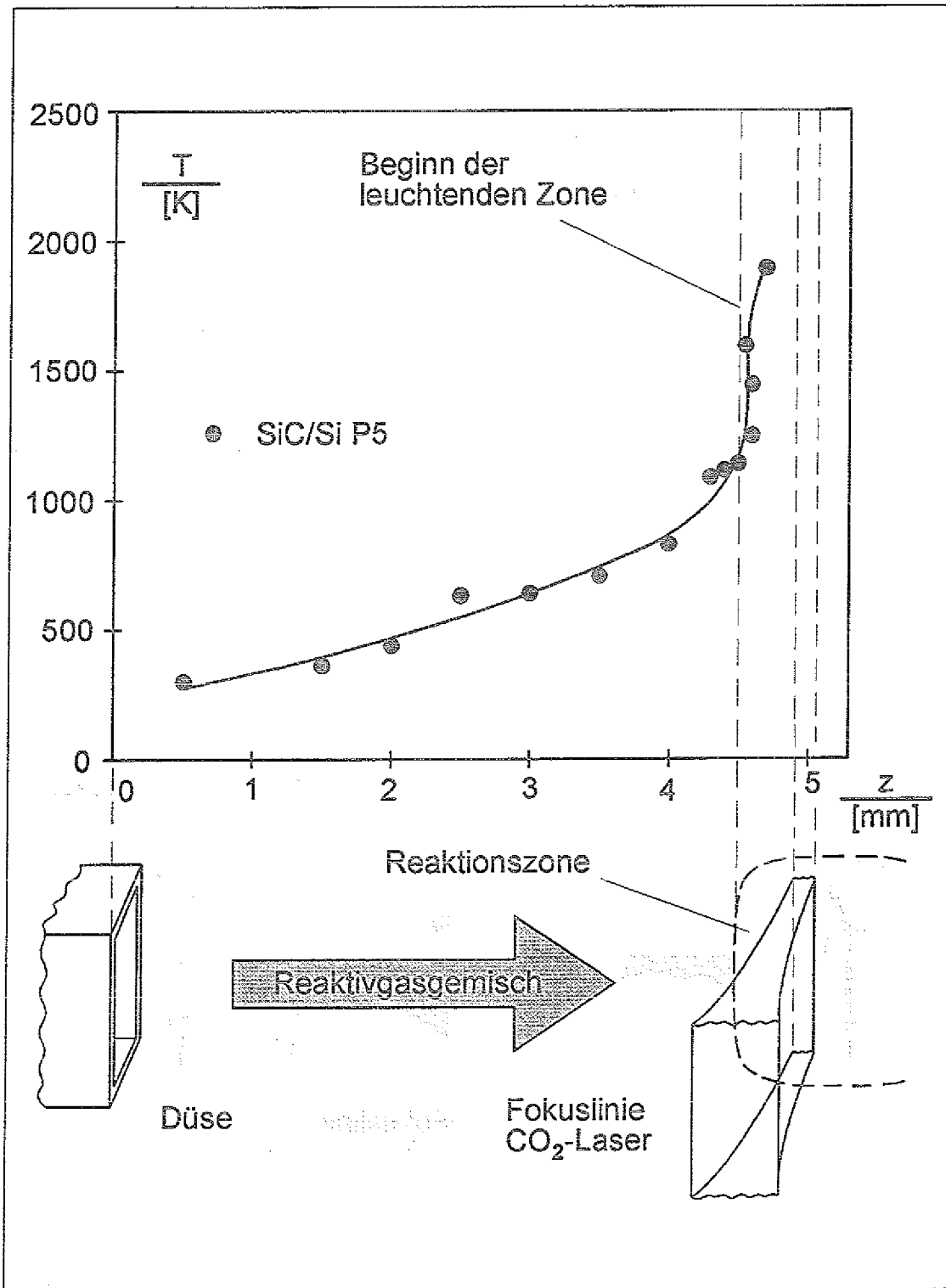


Abb. 6.5: Axiales Temperaturprofil der Pyrolyseflamme SiC/Si P5. Die experimentellen Bedingungen sind in Tab. 6.1 angegeben.

Lauf	P_L (W)	T' (10^6 K/m)	c_{Gas} (m/s)	\dot{T} (10^6 K/s)
SiC P1	100	3.1	2.3	7.1
SiC/B P2	100	3.1	2.3	7.1
SiC/C P3	50	2.5	3.3	8.3
SiC/C/B P4	50	2.2	3.3	7.3
SiC/Si P5	100	1.9	2.3	4.2

Tab. 6.2: Gemessene Temperaturgradienten und resultierende Aufheizraten

6.4 Diskussion der Meßunsicherheit

Die gemessenen steilen Temperaturgradienten, welche durch die schmalen Abmessungen der CO_2 -Laserbrennlinie (0.1 mm) verursacht werden, führen zu einem systematischen Meßfehler. Das zylinderförmige Streuvolumen, in dem das CARS-Signal erzeugt wird, ist durch das Schnittvolumen der drei einzelnen fokussierten CARS-Laserstrahlen vorgegeben. Für seine Länge gilt $L_{\text{CARS}} = 0.9$ mm und für seinen Durchmesser $D_{\text{CARS}} = 56$ μm [Hoes93]. Damit ergibt sich die Schwierigkeit, daß sich das CARS-Signal aus Volumenbereichen mit unterschiedlichen Temperaturen zusammensetzt. Um diesen Einfluß zu reduzieren, wurde das Streuvolumen parallel zur CO_2 -Laserbrennlinie ausgerichtet. Dennoch ändert sich im Bereich der steilsten Temperaturgradienten von $T' = 3.1 \cdot 10^6$ K m^{-1} , der z.B. für Temperaturprofil SiC P1 bei $z = 4.3$ mm gemessen wird, die Temperatur um $\delta T = T' \cdot D_{\text{CARS}} = 174$ K über dem Streuvolumen. Wie groß der Unterschied ΔT zwischen gemessener Temperatur T_m , die aufgrund der räumlichen Mittelung zustande kommt, und der exakten Temperatur im Zentrum des Streuvolumens ist, wurde von Zhu und Mitarbeitern [Zhu93] untersucht.

Dabei wird der Fall eines Modelltemperaturgradienten untersucht, der innerhalb eines zylindrischen Streuvolumens entlang seiner Achse verläuft. Der Gradient ist auf die Zylinderachse beschränkt und die CARS-Intensität innerhalb des Zylinders ist eine Gaußverteilung. Als Kriterium für den Temperaturfehler durch räumliche Mittelung wird ein Parameter G wie folgt definiert:

$$G := T_0 \left(\frac{\delta}{T_m^2} \cdot \frac{dT_m}{dz} \right)_{\delta/2} \quad (6.1)$$

Dabei sind δ die Länge des Streuvolumens, T_0 die Temperatur am Ende des Streuvolumens mit der niedrigen Temperatur und z die Koordinatenachse des Streuvolumens. Falls $G < 0.1$ gilt, ist nach dieser Definition die gemessene Temperatur vergleichbar mit der exakten Temperatur im Zentrum des Streuvolumens.

Für den einfachen Fall eines linearen Temperaturgradienten kann der Fehler bei der Temperaturmessung berechnet werden durch:

$$\frac{\Delta T}{T_m} = 1 - \frac{(1 - \frac{G}{2}) \ln(\frac{1}{1-G})}{G}, \quad (6.2)$$

wobei ΔT die Differenz zwischen der exakten Temperatur und der gemessenen Temperatur im Zentrum des Streuvolumens ist. Für das Temperaturprofil SiC P1 ergibt sich nach Gl. (6.2) mit $\delta = D_{\text{CARS}} = 56 \mu\text{m}$ bei $z = 2.5 \text{ mm}$ mit $T_m = 445 \text{ K}$ und $dT_m/dz = T' = 1.9 \cdot 10^5 \text{ Km}^{-1}$ ein Wert von $\Delta T/T_m = 4.8 \cdot 10^{-5}$, der vernachlässigbar ist.

Für einen nichtlinearen Temperaturanstieg, wie er im axialen Bereich des CO_2 -Laserfokus vorliegt, muß die strengere Bedingung $G < 0.1$ erfüllt sein. Bei $z = 4.3 \text{ mm}$ folgt für SiC P1 aus Gl. (6.1) mit $\delta = D_{\text{CARS}} = 56 \mu\text{m}$, $T_m = 1500 \text{ K}$, $dT_m/dz = T' = 3.1 \cdot 10^6 \text{ Km}^{-1}$ und $T_0 = 1413 \text{ K}$ ein Wert von $G = 0.1$, was einem Temperaturfehler durch räumliche Mittelung von ca. 10 % entspricht.

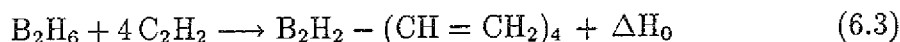
Zu dieser Unsicherheit kommt noch der Fehler bei der Bestimmung der Rotationstemperatur aus den CARS-Spektren hinzu. Dazu wurden die Rotationstemperaturen aus mehreren CARS-Spektren an identischen räumlichen Positionen in der Pyrolyseflamme gemittelt. Für Meßpunkte im Vorland der starken Aufheizzone ergibt sich ein Fehler von 5 % und für den Bereich des steilsten Temperaturgradienten von 10 %.

Zusammenfassend beträgt der Fehler in den Diagrammen 6.3, 6.4 und 6.5 ca. 20 % für die höchsten Temperaturanstiege, der sich rasch auf 5 % in den moderaten, linearen Bereichen reduziert.

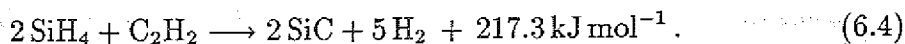
6.5 Interpretation der Ergebnisse

Zunächst soll der Unterschied in den Temperaturprofilen der Versuchsläufe SiC P1 und SiC/B P2 untersucht werden.

Ein drastischer Anstieg an freiwerdender Reaktionsenthalpie aufgrund der das Diboran einschließenden verschiedenen chemischen Reaktionspfade sollte ausgeschlossen werden, weil das B_2H_6 innerhalb des SiH_4 - und C_2H_2 -Flusses stark verdünnt wird ($\approx 3 \text{ Vol.}\%$). So liegt z.B. für eine Hydroborierung wie

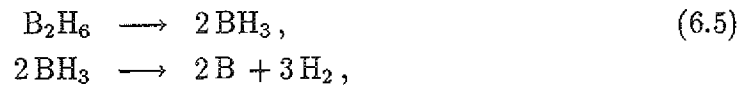


die Reaktionsenthalpie im Bereich von 100 kJ pro Mol C_2H_2 , was sogar noch unterhalb der Reaktionsenthalpie für die Bruttoreaktion der binären Gasmischung liegt:



Die Tatsache, daß die IR-Absorption von 13.5 auf 22 % bei Diboranaddition zunimmt, kann möglicherweise mit der Bildung von Vinylboranen über Reaktion (6.3)

erklärt werden, deren Absorption für 10P(20)-Laserphotonen sogar über der des Silans und der Kohlenwasserstoffe liegt [Fuß94]. Im Gegensatz dazu absorbiert das Diboranmolekül, wie eigene Messungen bestätigen, selbst nur schwach die 10P(20)-Linie bei 944.19 cm^{-1} , weil die nächste Fundamentalmode (ν_{14}) bei 972.7 cm^{-1} zentriert ist [Lord51, Bile85]. Obwohl die Reaktion (6.3) bei Temperaturen um 1000 K sehr schnell abläuft [Brow72], kann sie wegen des hohen Verdünnungsgrades des Diborans die Temperaturerhöhung im Plateaubereich nicht allein bewirken. Diese Überlegungen führen zu der Schlußfolgerung, daß das Diboran oder alternativ ein borhaltiges Zwischenprodukt (Vinylborane) in der Flamme einen katalytischen Effekt auf den chemischen Prozeß haben muß. Tatsächlich werden in [Bile85] bemerkenswerte katalytische Eigenschaften von Boratomen für eine $\text{SiH}_4/\text{B}_2\text{H}_6$ -Gasmischung berichtet. SiH_4 kann als „Sensitizer“ für die Dissoziation von B_2H_6 wirken, da die Si-H-Bindung in Silan (3.2 eV) doppelt so stark ist wie die $\text{BH}_3\text{-BH}_3$ -Bindung in Diboran (1.61 eV). Deshalb könnte als ein möglicher Mechanismus



vorstellbar sein, der über die Borylradikale die Boratome liefert, die anschließend den dominanten Katalysator für Reaktion (6.4) bilden. Die Aufheizung unterhalb der CO_2 -Laserbrennlinie könnte durch eine erhöhte Wärmeleitung erklärt werden.

Bei den Läufen SiC/C P3 und SiC/C/B P4, also halbiertes Laserleistung und einem Überschuß an Ethin, fehlt — abgesehen vom oben erwähnten stufenartigen Temperaturanstieg und der gleichmäßigen Verschiebung des Profils zu höherer Temperatur bei Boraddition — die Erhöhung der Wärmeleitung im ternären Fall. Das deutet auf eine gegenüber SiC P2 stark unterschiedliche Chemie der beteiligten Reaktionsgase hin. Beim Lauf SiC/Si P5 liegt das Temperaturverhalten zwischen den Grenzfällen der Läufe SiC/B P2 und SiC/C/B P4. Die hohe IR-Absorption ist vermutlich auf den hohen Anteil von SiH_4 (starke Absorption des Moleküls bei der 10P(20)-Linie) zurückzuführen.

Um die komplexe Chemie des hier eingesetzten ternären Gasgemisches weiter aufzuklären, sind noch eine Vielzahl experimenteller Untersuchungen notwendig; besonders aufschlußreich wäre z.B. der Nachweis bestimmter Radikale (BH_3 , BH , etc.) im Flammenbereich mit Hilfe der Methode des resonanzverstärkten CARS. Untersuchungen dieser Art an borhaltigen Verbrennungsprozessen sind dem Autor bis jetzt allerdings nicht bekannt.

Kapitel 7

Verdichtung ultrafeiner SiC-Pulver

SiC-Keramiken zeichnen sich besonders durch hohe Härte, Wärmeleitfähigkeit und thermische und chemische Beständigkeit aus. Daher wird SiC als keramisches Material in vielen Bereichen der Technik eingesetzt. Einen Schwerpunkt für die industrielle Anwendung bilden Bauteile aus dichtem SiC beim Verschleiß- und Korrosionsschutz. So werden im Automobilbau z.B. Dichtungsringe und Ventilteller aus SiC hergestellt. Je nach Beschaffenheit des Ausgangspulvers und der gewünschten Werkstoffeigenschaften sind für die Verdichtung unterschiedliche Verfahren erforderlich. Man unterscheidet dabei im wesentlichen zwischen drucklos gesintertem (SSiC), heiß gepreßtem (HPSiC) und heißsostatisch gepreßtem (HIPSiC) Siliziumkarbid. In dem Übersichtsartikel [Krie90] werden diese Verfahren ausführlich beschrieben und Materialeigenschaften miteinander verglichen.

Oftmals werden SiC-Pulver drucklos gesintert, da dieses Verfahren wirtschaftlich günstig ist. Wegen der extrem schlechten Sinterfähigkeit von reinen SiC-Pulvern ermöglichte aber erst die Einführung von geeigneten Sinterhilfen (Al_2O_3 , Y_2O_3 , B, C u.a.) die Herstellung von Bauteilen aus SiC durch druckloses Sintern, wobei fast die theoretische Dichte (TD) von 3.21 gcm^{-3} erreicht werden konnte. Sinterexperimente mit ultrafeinem SiC-Pulver aus der Laser- bzw. Plasmasynthese wurden bereits von einigen Arbeitsgruppen durchgeführt [Wehl93, Baum87, Hagg87]. Die dort erreichten Dichten liegen für Sintertemperaturen um 2000°C im Bereich von 95 % TD. Ein wesentlicher Kritikpunkt für die Anwendung dieses Verfahrens auf ultrafeine Pulver ist die hohe Sintertemperatur, die ein starkes Kornwachstum verursacht. Die entsprechenden Keramiken weisen eine Gefügestruktur von deutlich oberhalb $1 \mu\text{m}$ auf, so daß die Feinheit des Ausgangspulvers dabei vollständig verloren geht. Um den Einfluß des Kornwachstums zu verringern, muß die Sintertemperatur herabgesetzt werden. Es hat sich jedoch bei Experimenten mit reduzierter Sintertemperatur (1600°C) herausgestellt [Vaße94c], daß in diesem Fall aufgrund sehr niedriger Grümdichten (Dichte des kaltgepreßten Pulvers) von 30 bis 40 % TD kaum eine Verdichtung erfolgt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher die ultrafeinen Pulver durch heißsostatisches Pressen (HIP) gekapselter Grünkörper

verdichtet. Bei diesem Verfahren wird die Verdichtung durch einen hohen äußeren Druck (350 MPa) auf die Grünkörper unterstützt. Die zur Sintertemperatur korrespondierende HIP-Temperatur kann dann deutlich niedriger gewählt werden, was sich hemmend auf das Kornwachstum auswirkt.

7.1 Überblick

Während der letzten zehn Jahre wurden eine Reihe von Arbeiten auf dem Gebiet der nanostrukturierten Keramiken durchgeführt [Chen90a, Vaße92a, Vaße92c, Mayo93, Vaße93a, Vaße93c, Vaße94b]. Diese Materialien zeigen so interessante Eigenschaften wie extreme Härte und Superplastizität. Auch plastische Deformierbarkeit bei tiefen Temperaturen wurde vorausgesagt, wobei Experimente z.B. mit TiO_2 kontroverse Resultate liefern [Hahn91, Karc87]. Über eine Erhöhung der Duktilität für SiC-Materialien mit abnehmender Korngröße wird bis heute nicht berichtet. Es wird vielmehr eine Abnahme der Bruchzähigkeit für Proben mit Korngrößen im Bereich von einigen hundert Nanometer beobachtet [Koda88, Waka90, Vaße93d]. Materialproben mit noch kleineren Korngrößen wurden bis heute nicht hergestellt. Aber auch wenn es möglich sein wird, nanokristalline Proben mit Korngrößen von 10 nm herzustellen und diese bei Raumtemperatur eine erhöhte Duktilität zeigen, so werden ihre Hochtemperatureigenschaften aufgrund extrem hoher Kriechraten für technische Anwendungen nur unzureichend sein.

In der vorliegenden Arbeit wird ein anderer Weg verfolgt, um die mechanischen Eigenschaften von Keramiken durch den Einsatz ultrafeiner Pulver zu verbessern. Ultrafeine Pulver werden hier mit grobkörnigem α -SiC gemischt, um eine bimodale Korngrößenverteilung zu erhalten. Die ausgedehnten α -SiC-Körner führen zu einem Verhaken der Rißflanken, was sich in einer Erhöhung der Bruchzähigkeit äußert. Dieser sogenannte Brückenmechanismus wurde schon früher in konventionellen SiC-Keramiken gefunden [Padt94]. Er wirkt besonders effizient, wenn das Korngrößenverhältnis und das Aspektverhältnis der grobkörnigen Phase hohe Werte annimmt. Aber im Gegensatz zu den dort verwendeten Herstellungsverfahren wird hier auf Flüssigphasensintern verzichtet, so daß die erzeugte SiC-Matrix eine mittlere Korngröße im Submikrometerbereich aufweist. Dies sollte einen positiven Einfluß auf die Festigkeit speziell bei hohen Temperaturen haben. In einem anderen Stoffsystem wurden in [Kais94b] vergleichbare Experimente mit Mischungen aus lasersynthetisiertem SiC- und grobkörnigem Si_3N_4 -Pulver durchgeführt. Als Ausgangspulver für SiC/SiC-Verbundwerkstoffe wurden Mischungen aus den ultrafeinen Pulvern SiC P1 und SiC/B P2 (Partikeldurchmesser unter 20 nm) und grobkörnigem α -SiC mit einer mittleren Partikelgröße von 10 μm verwendet. Die Herstellung nanostrukturierter SiC-Keramiken ohne Grobanteil aus den Pulvern SiC P1 und SiC/B P2 (die Charakterisierung der Pulver erfolgte bereits in Kapitel 5) wurde ebenfalls verfolgt. Da sich die Verarbeitung der ultrafeinen Pulver stark von derjenigen konventioneller Pulver unterscheidet, wird in diesem Kapitel näher auf die einzelnen Arbeitsschritte zur Probenherstellung eingegangen. Abb. 7.1 zeigt dazu eine Übersicht. Bei den erzeugten Keramiken wird der Einfluß des Grobanteils

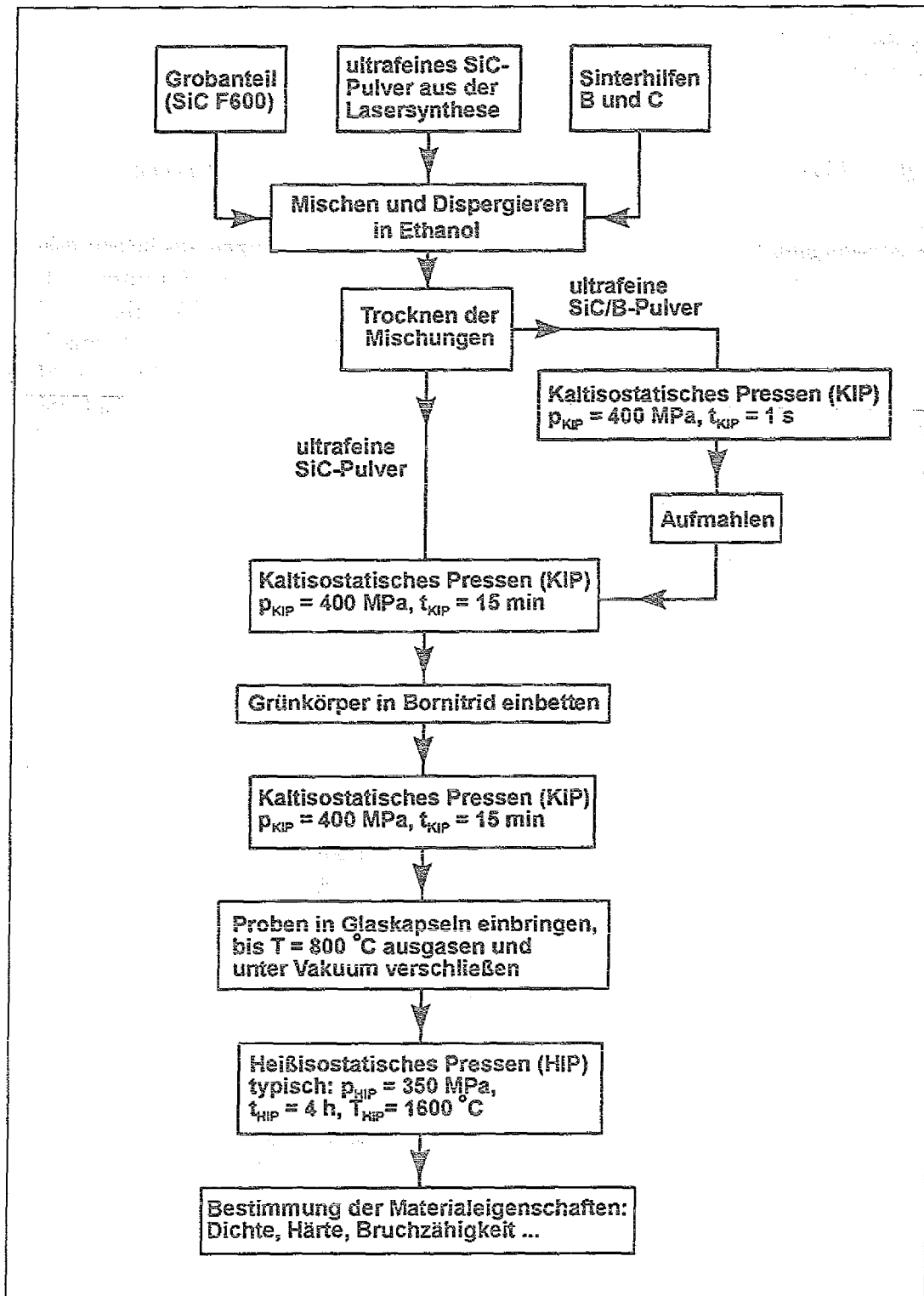


Abb. 7.1: Herstellung von SiC-Keramiken aus ultrafeinen Pulvern.

und der HIP-Temperatur auf die Materialeigenschaften wie Dichte, Mikrostruktur, Bruchzähigkeit, Härte und Biegefestigkeit untersucht.

7.2 Beschreibung der Pulververarbeitung

Als Ausgangspulver für die Probenherstellung werden Mischungen aus lasersynthetisiertem sphärischem β -SiC-Pulver (SiC P1) und β -SiC-Pulver mit Boranteil (SiC/B P2) bei einer mittleren Partikelgröße von 15 und 13 nm und grobkörnigem α -SiC (mittlere Partikelgröße 10 μm) mit einem Aspektverhältnis von 2 bis 3 (Firma Norton, blocky shaped, F600) verwendet. Je 2.5 Gew.% Bor (H.C. Starck) und Kohlenstoff (KS6, Lonza) werden den Mischungen mit SiC P1 und nur 2.5 Gew.% Kohlenstoff den Mischungen mit SiC/B P2 als Sinterhilfe zugegeben. Die unterschiedlichen Mischungen sind in Tab. 7.1 aufgelistet. Um die Kontamination der Pulver mit Luftbestandteilen — hauptsächlich Sauerstoff und Feuchtigkeit — so niedrig wie möglich zu halten, erfolgt die Weiterverarbeitung in einer Handschuh-Box mit Vakuumschleuse und Inertgaspülung (Argon der Reinheit 99.999 %).

Pulver-Mischung	SiC P1	SiC/B P2	B	C	SiC F600
A	95	—	2.5	2.5	—
B	85	—	2.5	2.5	10
C	75	—	2.5	2.5	20
D	45	—	2.5	2.5	50
E	15	—	2.5	2.5	80
F	—	—	2.5	2.5	95
L	—	100	—	—	—
M	—	97.5	—	2.5	—
N	—	92.5	—	2.5	5
O	—	87.5	—	2.5	10
Q	—	48.5	—	2.5	50
R	—	18.5	—	2.5	80
S	—	—	—	2.5	97.5

Tab. 7.1: Pulvermischungen zur Herstellung von SiC-Keramiken (Angaben in Gewichtsprozent).

7.2.1 Ansetzen der Pulvermischungen

Wegen der geringen Schüttdichte der ultrafeinen Pulver von nur 0.02 gcm^{-3} lassen sich aus den unbehandelten Pulvern durch kaltisostatisches Pressen (KIP) bei einem Preßdruck p_{KIP} von 400 MPa und einer Haltezeit t_{KIP} von 15 Minuten keine stabilen Grünkörper herstellen. Um dies zu erreichen, werden die Pulver in Ethanol dispergiert. Bei diesem Vorgang wird den Pulvern solange Ethanol (Reinheit $> 99.8 \%$) zugegeben, bis eine dünnflüssige Suspension entsteht. Gleichzeitig wird dieser Schritt dazu genutzt, um neben den Sinteradditiven Bor und Kohlenstoff auch das grobkörnige α -SiC zuzusetzen. Der Kohlenstoff hat dabei die Aufgabe, Siliziumdioxid auf der Partikeloberfläche zu SiC zu reduzieren, wogegen das Bor auf das Korngrenzgefüge wirkt und so den Verdichtungsprozeß beschleunigt. Die Mischungen werden anschließend nach Zugabe von SiC-Mahlkugeln (Durchmesser 5 mm) über 24 Stunden im Taumelmischer homogenisiert. Bei diesem Arbeitsschritt zeigt sich zwischen dem SiC- und SiC/B-Pulver ein deutlicher Unterschied im Dispergierverhalten. Von dem SiC-Pulver können leicht 50 g pro Liter Ethanol dispergiert werden, wogegen dieser Wert beim SiC/B-Pulver um 40 % niedriger liegt, was auf unterschiedliche Kräfte und Bindungen auf den Partikeloberflächen hindeutet. Nach dem Homogenisieren werden die Mischungen unter Wärmezufuhr bei Unterdruck getrocknet und anschließend die SiC-Mahlkugeln abgesiebt. Dieser erste Arbeitsschritt erhöht die Schüttdichten gegenüber den losen Pulvern für das ultrafeine SiC um den Faktor 10 und für das ultrafeine SiC/B um den Faktor 6.

7.2.2 Grünkörperherstellung durch kaltisostatisches Pressen (KIP)

Nach dem Agglomerieren lassen sich aus den Mischungen A, B, C, D und Q durch KIPen (400 MPa, 15 min) stabile, zylinderförmige Grünkörper mit Gründichten zwischen 1.00 und 1.60 gcm^{-3} herstellen. Anders sieht die Situation bei den Mischungen L, M, N und O, mit einem hohen SiC/B-Anteil, aus. Da diese Mischungen nach dem Agglomerieren eine um 40 % niedrigere Schüttdichte als die vergleichbaren Mischungen mit ultrafeinem SiC-Pulver aufweisen, ist bei ihnen ein zusätzlicher Verdichtungsschritt durch KIPen (400 MPa, 1 s) mit anschließendem Aufmahlen erforderlich, um die Schüttdichten anzugleichen (ca. 0.3 gcm^{-3}). Die Herstellung (400 MPa, 15 min) von stabilen Grünkörpern mit Gründichten zwischen 0.98 und 1.18 gcm^{-3} ist danach ohne Schwierigkeiten möglich. Aus den Mischungen E, F, R und S mit einem hohen SiC-Grobanteil lassen sich durch KIPen (400 MPa, 15 min) ebenfalls nur sehr schwer größere Grünkörper herstellen, da es zwischen den groben Pulverpartikeln beim Pressvorgang zu keiner ausreichenden Haftung im Gefüge kommt. Dies gelingt erst nach dem Aufmahlen der kleinen Stücke aus dem ersten KIP-Vorgang im Achatmörser und erneutem KIPen (400 MPa, 15 min). Die Dichte der zylinderförmigen Grünkörper hängt stark vom SiC-Grobanteil ab. Sie liegt zwischen 0.98 gcm^{-3} für ultrafeines Pulver (Mischung M) und 1.90 gcm^{-3} für grobes Pulver (Mischung S). Die wichtigsten Daten für die Grünkörperherstellung sind in den Übersichtstabellen 7.2 und 7.3 zusammengefaßt. Für die Herstellung der

Grünkörper werden die Pulvermischungen unter kräftigem Nachdrücken mit einem Stempel in flexible PVC-Schläuche variabler Größe — mit typischen Durchmessern zwischen 8 und 16 mm und Längen von 40 bis 90 mm — gefüllt. Diese werden anschließend mit einem Stopfen verschlossen und in der KIP-Anlage gepreßt. Die Gründichten der Proben werden geometrisch bestimmt.

An einigen ausgesuchten Grünkörpern wurden Quecksilber-Porosimetriemessungen durchgeführt. Sie liefern Aussagen über Größen wie das Gesamtporenvolumen und die Porengrößenverteilung in den Proben, die entscheidenden Einfluß auf das weitere Verdichtungsverhalten haben. Für die Messungen werden die Proben unter Vakuum vollständig in ein Gefäß mit Quecksilber eingebracht. An dem Gefäß befindet sich eine Kapillare, an der der Füllstand abgelesen werden kann. Wird jetzt der Druck auf das Quecksilber langsam erhöht, so dringt dieses in Abhängigkeit von der Porengröße in die poröse Probe ein und der Füllstand sinkt. Die Änderung des Füllstands wird bis zu einem Druck von 200 MPa aufgenommen. Bei dieser Methode wird ausgenutzt, daß der zum Füllen einer Pore erforderliche Druck proportional zum Verhältnis von Oberflächenspannung — hier die des Quecksilbers — zu Porenradius ist.

In Abb. 7.2 ist für Grünkörper mit unterschiedlich hohem SiC-Grobanteil der relative Anteil des in die Proben eingedrungenen Quecksilbervolumens über dem Porenradius aufgetragen. Die Häufigkeit der Poren in einem Porenradiusintervall ist proportional zur Steigung der aufgetragenen Kurve. Alle Proben wurden unter identischen

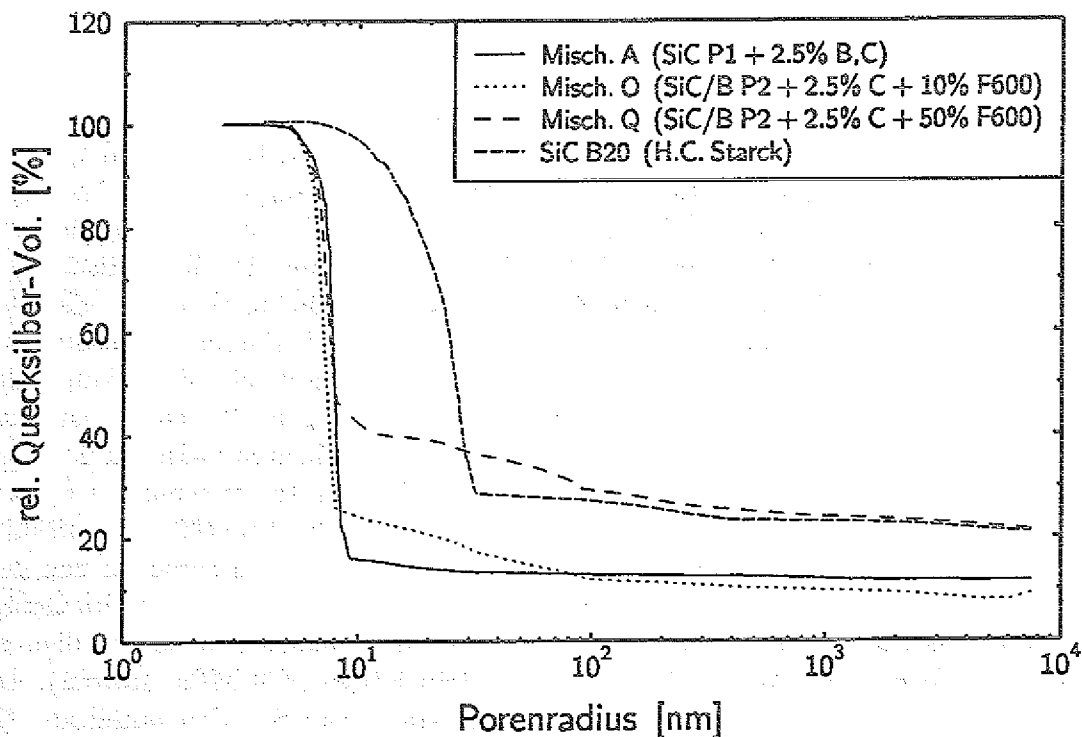


Abb. 7.2: Quecksilber-Porosimetriemessungen an geKIPten Grünkörpern (400 MPa, 15 min) mit unterschiedlich hohem SiC-Grobanteil.

Bedingungen hergestellt und nur einmal geKIPT (400 MPa, 15 min). Als Vergleich dient die Kurve für einen Grünkörper aus dem konventionellem SiC-Pulver B20 (H.C. Starck). Der Verlauf der Kurven für Grünkörper mit ultrafeinem Pulver verdeutlicht, daß die Häufigkeit der Poren sehr stark auf den Radienbereich um 10 nm zentriert ist — ein Bereich also, der mit der Größe der ultrafeinen Pulverpartikel vergleichbar ist. Den Meßkurven ist weiterhin zu entnehmen, daß sich in den Proben auch sehr große Poren mit einem Radius $> 10 \mu\text{m}$ befinden, die bei 10 Gew.% Grobanteil 10 % des Gesamtporenvolumens ausmachen, bzw. sogar 20 % bei einem Grobanteil von 50 Gew.%.

Daß sich Anzahl und Ausdehnung der großen Poren auch durch ein zusätzliches Vorverdichten (KIP, 400 MPa, 1 s) mit anschließendem Aufmahlen und erneutem KIPen (400 MPa, Haltezeit 15 min) kaum beeinflussen lassen, zeigt Abb. 7.3. Für Proben aus Mischung A reduziert sich ihr Anteil am Gesamtporenvolumen nur von 11.5 auf 9.5 %. Im Bereich zwischen 10 nm und $10 \mu\text{m}$ sind in beiden Grünkörpern keine Poren vorhanden. Durch Differenzieren der Kurven aus Abb. 7.3 erhält man die Porenhäufigkeit in Abhängigkeit vom Porenradius. Sie ist für den Grünkörper aus Mischung A (ultrafeines SiC P1) und den aus konventionellem Submikrometerpulver SiC B20 in Abb. 7.4 dargestellt. In dieser Auftragung wird deutlich, daß die Porenverteilung in dem feinkörnigen Grünkörper mit Maximum bei 8 nm extrem eng ist, was sich mit der geringen Streuung der Partikelgröße des Ausgangspulvers SiC P1 begründen läßt (siehe Abb. 5.12 in Kapitel 5). Im Vergleich dazu besitzt der Grünkörper aus SiC B20 eine wesentlich breitere Porenverteilung (man beachte die logarithmische Darstellung) mit Maximum bei 27 nm.

Als wichtiges Ergebnis der Quecksilber-Pososimetriemessungen ist festzuhalten, daß die Porenradien in den Grünkörpern einer extrem bimodalen Verteilung unterliegen, mit einem scharfen Maximum um 10 nm und einem Anteil im Bereich über $10 \mu\text{m}$. Die großen Poren können sich aufgrund von Agglomeraten in den Ausgangspulvern bilden. Wie Abb. 5.12 in Kapitel 5 zeigt, sind die einzelnen Pulverpartikel in kettenförmigen Agglomeraten angeordnet, in denen die interpartikuläre Porengröße im Bereich der Partikelgröße liegt. Die Agglomerate ihrerseits sind so stabil, daß selbst bei einem KIP-Druck von 350 MPa zwischen ihnen Poren mit einem Radius von größer als $10 \mu\text{m}$ zurückbleiben. Diese haben auch in Grünkörpern aus ultrafeinem SiC-Pulver schon einen Anteil von 10 % am Gesamtporenvolumen, der erwartungsgemäß mit zunehmendem Grobanteil ansteigt. Eine spürbare Reduzierung der großen Poren ist auch durch mehrmaliges kaltisostatisches Pressen nicht zu beobachten.

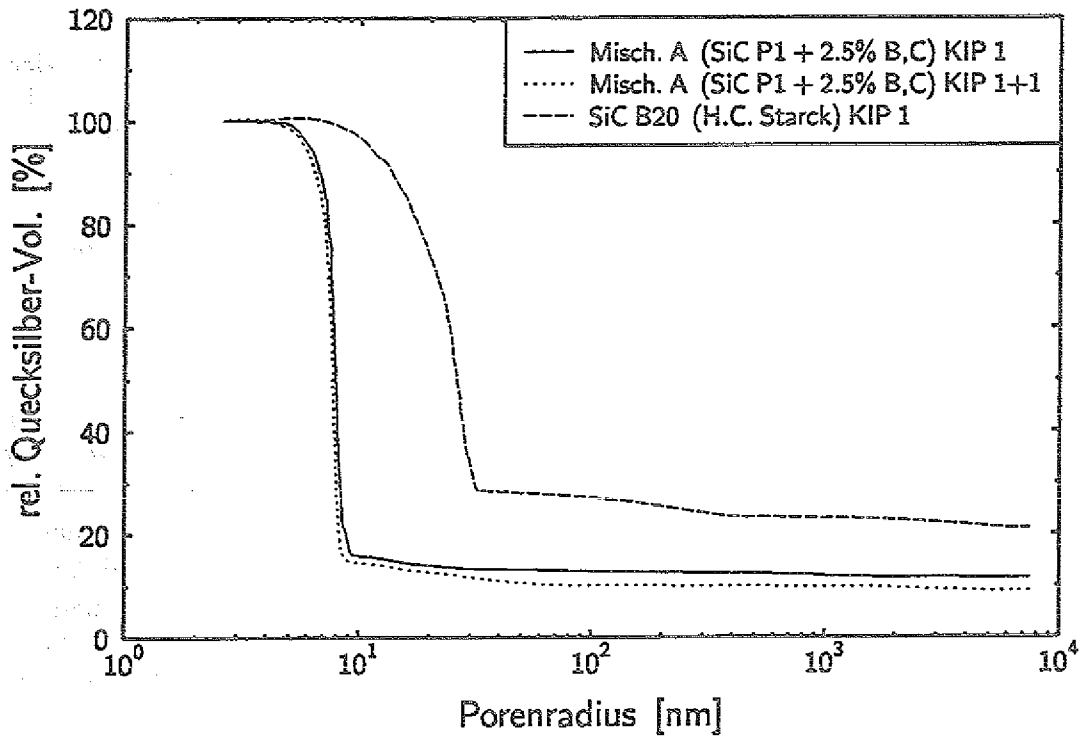


Abb. 7.3: Quecksilber-Pososimetriemessungen an geKIPTen Grünkörpern (400 MPa, 15 min) ohne (KIP 1) und mit (KIP 1+1) Vorverdichten (400 MPa, 1 s) der losen Pulvermischungen.

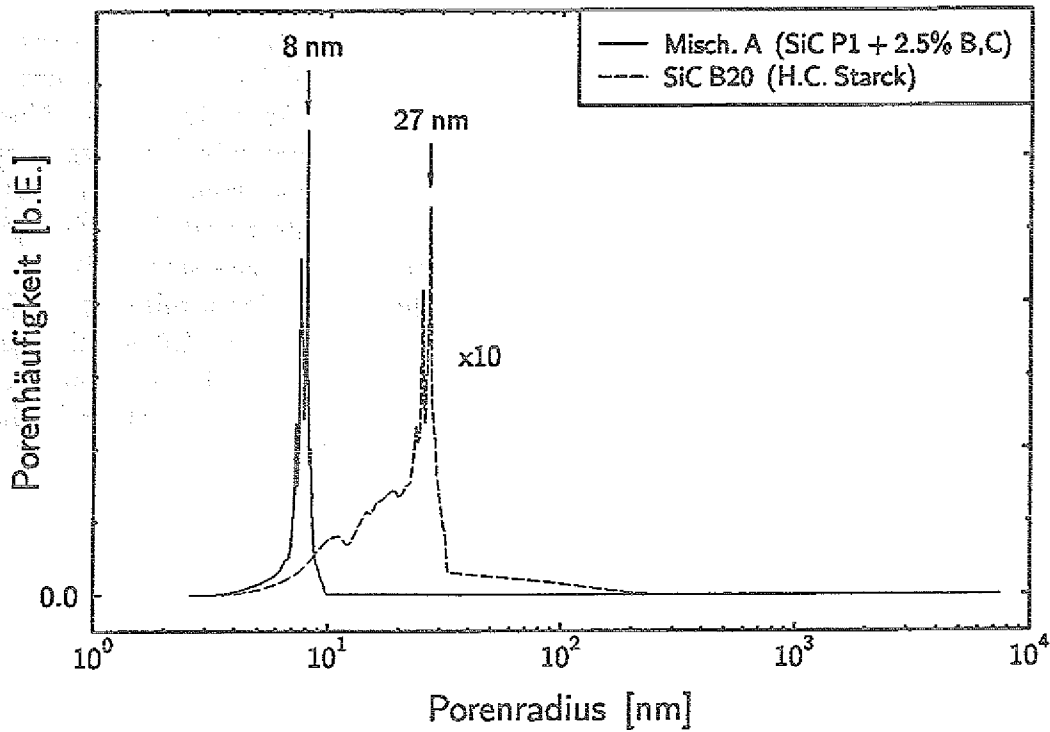


Abb. 7.4: Porenhäufigkeit in geKIPTen Grünkörpern.

7.2.3 Verdichtung durch heißisostatisches Pressen (HIP)

Das heißisostatische Pressen erfolgt in einer Anlage von National Forge bei einem HIP-Druck p_{HIP} von 350 MPa und einer HIP-Temperatur T_{HIP} zwischen 1500 und 1900°C über eine Haltezeit t_{HIP} von 3 bis 4 Stunden. Abb. 7.5 zeigt den schematischen Aufbau einer HIP-Kapsel, wie sie sich für die Experimente als optimal erwiesen hat. Als Kapselmaterial wird je nach HIP-Temperatur Vycor- (ein Borosilikat) bzw. alternativ ein Spezialglas der Firma Schott (Glasnummer 8228) oder Quarzglas verwendet. Anders als beim kaltisostatischen Pressen wird beim heißisostatischen Pressen der HIP-Druck nicht durch eine Flüssigkeit, sondern durch ein Gas (hier Argon der Reinheit 99.999 %) auf die Kapsel übertragen. Eine Verdichtung der porösen Grünkörper erfolgt jedoch nur in dem engen Temperaturbereich, in dem das Kapselmaterial nicht mehr zerbricht und noch nicht so viskos ist, daß es auseinanderläuft. Für den Temperaturbereich $1500^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{HIP}} < 1700^{\circ}\text{C}$ haben sich Kapseln aus Vycor und der Glassorte 8228 (Firma Schott) und für den Bereich $1700^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{HIP}} \leq 1900^{\circ}\text{C}$ Quarzkapseln bewährt.

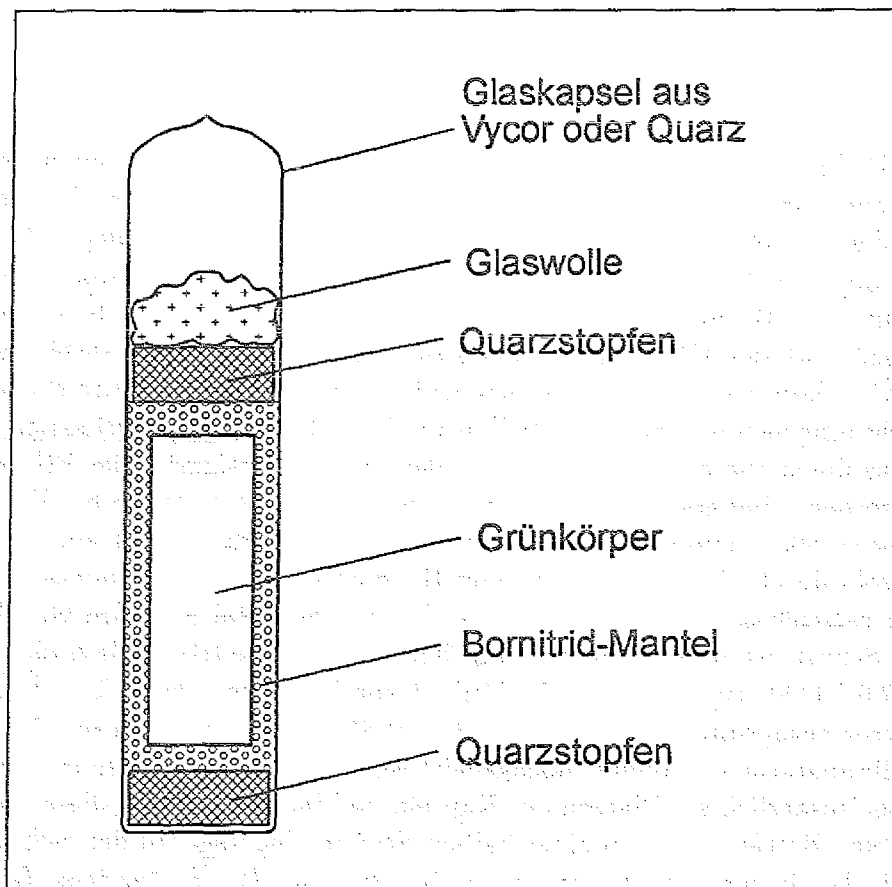


Abb. 7.5: Schematischer Aufbau einer HIP-Kapsel.

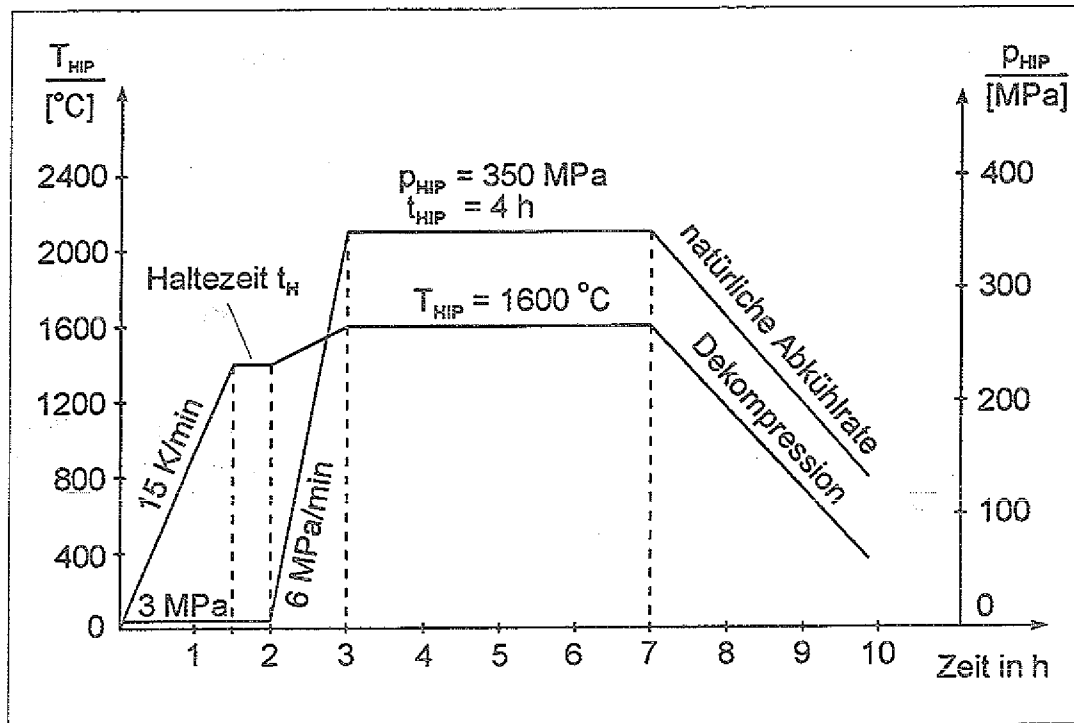


Abb. 7.6: Typischer Temperatur- und Druckverlauf bei einem HIP-Zyklus.

Vor dem Einbringen in die Glaskapseln werden die Grünkörper in einem weiteren KIP-Vorgang (400 MPa, 15 min) vollständig mit Bornitrid ummantelt. Der Mantel sorgt dafür, daß der Grünkörper bei der extremen Schrumpfung während der HIP-Vorgangs von bis zu 33 % in der Kapsel gleiten kann und diese nicht durch Kontakt mit der Wand beschädigt, und er verhindert gleichzeitig Reaktionen des Grünkörpers mit der Glaswand. Zwei zusätzliche Quarzstopfen stabilisieren die Lage des Grünkörpers und gewährleisten, daß die Probe von einer hinreichend dicken Glasschicht umgeben ist. Bevor die HIP-Kapseln evakuiert und verschlossen werden, müssen aus ihnen alle flüchtigen Verbindungen, wie Feuchtigkeit oder Ethanolreste, entfernt werden. Dies geschieht in einem Ausheizofen unter Vakuum bei Temperaturen von bis zu 800°C und einem Enddruck von 0.1 Pa. Dadurch wird ein Platzen der HIP-Kapseln durch Gasentwicklung beim Hochfahren der HIP-Temperatur verhindert. Die verschlossenen HIP-Kapseln werden anschließend in einem Graphittiegel und einer Schüttung aus grobem SiC eingebettet und in die HIP-Anlage eingebracht. In Abb. 7.6 ist der typische zeitliche Verlauf von HIP-Temperatur und HIP-Druck für in Vycor gekapselte Proben dargestellt. Während die Kapseln mit 15 Kmin^{-1} auf eine Temperatur von 1400°C hochgeheizt werden, lastet auf ihnen ein Druck von 3 MPa, der zusätzlich ein Platzen der Kapseln verhindern soll. Bei dieser Temperatur wird eine Haltezeit t_H von einer halben Stunde eingefügt, in der sich über den Proben ein homogenes Temperaturfeld aufbauen kann. Die Haltezeit entfällt, wenn als Kapselmaterial Quarz verwendet wird, da dieses bei Temperaturen um 1700°C rekristallisiert. Erst jetzt wird mit 6 MPamin^{-1} der Enddruck von 350 MPa aufgebaut und über die Dauer der HIP-Zeit t_{HIP} konstant gehalten. Nach Abkühlung

und Dekompression des Druckbehälters können die Proben entnommen werden. Die Reste des Kapselmaterials und die Bornitridschicht werden durch Sandstrahlen mit Korund (Al_2O_3) von den Keramikproben entfernt.

7.3 Charakterisierungsmethoden der geHIPTen Proben

7.3.1 Dichte

Zur Bestimmung der Dichten der Probenkörper wird die Auftriebsmethode nach Archimedes verwendet, wobei Ethanol als Flüssigkeit verwendet wird. Die Proben weisen bis auf zwei Ausnahmen, bei denen die Dichte kleiner als 2.8 gcm^{-3} ist, eine geschlossene Porosität auf, was sich dadurch äußert, daß die in die Meßflüssigkeit getauchten Keramikproben nicht ausgasen und ihre Auftriebskraft konstant bleibt.

7.3.2 Mikrostruktur

Aussagen über die Korngröße und die Phasenzusammensetzung der Proben in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur liefert die Röntgenpulverdiffraktometrie. Auf dieses Verfahren wurde bereits bei der Pulvercharakterisierung in Kapitel 5 eingegangen. Für die Messungen werden Probenstücke in einem Achatmörser pulverisiert. Die Gefügestruktur wird an Bruchflächen mit Hilfe eines Raster-Elektronen-Mikroskops (Modell JOEL JSM T300) untersucht. Die Korngröße des Grobanteils wird anhand von polierten Bruchflächen abgeschätzt, wobei zwischen der wahren und der gemessenen mittleren Korngröße der Faktor 1.5 berücksichtigt wird.

7.3.3 Härte und Bruchzähigkeit

Die mechanischen Eigenschaften der Keramiken wie Härte und Bruchzähigkeit werden bei Raumtemperatur bestimmt. Letztere ist eine Maß für die Ausbreitungsfähigkeit von Rissen in der Keramik unter Belastung. Beide Größen lassen sich aus Mikrohärteeindrücken mit genormten Pyramidenspitzen aus Diamant bestimmen [Evan79]. Voraussetzung dafür ist eine glatte und porenfreie Probenoberfläche, was hier durch stufenweises Schleifen mit $100 \mu\text{m}$ -, $70 \mu\text{m}$ -, $40 \mu\text{m}$ -, $10 \mu\text{m}$ - und $1 \mu\text{m}$ -Polierscheiben und abschließendes Feinstpolieren mit einer Submikron-Diamantsuspension erreicht wird. Die Bestimmung der Härte erfolgt mit einem Vickers-Härte-tester, wobei eine Last von 10 kg und eine Haltezeit von 15 s verwendet werden.

In jede Probe werden fünf Eindrücke eingebracht und unter einem Lichtmikroskop bei 500-facher Vergrößerung ausgewertet. Von den Ecken eines Eindrucks, mit der Diagonalen $2r_i$, gehen Risse der Länge $(\hat{c} - r_i)$ aus. Bei der verwendeten Diamantspitze, mit einem Öffnungswinkel von 136° , ergibt sich bei einer Last von 10 kg aus

r_i die Vickershärte H_{V10} zu

$$H = H_{V10} = \frac{F}{A_{\text{Proj.}}} = \frac{4.55 \cdot 10^{-2}}{r_i^2 [\text{mm}^2]} [\text{GPa}] \quad , \quad (7.1)$$

wobei $A_{\text{Proj.}}$ die Projektionsfläche des Eindrucks ist. Der Härtewert aus Gl. (7.1) geht seinerseits wiederum neben r_i , \hat{c} und dem E -Modul für das Material in die Berechnung der Bruchzähigkeit ein. Für die Auswertung wird eine semi-empirische Formel nach [Evan79] verwendet, die auch für heißisostatisch gepreßtes SiC gültig ist. Es gilt:

$$\log \left[\left(\frac{K_{1C}}{H_{V10} \sqrt{r_i}} \right) \cdot \left(\frac{H_{V10}}{E} \right)^{2/5} \right] = -1.59 - 0.34 \log x - 2.02 \log^2 x + 11.23 \log^3 x + \\ - 24.97 \log^4 x + 16.32 \log^5 x \quad , \quad (7.2)$$

mit $x := \hat{c}/r_i$ und $E = 420$ GPa für heißgepreßtes SiC nach [Evan79].

7.3.4 Biegefestigkeit

Für erste Biegeversuche wurden aus den zylindrischen Proben Stäbchen mit den Maßen $a \times b \times c = 4 \times 3 \times 45$ mm³ gefertigt. Um durch Bearbeitungsfehler entstehende zusätzliche Kerbwirkungen zu vermeiden, werden die Stäbchen poliert und an der Bruchseite angephast. Die Biegefestigkeit σ_B gibt an, bei welcher Belastung das entsprechende Werkstück bricht. Sie steht mit der Bruchzähigkeit K_{1C} und der kritischen Oberflächendefektgröße $d_{\text{krit.}}$ im Probenkörper in folgender Beziehung:

$$\sigma_B = \frac{K_{1C}}{1.3 \sqrt{d_{\text{krit.}}}} \quad , \quad (7.3)$$

wobei der Wert 1.3 ein Geometriefaktor ist, der näherungsweise für Oberflächenrisse in endlichen Proben gilt und die hier verwendete Probengeometrie berücksichtigt. Die Biegefestigkeit wird hier mit der Vier-Punkt- Meßmethode bei Raumtemperatur bestimmt. Der untere Auflagerabstand beträgt 40 mm, der obere 20 mm. Die Auflagerrollen haben einen Durchmesser von 1.5 mm. Die Prüfgeschwindigkeit beträgt 35 Ns⁻¹. Bei der oben beschriebenen Geometrie ergibt sich die Bruchfestigkeit σ_B aus der gemessenen Bruchlast F_B gemäß der Formel:

$$\sigma_B = \frac{3 F_B l}{a b^2} \quad , \quad (7.4)$$

wobei l der Hebelarm ist.

7.4 Ergebnisse für nanostrukturierte SiC-Keramiken

7.4.1 HIP-Dichten und chemische Zusammensetzung

In Abb. 7.7 sind die erreichten HIP-Dichten bei HIP-Temperaturen zwischen 1500 und 1800°C für Proben aus ultrafeinem SiC/B-Pulver ohne (Mischung L) und mit (Mischung M) 2.5 Gew.% Kohlenstoff als Sinterhilfe aufgetragen. Zum Vergleich sind Dichten für konventionelles SiC B20 mit 1 Gew.% Bor und Kohlenstoff dargestellt. Bei einer HIP-Temperatur von 1500°C liegt die HIP-Dichte von Mischung L bereits bei $(2.97 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$. Wird die HIP-Temperatur um 100°C angehoben, so steigt die HIP-Dichte auf $(3.09 \pm 0.02) \text{ gcm}^{-3}$. Eine weitere Erhöhung der HIP-Temperatur führt zu keinem wesentlichen Anstieg der HIP-Dichte mehr, sie liegt für 1800°C bei $(3.10 \pm 0.02) \text{ gcm}^{-3}$. Dem gemessenen Dichteverlauf zufolge sind die Proben bereits bei einer HIP-Temperatur von 1600°C nahezu dicht. Die Reduzierung der theoretischen Dichte auf ca. 3.10 gcm^{-3} wird durch den hohen Sauerstoffanteil verursacht, den die Proben bereits als Grünkörper aufgenommen haben. Wie die chemische Analyse zeigt, ist der kritische Arbeitsschritt nicht das Dispergieren der losen Pulver in Ethanol, bei dem der Sauerstoffgehalt konstant bleibt, sondern das Ausgasen der Grünkörper bei Temperaturen von bis zu 800°C. Für Mischung L erhöht sich der Sauerstoffgehalt dabei auf 5 Gew.%.

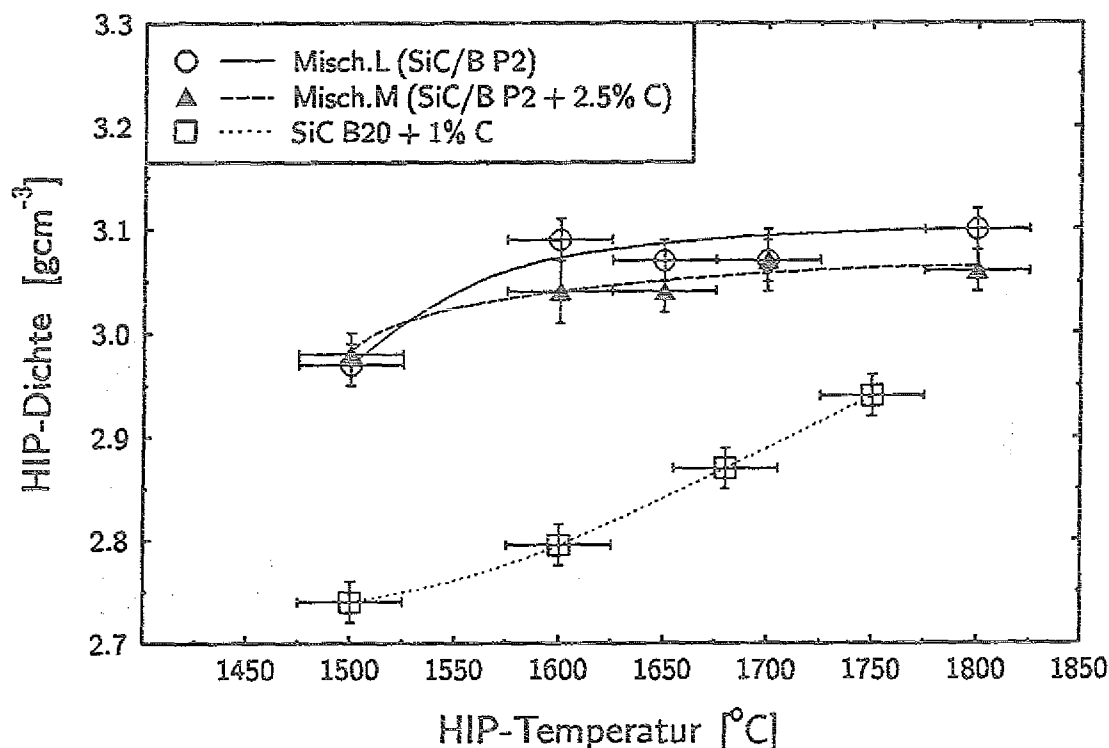


Abb. 7.7: HIP-Dichten nanostrukturierter SiC-Keramiken in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur.

Die Zugabe von 2.5 Gew.% Kohlenstoff (Mischung M) hat qualitativ keinen Einfluß auf das Verdichtungsverhalten. Der Kohlenstoff reduziert jedoch die theoretische Dichte, was mit einer niedrigeren Enddichte von $(3.07 \pm 0.02) \text{ gcm}^{-3}$ auch gemessen wird. Im Vergleich zu den ultrafeinen Pulvern verdichtet das grobkörnigere SiC B20 wesentlich schlechter. Die HIP-Dichte steigt von 2.75 gcm^{-3} bei 1500°C auf 2.94 gcm^{-3} bei 1750°C an. Infolge der erhöhten Sinteraktivität der ultrafeinen Pulver werden schon bei 200 bis 250°C niedrigeren HIP-Temperaturen vollständig dichte Proben erreicht.

7.4.2 Gefügestruktur

In Abb. 7.8 sind die Diffraktogramme zweier Proben aus ultrafeinem SiC- (Mischung A) und SiC/B-Pulver (Mischung M) dargestellt. Dabei betrug die HIP-Temperatur 1600°C , der HIP-Druck 350 MPa und die Haltezeit 4 h. Die Zuordnung der einzelnen Phasen erfolgte anhand der angegebenen JCPDS-Karten. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Mischungen besteht darin, daß das Bor zum SiC-Pulver als Pulver zugemischt und beim SiC/B-Pulver bereits während der Lasersynthese in Form von Diboran zugegeben wird. Dennoch sehen beide Diffraktogramme sehr ähnlich aus. Sie zeigen, daß im Vergleich zu den Ausgangspulvern (siehe Abb. 5.17 in Abschnitt 5.3) der Kristallisationsgrad der Proben während des HIP-Vorgangs stark zunimmt. Neben den Peaks für β -SiC treten auch Peaks für α -SiC (Hochtem-

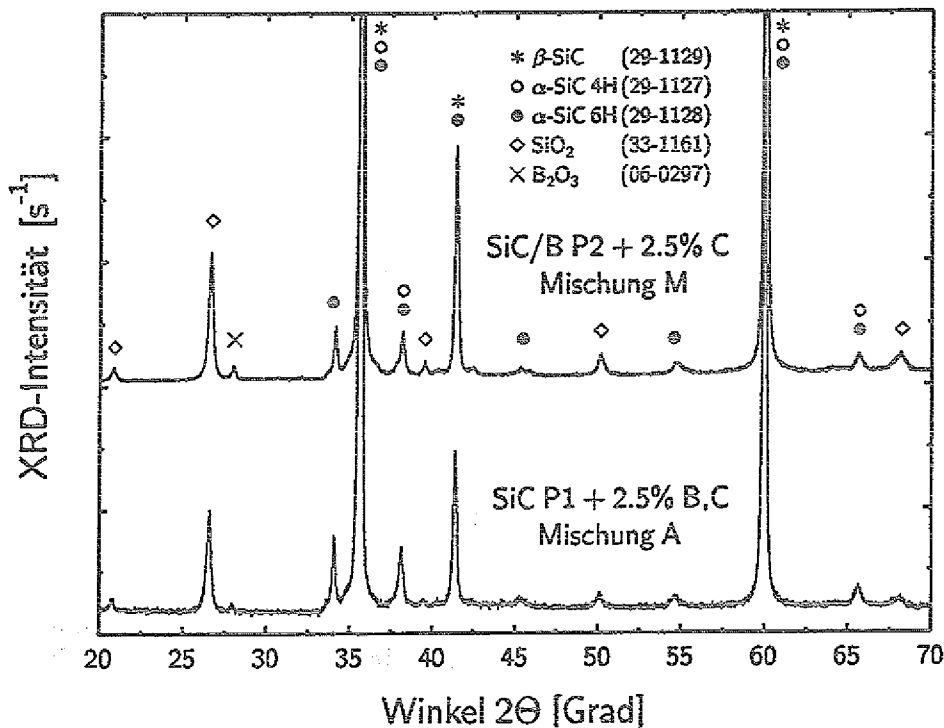


Abb. 7.8: Diffraktogramme von geHIPten SiC-Proben aus ultrafeinem SiC- (Mischung A) und SiC/B-Pulver (Mischung M).

peraturphase) auf. Dieses bildet sich bei entsprechenden Temperaturen durch Phasenumwandlung aus dem kubischen β -SiC (Niedertemperaturphase) und amorphen Anteilen. Mit der Bezeichnung α -SiC werden die vielzähligen hexagonalen und rhomboedrischen Polytypen von Siliziumkarbid zusammengefaßt, die sich lediglich in der Stapelfolge beim Kristallaufbau unterscheiden. Die am häufigsten beobachteten Polytypen des α -SiC sind 4H, 6H und 15R, wobei die Zahl die Anzahl der Si-C-Doppellagen pro Elementarzelle und der Buchstabe die Modifikation (H für hexagonal und R für rhomboedrisch) angibt [Choy91, Krie90]. In dieser Notation wird das β -SiC mit 3C bezeichnet. Wegen der z.T. geringfügigen Unterschiede im Kristallaufbau kommt es beim SiC vor, daß im Diffraktogramm Intensitätspeaks verschiedener Polytypen so eng beieinander liegen, daß sie nicht mehr getrennt aufgelöst werden können. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 7.8 durch übereinandergestellte Symbole angedeutet. Bei beiden Proben sind die unterschiedlichen Phasen ähnlich stark ausgeprägt. Das spricht dafür, daß das Bor in Mischung M an den Korngrenzen eingebaut ist (wie bei Mischung A) oder es beim HIPen schnell dorthin diffundieren kann. Die Auswertung des (200)-Peaks von β -SiC bei $2\Theta = 41.4^\circ$ ergibt für die Kristallitgröße d_{Diff} mit 65 nm für Mischung A und 70 nm für Mischung M vergleichbare Werte.

Zusätzlich zu den SiC-Peaks treten in beiden Diffraktogrammen Peaks von SiO_2 und B_2O_3 auf, die auf den hohen Sauerstoffgehalt in den Proben bzw. auf Luftkontakt zurückgeführt werden können. Die Bildung von B_2O_3 schon während des HIP-Vorgangs kann dabei ausgeschlossen werden, da es sich bei Temperaturen um 1400°C in seine Elemente zersetzt. Es handelt sich hier also um eine Erscheinung, die auf den Einsatz des ultrafeinen Pulvers zurückzuführen ist. Bei den entsprechenden massiven Keramikstücken ist zu beobachten, daß sich auf ihrer Oberfläche bei Luftkontakt innerhalb weniger Tage ein weißer Belag bildet, der sich leicht abwischen läßt. Das Diffraktogramm des Belags von Probe M (350 MPa, 1600°C , 4h) zeigt, daß es sich dabei ausschließlich um B_2O_3 handelt (siehe Abb. 7.9). Die z.T. starken Signale von B_2O_3 in den Diffraktogrammen der Proben A, B, M und O lassen sich durch eine starke Erhöhung der spezifischen Oberfläche und Luftkontakt erklären, wie es z.B. beim Pulverisieren der Proben zu Analysezwecken der Fall ist. Dem Diffraktogramm ist weiterhin zu entnehmen, daß das B_2O_3 auf der Probenoberfläche stark orientiert in (310)-Richtung wächst, also nadelförmige Kristallite bildet (siehe Abb. 7.10). Intensitätspeaks von anderen Netzebenen fehlen. Eine vergleichbare Beobachtung wurde bereits bei der Charakterisierung der stark borhaltigen Si/C/B- und Si/B-Pulver gemacht (siehe Kapitel 5, Abschnitt 5.2). Die entsprechenden XPS- und XRD-Analysen belegen, daß es auch bei ihnen unter Lufteinwirkung zur Bildung von B_2O_3 kommt.

Wie Abb. 7.11 zeigt, steigt für Mischung L der α -SiC-Anteil mit zunehmender HIP-Temperatur an. Wird dem SiC/B-Ausgangspulver zusätzlich Kohlenstoff als Sinterhilfe zugesetzt (Mischung M), so ist diese Entwicklung ebenfalls zu beobachten (siehe Abb. 7.12), der absolute Anteil fällt jedoch speziell bei niedrigeren HIP-Temperaturen deutlich höher aus. Der Kohlenstoff hat also neben der reduzierenden Wirkung auf SiO_2 auch einen positiven Einfluß auf die Bildung von α -SiC.

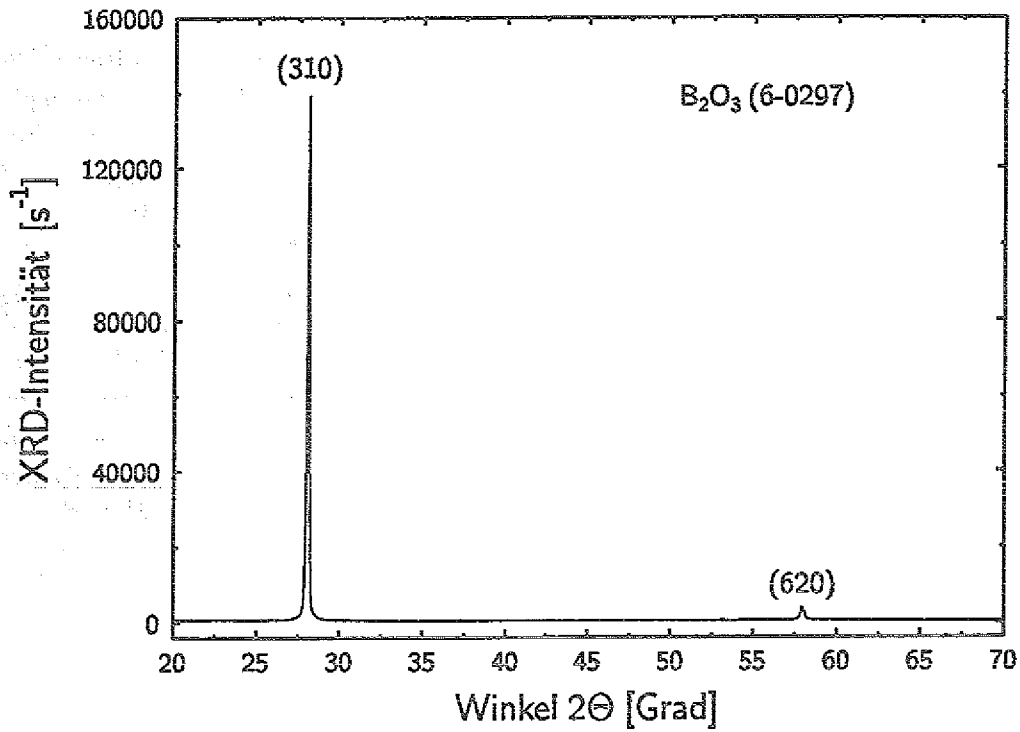


Abb. 7.9: Diffraktogramm des weißen Oberflächenbelags von Probe M nach Luftkontakt.

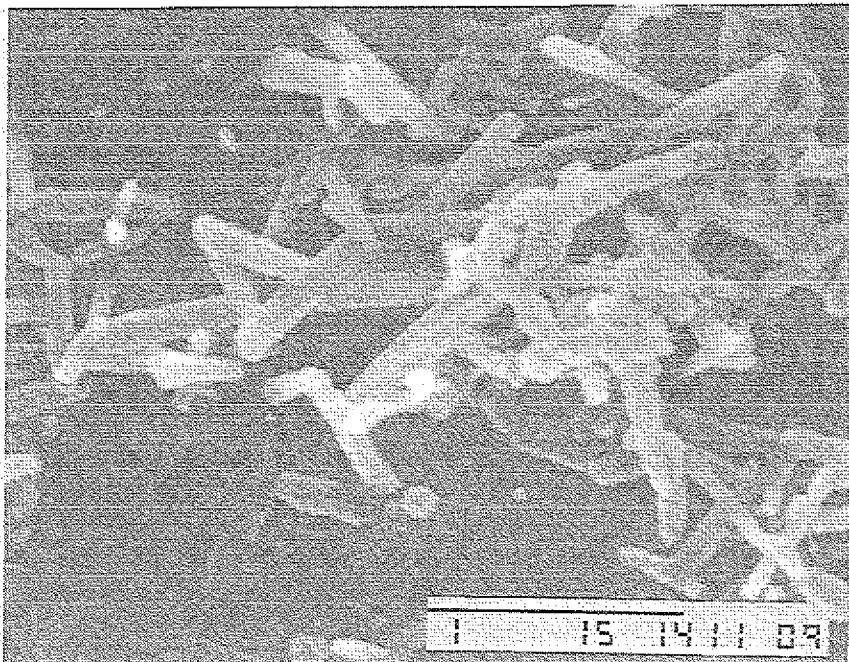


Abb. 7.10: B₂O₃-Kristallite auf der Oberfläche von Probe M (SiC/B P2 + 2.5 Gew.% C, 350 MPa, 1700°C, 4h) nach Luftkontakt.

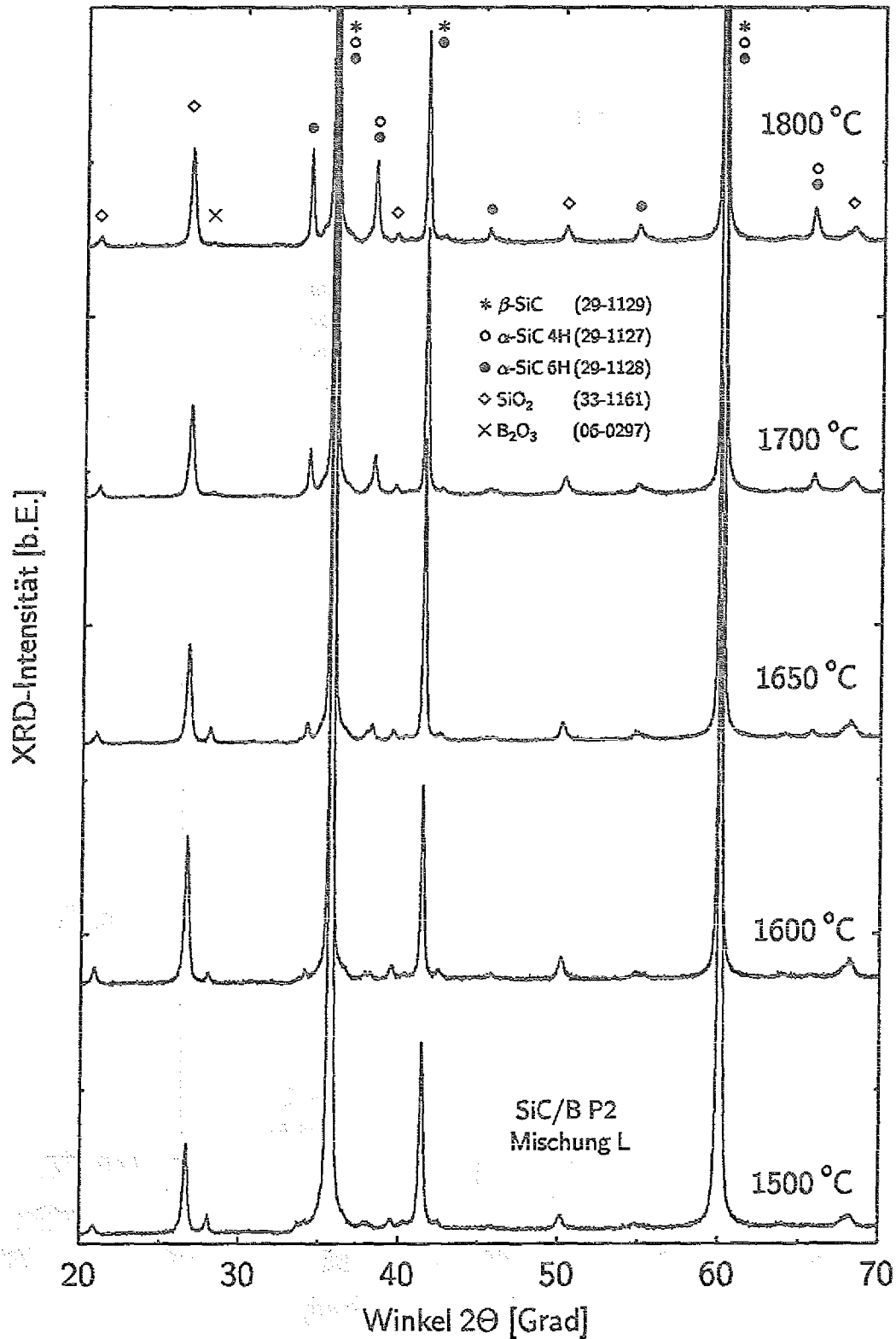


Abb. 7.11: Diffraktogramme von geHIPTen SiC-Keramiken aus ultrafeinem SiC/B-Pulver (Mischung L) in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur. Die Phasenzuordnung erfolgte anhand der angegebenen JCPDS-Karten.

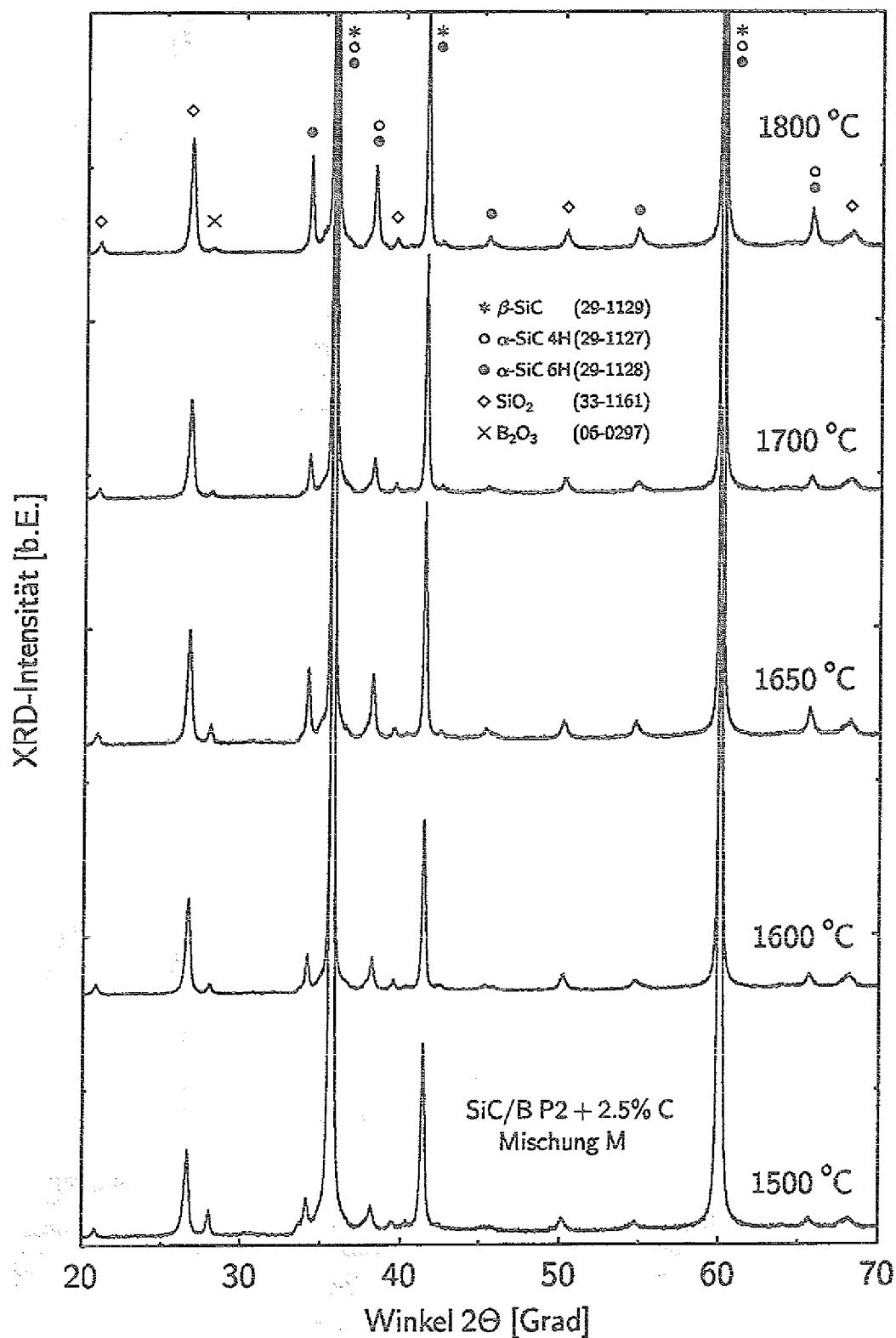


Abb. 7.12: Diffraktogramme von geHIPTen SiC-Keramiken aus ultrafeinem SiC/B-Pulver mit 2.5 Gew.% Kohlenstoff (Mischung M) in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur. Die Phasenzuordnung erfolgte anhand der angegebenen JCPDS-Karten.

In Abb. 7.13 ist für die beiden Mischungen L und M die Kristallitgröße d_{Diff} (ausgewertet wurde der (200)-Peak von β -SiC) in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur zwischen 1500 und 1800°C dargestellt. Sie steigt von 40 nm bei 1500°C auf 80 nm bei 1650°C an. Die Ergebnisse bei 1700°C (80 nm) und 1800°C (90 nm) weichen von dem Kurvenverlauf ab, wie er aufgrund der Werte zwischen 1500 und 1650°C zu erwarten gewesen war. Beide Proben zeichnen sich gegenüber den anderen durch eine kürzere Haltezeit von 3 h (sonst 4 h) aus. Ihre Werte liegen daher auf einer Kurve, die ein anderes Temperaturverhalten als die mit 4 h Haltezeit kennzeichnet. Durch die Wahl von HIP-Temperatur und Haltezeit (und HIP-Druck) läßt sich festlegen, ob während des HIP-Vorgangs Kornwachstum oder Verdichtung überwiegt. Gilissen und Mitarbeiter [Gili93] konnten bei ähnlichen Experimenten mit ultrafeinen SiC-Pulvern zeigen, daß HIP-Dichten von 3.08 gcm^{-3} bei unterschiedlichen Haltezeit/HIP-Temperatur-Paaren (1 h, 1950°C; 3 h, 1600°C und 8 h, 1450°C) zu erreichen sind. Im letzteren Fall weist die Probe eine Kristallitgröße von 40 nm auf. Bei der HIP-Temperatur von 1950°C ist dagegen bei gleicher Dichte die Kristallitgröße bereits so groß ($> 250 \text{ nm}$), daß sie wegen der apparativen Auflösung des Diffraktometers nicht mehr bestimmt werden kann. In Hinblick auf die Herstellung nanostrukturierter SiC-Keramiken (Korngröße $\approx 100 \text{ nm}$, Dichte höher als 3.08 gcm^{-3}) aus ultrafeinen Pulvern ist mit moderaten HIP-Temperaturen und langen Haltezeiten (und hohen HIP-Drücken) zu arbeiten. Bei den hier vorgestellten Experimenten wird dies bei einer Haltezeit von 3 bis 4 Stunden, einer HIP-Temperatur von 1600°C und einem HIP-Druck von 350 MPa erreicht.

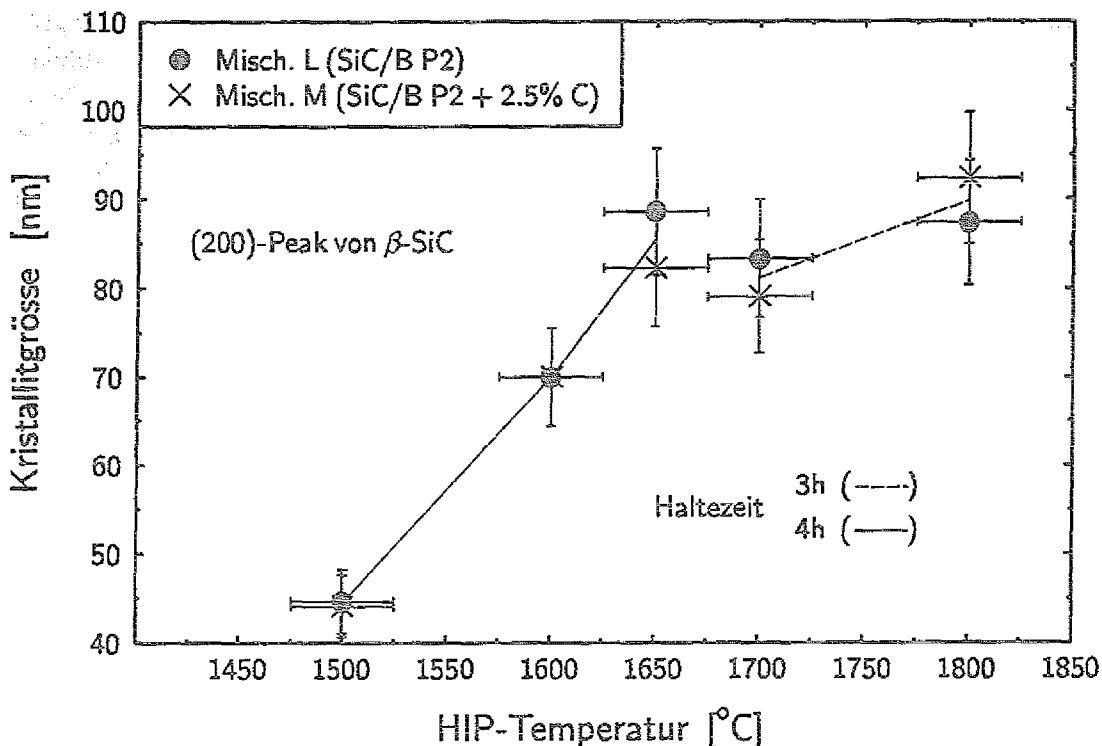


Abb. 7.13: Kristallitgröße d_{Diff} geHIPter, nanostrukturierter SiC-Keramiken in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur.

Die Analyse von Bruchflächen mit Hilfe von REM-Aufnahmen liefert für diese Proben Gefügestrukturen, die im Submikrometerbereich liegen. Während des HIP-Vorgangs wachsen die kleinen Kristallite innerhalb eines Pulverpartikels ($d_{\text{TEM}}/d_{\text{Diff}} = 3-5$) zunächst rasch auf Partikelgröße heran, was durch hohe Diffusionsraten innerhalb des Festkörpers ermöglicht wird, um anschließend die Gefügestruktur zu formen.

7.4.3 Bruchzähigkeit und Härte

In den Abbn. 7.14 und 7.15 sind die Bruchzähigkeitswerte K_{IC} für die SiC-Keramiken aus den Mischungen L und M in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur im Bereich von 1500 bis 1800°C dargestellt. Für Proben aus ultrafeinem SiC/B-Pulver ohne Sinteradditiv liegen die K_{IC} -Werte zwischen (3.9 ± 0.1) und (4.4 ± 0.3) $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Durch Zugabe von 2.5 Gew.% Kohlenstoff erhöht sich die Bruchzähigkeit auf (4.3 ± 0.2) bis (4.8 ± 0.2) $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. In beiden Fällen ist ein leichter Anstieg der Bruchzähigkeit mit der HIP-Temperatur zu beobachten. Die Ursache dafür kann der mit steigender HIP-Temperatur zunehmende Anteil an α -SiC sein. Da die α -SiC-Kristallite stäbchenförmig sind, bewirken sie einen Verhakungsmechanismus im Gefüge. Zur Rißausbreitung wird dadurch zusätzlich Energie benötigt, was sich positiv auf die Bruchzähigkeit auswirkt. Damit läßt sich die höhere Bruchzähigkeit bei Mischung M gegenüber Mischung L erklären. Denn wie die entsprechenden Diffraktogramme zeigen, fördert die Kohlenstoffzugabe die Bildung von α -SiC. Berücksichtigt man, daß mit steigender HIP-Temperatur die Korngröße (Kristallitgröße) anwächst, so liefern die experimentellen Daten eine mit zunehmender Korngröße ansteigende Bruchzähigkeit. Ein derartiges Verhalten wird auch bei feinkörnigen SiC-Keramiken beobachtet [Koda88]. Anders als für die Bruchzähigkeit ist für die Härte $H_{\text{V}10}$ keine Systematik in der Abhängigkeit von der HIP-Temperatur festzustellen. Die entsprechenden Werte für Mischung L liegen zwischen (16.5 ± 0.2) und (22.8 ± 0.6) GPa, die für Mischung M zwischen (15.6 ± 0.2) und (20.2 ± 0.3) GPa. In den Übersichtstabellen 7.2 und 7.3 sind die hier angegebenen Zahlenwerte zusammengefaßt.

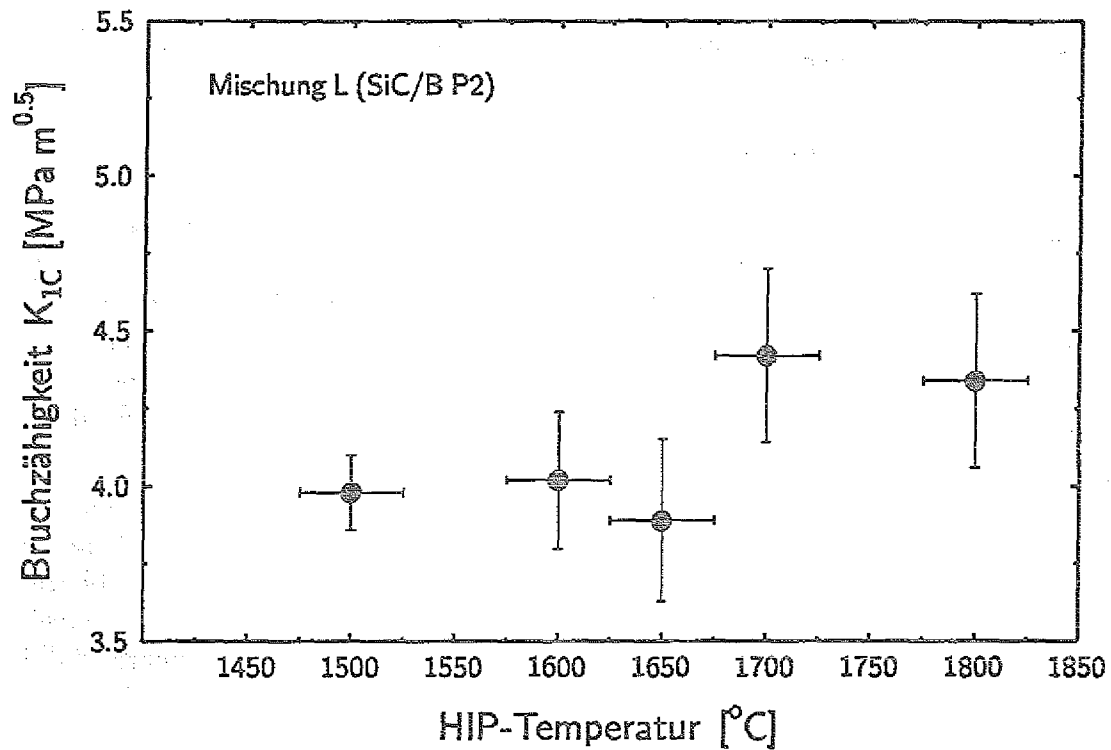


Abb. 7.14: Bruchzähigkeit K_{1C} von geHIPTen, nanostrukturierten SiC/B-Keramiken in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur.

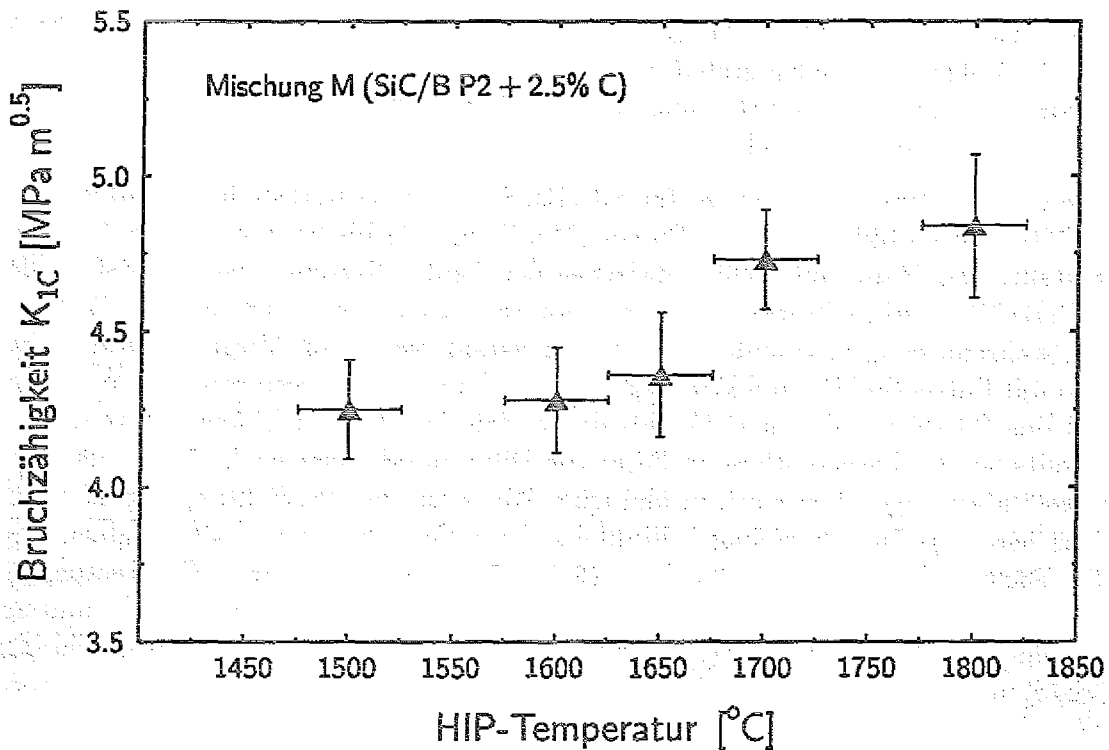


Abb. 7.15: Bruchzähigkeit K_{1C} von geHIPTen, nanostrukturierten SiC/B-Keramiken mit 2.5 Gew.% Kohlenstoff als Sinterhilfe in Abhängigkeit von der HIP-Temperatur.

7.5 Ergebnisse für SiC/SiC-Verbundwerkstoffe

7.5.1 HIP-Dichten

In der Abb. 7.16 sind die Dichten der geHIPTen Pulvermischungen A bis F aus ultrafeinem SiC-Pulver in Abhängigkeit vom SiC-Grobanteil (Norton F600) für unterschiedliche HIP-Temperaturen aufgetragen. Um vollständige Verdichtung zu erreichen, wird die HIP-Temperatur mit dem Grobanteil von 1500 auf 1900°C erhöht, da der Einfluß der erhöhten Sinteraktivität der ultrafeinen Pulver mit steigendem Grobanteil nachläßt. Werte für identische Pulvermischungen, die bei unterschiedlichen HIP-Temperaturen verdichtet wurden, sind durch Linien miteinander verbunden.

Die Abweichungen zur theoretischen Festkörperdichte von SiC (3.21 gcm^{-3}) können, wie bereits bei den nanostrukturierten SiC-Keramiken erwähnt, auf den Sauerstoffgehalt der Proben von 5 Gew.% für das ultrafeine und 2 Gew.% für das grobkörnige SiC-Pulver zurückgeführt werden. Dadurch reduziert sich die theoretisch erreichbare Dichte auf 3.08 bzw. 3.16 gcm^{-3} . Besonders ausgeprägt ist der Dichteabfall bei einer HIP-Temperatur von 1500°C, wo durch Zugabe von 10 Gew.% Grobanteil die Dichte von (3.01 ± 0.02) auf $(2.80 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ absinkt. Bei einer HIP-Temperatur von 1600°C reduziert dagegen selbst ein Grobanteil von 20 Gew.% die Dichte nur von (3.09 ± 0.01) auf $(3.07 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$. Die Mischungen mit noch höherem Grobanteil werden erst bei HIP-Temperaturen ab 1800°C vollständig dicht. So steigt die Dichte bei 50 Gew.% von $(2.95 \pm 0.04) \text{ gcm}^{-3}$ bei 1700°C auf $(3.13 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ bei 1800°C an. Ab 1800°C wird selbst grobkörniges Pulver (Mischung F) auf $(3.15 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ verdichtet. Eine weitere Erhöhung der HIP-Temperatur auf 1900°C führt zu keinem weiteren Dichteanstieg mehr.

Die entsprechenden Ergebnisse für SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffe aus ultrafeinem SiC/B- und grobkörnigem SiC-Pulver (Mischungen M bis S) sind in Abb. 7.17 dargestellt. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Systemen ist der, daß in den SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen der Boranteil proportional zum SiC/B P2-Anteil ist, während er in dem anderen System konstant bleibt. Im Vergleich zu den Proben mit Pulver SiC P1 sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Wie schon bei den SiC-Keramiken spricht dies dafür, daß das Bor, unabhängig davon, ob es bereits bei der Lasersynthese in Form von Diboran oder erst nachträglich als amorphes Pulver zugegeben wird, in ähnlicher Weise auf den Verdichtungsprozeß wirkt. Daß bereits geringe Bormengen Einfluß auf das Verdichtungsverhalten haben, zeigt der Dichteabfall von (3.13 ± 0.01) auf $(3.03 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ bei einer HIP-Temperatur von 1800°C zwischen den Proben mit 80 Gew.% Grobanteil (Mischung R) und aus reinem grobkörnigen Pulver (Mischung S). Mischung S enthält überhaupt kein Bor, wogegen bei Mischung R der Borgehalt durch den Anteil an SiC/B-Pulver bei ca. 0.5 Gew.% liegt.

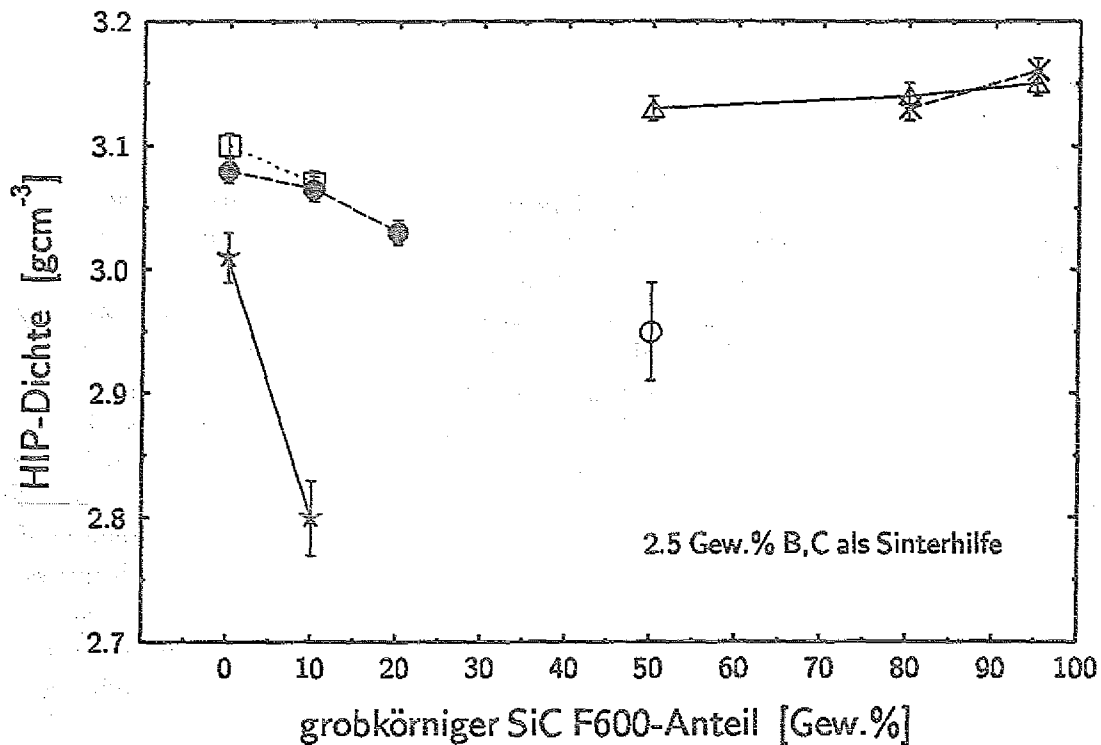


Abb. 7.16: HIP-Dichten von (SiC P1)/SiC-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei verschiedenen HIP-Temperaturen: *: 1500°C, e: 1600°C, □: 1650°C, o: 1700°C, Δ: 1800°C, ×: 1900°C.

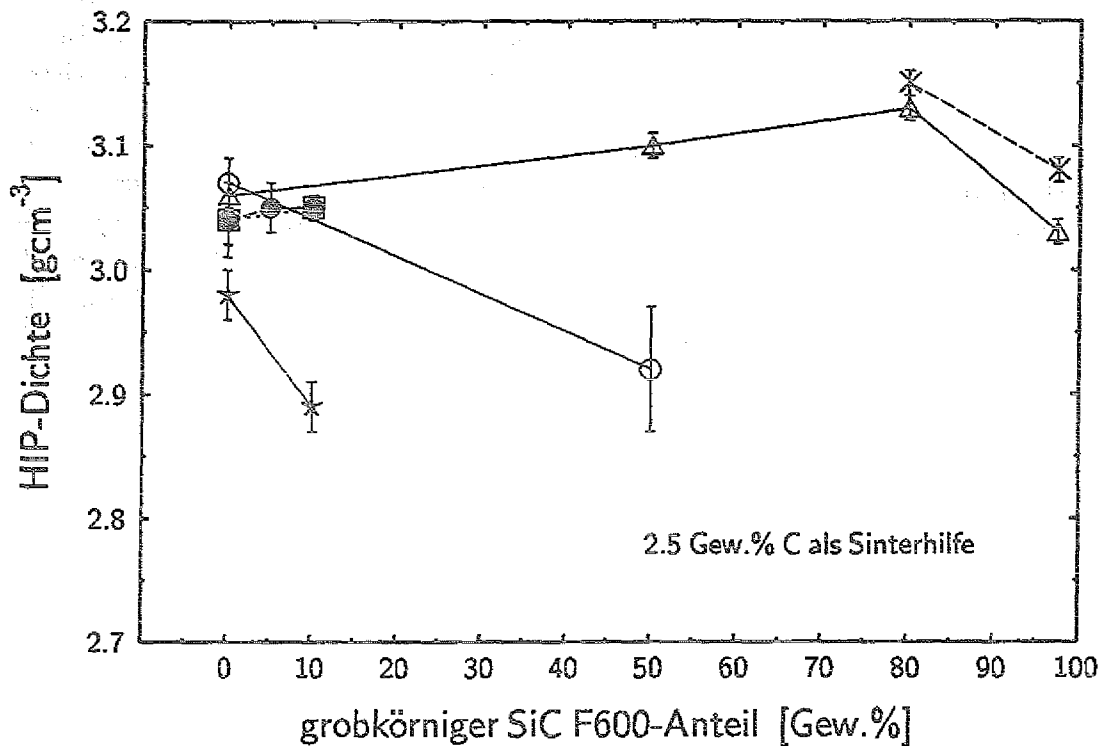


Abb. 7.17: HIP-Dichten von (SiC/B P2)/SiC-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei verschiedenen HIP-Temperaturen: *: 1500°C, e: 1600°C, □: 1650°C, o: 1700°C, Δ: 1800°C, ×: 1900°C.

7.5.2 Gefügestruktur

In Abb. 7.18 sind die Diffraktogramme der geHIPten SiC/SiC-Verbundwerkstoffe mit unterschiedlich hohem Grobanteil dargestellt. Wie an der Entwicklung der Intensitätspeaks der α -Polytypen 4H, 6H und 15R zu erkennen ist, nimmt erwartungsgemäß der α -Anteil mit steigendem Grobanteil (reines α -SiC-Pulver) und steigender HIP-Temperatur zu. Die Proben weisen über den gesamten Bereich von Mischung A (ultrafeines Pulver) bis F (grobkörniges Pulver, hier nicht dargestellt) im Diffraktogramm einen nahezu konstanten SiO₂-Anteil auf. Der Sauerstoffgehalt der geHIPten Proben wird demnach nicht durch die ultrafeinen Pulver verursacht, sondern durch das Ausgasen der Grünkörper (siehe Abschnitt 7.4.1). In den Proben mit einem hohen Anteil an ultrafeinem Pulver (Mischungen A und B) sind wie schon bei den SiC-Keramiken in den Diffraktogrammen Spuren von B₂O₃ zu erkennen, die mit steigendem Grobanteil vollständig verschwinden. Hier handelt es sich um eine Erscheinung, die auf den Einsatz des ultrafeinen Pulvers zurückzuführen ist. Die Diffraktogramme der SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffe, die in Abb. 7.19 zu sehen sind, unterscheiden sich nur geringfügig von denen der SiC/SiC-Verbundwerkstoffe. Auch in diesem System ist der SiO₂-Anteil bei unterschiedlich hohem Grobanteil nahezu konstant und ähnlich hoch wie im SiC/SiC-System. B₂O₃ ist hier ebenfalls nur für Proben mit einem hohen Anteil an ultrafeinem Pulver nachweisbar (Mischungen M und O).

Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen der SiC/SiC- und SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffe sind im Kristallisationsverhalten der Proben festzustellen. In den SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen läuft bei identischen HIP-Parametern das Kristallwachstum und die Bildung von α -SiC speziell bei hohem Grobanteil langsamer ab. Zu erkennen ist dies an den schwächer ausgeprägten Peaks für 6H (4H) bei den Winkeln 2θ von 34.1 und 38.2° sowie an dem Peak von 15R bei 64.6°, der im SiC/SiC-System bei hohem Grobanteil klar zu erkennen ist und bei den entsprechenden Proben des anderen Systems fehlt. Eine mögliche Ursache für das beschleunigte Kristallwachstum und die verstärkte α -SiC-Bildung kann der konstante Boranteil in den SiC/SiC-Verbundwerkstoffen sein, der bei den SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen proportional zum SiC/B-Anteil abnimmt.

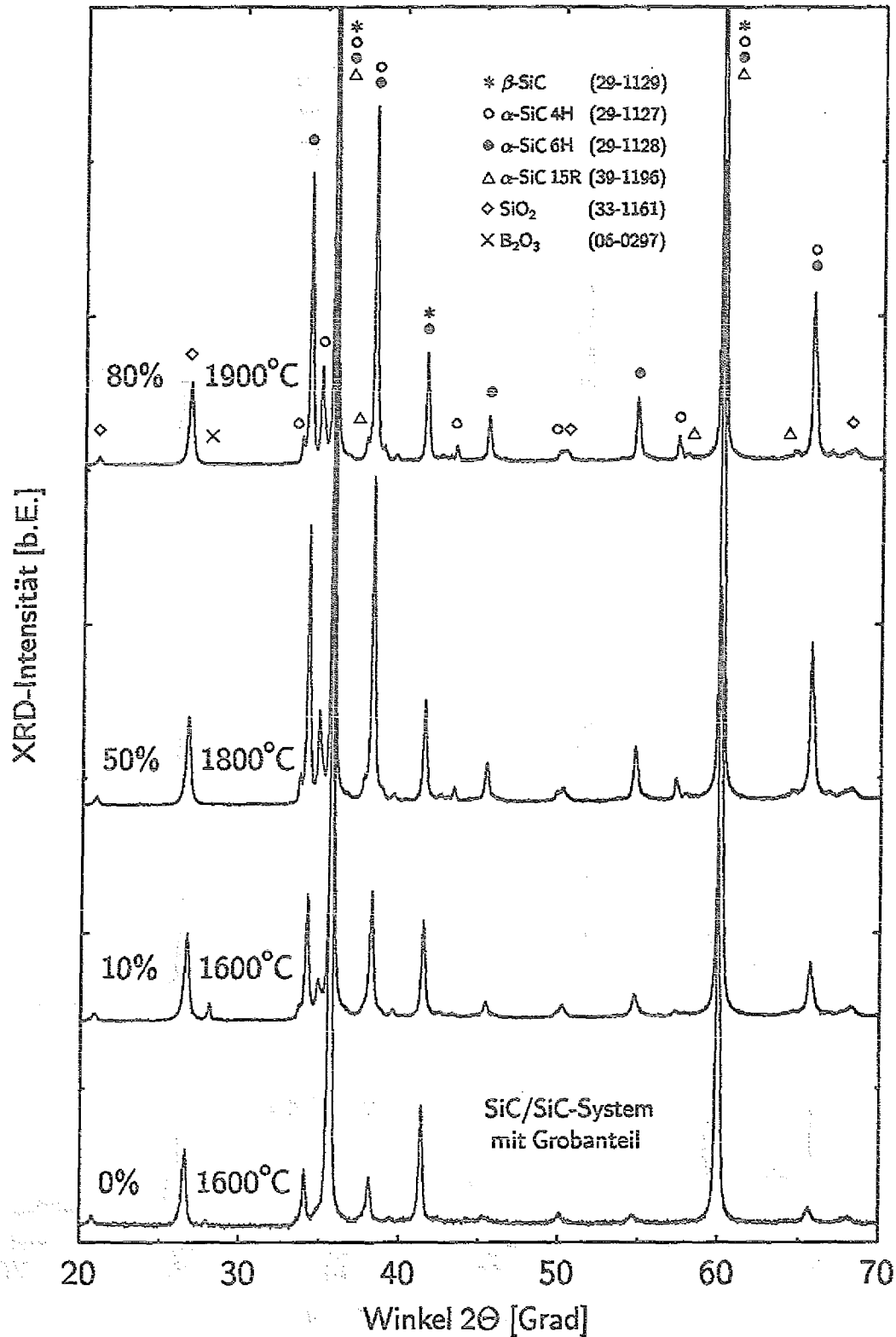


Abb. 7.18: Diffraktogramme von geHIPten (SiC P1)/SiC-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Grobanteil. Die Phasenzuordnung erfolgte anhand der angegebenen JCPDS-Karten.

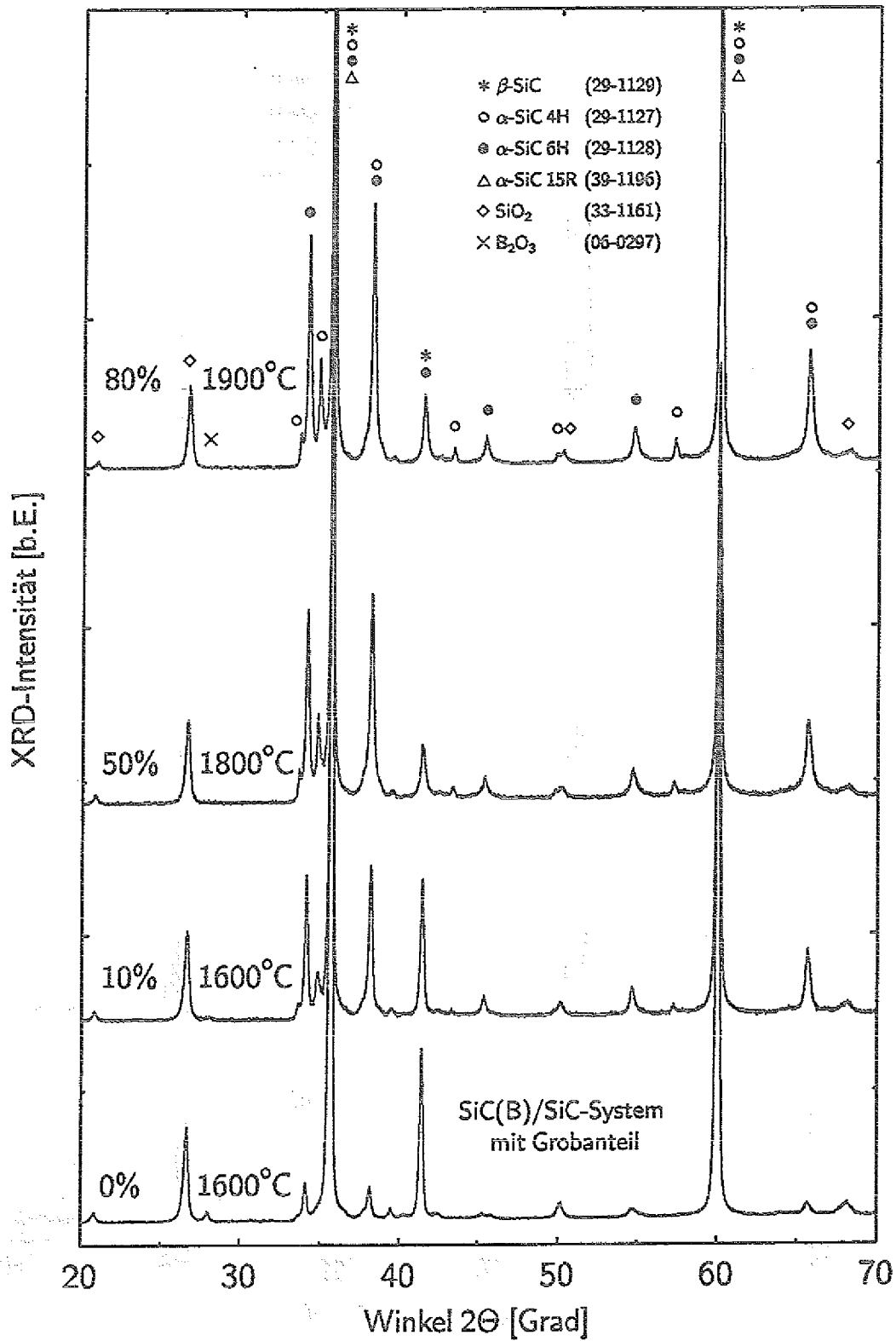


Abb. 7.19: Diffraktogramme von geHIPten (SiC/B P2)/SiC-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Grobanteil. Die Phasenzuordnung erfolgte anhand der angegebenen JCPDS-Karten.

Eine charakteristische REM-Aufnahme der polierten und angeätzten Oberfläche des SiC/SiC-Verbundwerkstoffs mit 20 Gew.% Grobanteil (350 MPa, 1600°C, 4h) zeigt die Abb. 7.20. Sie verdeutlicht die homogene Verteilung der groben Partikel mit einer mittleren Korngröße von $13 \mu\text{m}$ in einer SiC-Matrix mit Korngröße im Submikrometerbereich. Folglich liegt in diesem Parameterbereich für die erzeugten Verbundwerkstoffe eine extrem bimodale Korngrößenverteilung mit einem Korngrößenverhältnis von größer als 10 vor.

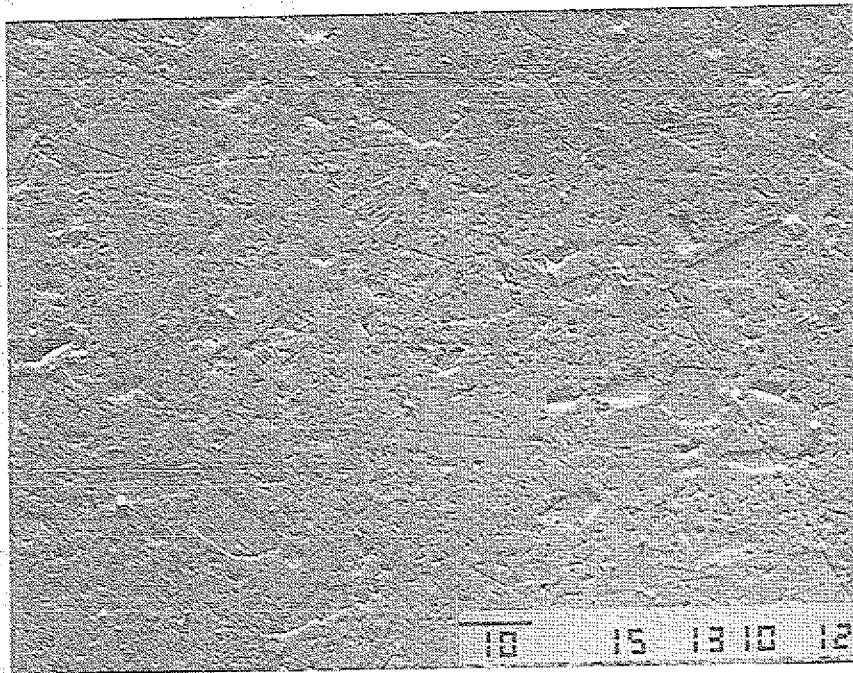


Abb. 7.20: REM-Aufnahme der Oberfläche des SiC/SiC-Verbundwerkstoffs C (20 Gew.% Grobanteil, 350 MPa, 1600°C, 4h).

7.5.3 Bruchzähigkeit, Biegefestigkeit und Härte

In Abb. 7.21 ist der Einfluß des Grobanteils auf die Bruchzähigkeit K_{1C} der SiC/SiC-Verbundwerkstoffe dargestellt. Sie liegt für die Probe aus reinem ultrafeinen SiC (Mischung A) bei $(4.4 \pm 0.3) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und erreicht bei 20 Gew.% Grobanteil (Mischung C) mit $(6.0 \pm 0.1) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ein Maximum. Das es sich dabei nicht nur um eine scheinbare Erhöhung der Bruchzähigkeit infolge zunehmender Porosität der Proben handelt, zeigt folgende Betrachtung: In Abb. 7.16 ist zwar in der Tat eine leichte Abnahme der Dichte von $(3.09 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ auf $(3.03 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ zwischen den Proben A und C mit zunehmendem Grobanteil und bei konstanter HIP-Temperatur von 1600°C zu beobachten. Dennoch ist der gleichzeitige Anstieg der Bruchzähigkeit zumindest nicht ausschließlich durch die Dichteabnahme erklärbar. So liefert der signifikante Dichteabfall von $(3.01 \pm 0.02) \text{ gcm}^{-3}$ auf $(2.80 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ zwischen den Proben A und B bei einer HIP-Temperatur 1500°C nur einen Anstieg in der Zähigkeit von $(4.7 \pm 0.1) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf $(5.4 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Bei weiterer Erhöhung des Grobanteils sinkt die Bruchzähigkeit wieder bis auf $(4.4 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (Mischung F). Wie bereits einleitend erläutert, kann der hohe Zähigkeitswert durch den Mechanismus der verhakten Rißflanke erklärt werden. Während der Rißausbreitung bilden die großen Partikel entlang der Rißflanke Brücken, wobei beim Herauslösen der Brücken Energie aufgebracht werden muß, was zu einer Erhöhung der Bruchzähigkeit führt [Förs94b, Vaße94d]. Bestätigt wird dieser Mechanismus durch den bei den Verbundwerkstoffen beobachteten intergranularen Bruchverlauf.

Die Ergebnisse der Bruchzähigkeitsmessungen der SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffe sind in Abb. 7.22 aufgetragen. Auch in diesem System wird bei niedrigem Grobanteil eine Erhöhung der Bruchzähigkeit beobachtet. Aber im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den SiC/SiC-Verbundwerkstoffen fällt der Wert für die Bruchzähigkeit bei höherem Grobanteil nicht wieder ab. Der höchste Wert wird mit $(5.5 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ für Mischung R gemessen. Wie bereits oben erwähnt, ist der Hauptunterschied zwischen den beiden Systemen der unterschiedliche Borgehalt, der beim SiC/SiC-System konstant bleibt und beim SiC(B)/SiC-System proportional zum SiC/B P2-Anteil ist. Der erhöhte Boranteil bewirkt ein beschleunigtes Kristallwachstum, was eine gröbere Gefügestruktur zur Folge hat. Wie auch in der Literatur beobachtet, kann diese gröbere Gefügestruktur mit einer Verringerung der Bruchzähigkeit einhergehen [Koda88, Baum87]. Die entsprechenden Härtewerte H_{V10} für die SiC/SiC-Verbundwerkstoffe liegen zwischen $(18.2 \pm 0.3) \text{ GPa}$ (Mischung A) und $(20.2 \pm 0.3) \text{ GPa}$ (Mischung D), die für die SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffe zwischen $(15.5 \pm 0.2) \text{ GPa}$ (Mischung O) und $(20.2 \pm 0.3) \text{ GPa}$ (Mischung M).

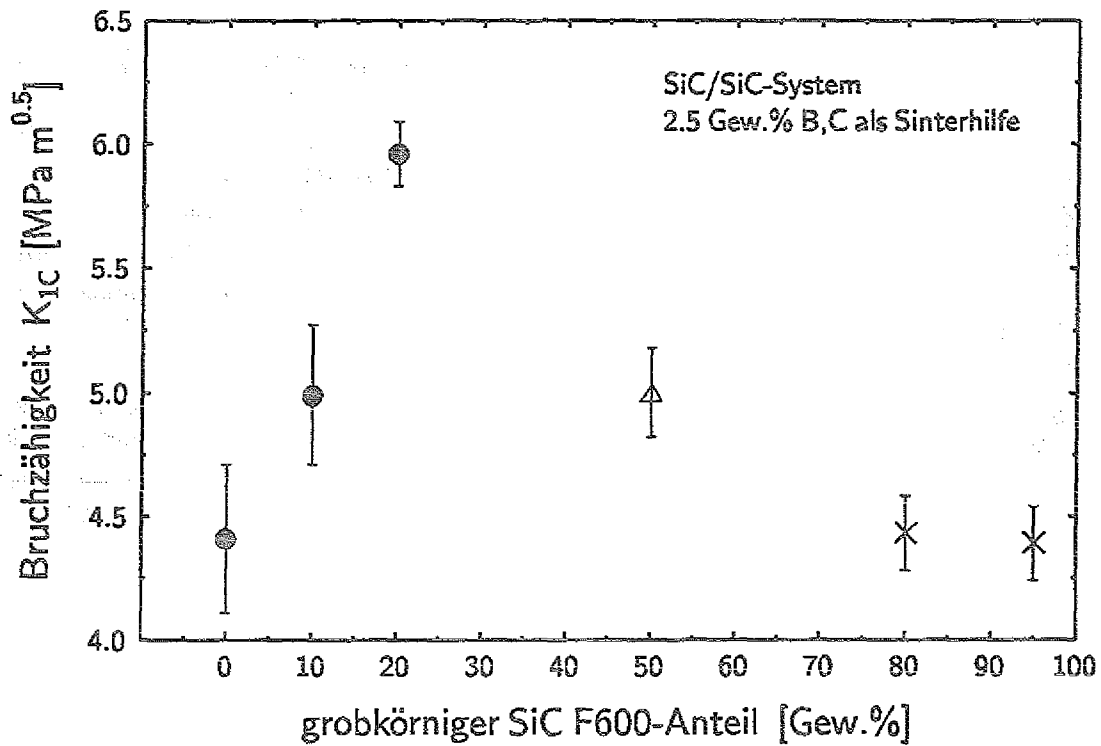


Abb. 7.21: Bruchzähigkeit K_{1C} von geHIPten (SiC P1)/SiC-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei verschiedenen HIP-Temperaturen: \bullet : 1600°C, Δ : 1800°C, \times : 1900°C.

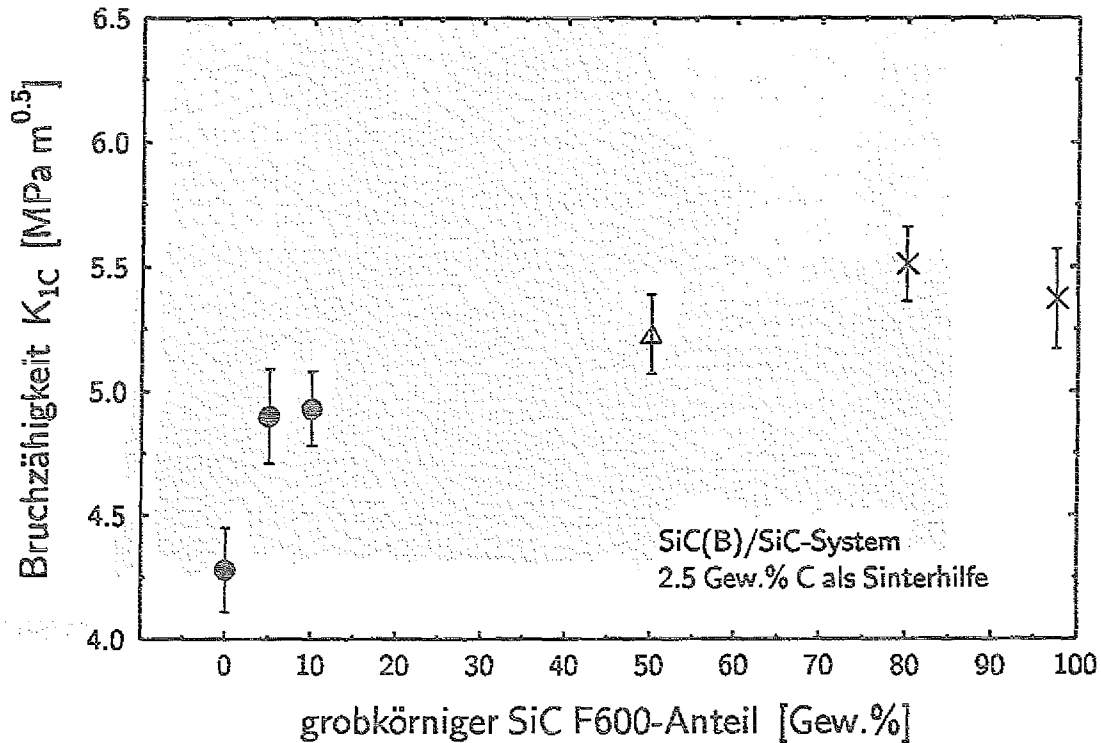


Abb. 7.22: Bruchzähigkeit K_{1C} von geHIPten (SiC/B P2)/SiC-Verbundwerkstoffen in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis bei verschiedenen HIP-Temperaturen: \bullet : 1600°C, Δ : 1800°C, \times : 1900°C.

Die Biegefestigkeit σ_B wurde von der Probe C mit der höchsten Bruchzähigkeit (SiC/SiC mit 20 Gew.% Grobanteil) und der Probe O (SiC(B)/SiC mit 10 Gew.% Grobanteil) durch Vier-Punkt-Biegeversuche bei Raumtemperatur bestimmt. Die Messung ergibt für Probe O eine Biegefestigkeit von 403 MPa, was einer kritischen Defektgröße von 87 μm entspricht. Die REM-Aufnahme der zugehörigen Bruchstelle (Abb. 7.23) zeigt einen makroskopischen Einschluß von dieser Größenordnung. Eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) ergibt im Bereich des Defekts einen erhöhten Kohlenstoff- und Borwert. Bei dem bruchauslösenden Defekt handelt es sich demnach um einen Einschluß von Teilen der Sinterhilfe, die sich beim Mischvorgang nicht homogen verteilt haben. Die Biegefestigkeit der Probe C fällt mit 362 MPa niedriger als bei Probe O aus, was einer korrespondierenden Defektgröße von 108 μm entspricht. Beide Biegefestigkeiten liegen im Bereich für gesintertes feinförniges Pulver ($T_S = 2180^\circ\text{C}$, 3.11 gcm^{-3} , $\sigma_B = 360 \text{ MPa}$ nach [Wehl93]), was aber immer noch niedriger als für konventionelle geHIPte Keramiken ist ($\sigma_B \approx 600 \text{ MPa}$ [Krie90]). Um die intrinsische Biegefestigkeit zu messen, ist bei späteren Experimenten darauf zu achten, daß besonders die durch die Pulververarbeitung verursachten makroskopischen Defekte (Inhomogenitäten) vermieden werden.

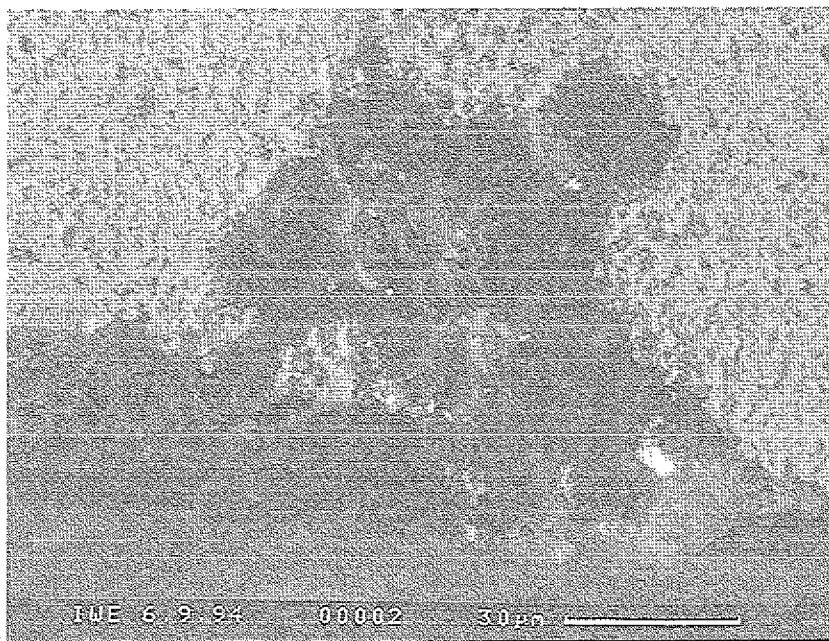


Abb. 7.23: REM-Aufnahme der Bruchstelle von Biegeprobe O (SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoff, 10 Gew.% Grobanteil, 350 MPa, 1600°C, 4h).

7.6 Diskussion der Resultate

Als Ausgangspulver für die Herstellung von SiC/SiC-Verbundwerkstoffen und feinstrukturierten SiC-Keramiken wurden Mischungen aus den ultrafeinen lasersynthetisierten β -SiC-Pulvern ohne (SiC P1) und mit Boranteil (SiC/B P2) bei einer mittleren Partikelgröße von unter 20 nm und grobkörniges α -SiC mit einer mittleren Partikelgröße von 10 μm verwendet. Als Sinterhilfe wurden für die Mischungen mit ultrafeinem SiC-Pulver 2.5 Gew.% Bor und Kohlenstoff eingesetzt, für Mischungen mit ultrafeinem SiC/B-Pulver dagegen nur 2.5 Gew.% Kohlenstoff. Die Verdichtung der Mischungen erfolgte durch heißisostatisches Pressen (HIP) bei HIP-Temperaturen zwischen 1500 und 1900°C und einem HIP-Druck von 350 MPa mit 3 bis 4 Stunden Haltezeit. Infolge der geringen Schüttdichte der ultrafeinen Pulver nimmt die Gründichte mit steigendem Grobanteil von 1.00 auf 1.90 gcm^{-3} zu. Der unterschiedlich hohe Grobanteil wirkt sich (bei gegebenem HIP-Druck und Haltezeit) auf die zur vollständigen Verdichtung erforderliche HIP-Temperatur aus. So reicht bei einem HIP-Druck von 350 MPa und einer Haltezeit von 4 h eine HIP-Temperatur von 1600°C aus, um die Mischungen ohne Grobanteil auf $(3.09 \pm 0.01) \text{gcm}^{-3}$ (Mischung A, SiC P1) bzw. $(3.04 \pm 0.03) \text{gcm}^{-3}$ (Mischung M, SiC/B P2) zu verdichten. Für die Mischungen mit hohem Grobanteil sind dagegen bei einer Haltezeit von 3 h bereits 1800°C erforderlich um HIP-Dichten von maximal $(3.15 \pm 0.01) \text{gcm}^{-3}$ zu erreichen. Trotz der z.T. niedrigen absoluten HIP-Dichten sind die entsprechenden Proben dicht, da Sinterhilfen und verarbeitungsbedingte Sauerstoffverunreinigungen die maximal erreichbare Dichte reduzieren. Obwohl der Boranteil in den SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen proportional zum SiC/B-Anteil abnimmt und in den SiC/SiC-Verbundwerkstoffen konstant ist, kann bei den gemessenen HIP-Dichten kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Systemen in Abhängigkeit vom Grobanteil festgestellt werden. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich dagegen für die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Grobanteil. Sie steigt für die SiC/SiC-Verbundwerkstoffe von $(4.4 \pm 0.3) \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ für eine Probe aus ultrafeinem SiC ohne Grobanteil (Mischung A) auf $(6.0 \pm 0.1) \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ bei 20 Gew.% Grobanteil (Mischung C) an, um dann zu höherem Grobanteil hin wieder auf $(4.4 \pm 0.2) \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ abzusinken (Mischung F). Wie Gefügebildungen der Proben im Parameterbereich hoher Bruchzähigkeit zeigen, sind die groben Partikel mit einer mittleren Korngröße von 13 μm homogen in einer SiC-Matrix mit Korngröße im Submikrometerbereich verteilt. Folglich liegt für diese Verbundwerkstoffe eine extrem bimodale Korngrößenverteilung mit einem Korngrößenverhältnis von größer als 10 vor. Der hohe Zähigkeitswert kann dann durch die Vorstellung der verhakten Rißflanken erklärt werden. Dabei bilden die groben Partikel entlang der Rißflanke Brücken, zu deren Herauslösen Energie aufgebracht werden muß, was sich positiv auf die Bruchzähigkeit auswirkt.

Im Falle der SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffe ist bei niedrigem Grobanteil ebenfalls eine Zunahme der Bruchzähigkeit zu beobachten. Bei hohem Grobanteil nimmt sie jedoch nicht wieder ab und erreicht dabei Werte von bis zu $(5.6 \pm 0.2) \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ (Mischung S). Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz zwischen den beiden Systemen ist der unterschiedlich hohe Borgehalt speziell in den Proben mit hohem Grob-

anteil (Mischungen E, F, R und S). Er sorgt bei den SiC/SiC-Verbundwerkstoffen (Mischungen E und R) für ein beschleunigtes Kristallitwachstum und eine größere Gefügestruktur als bei den entsprechenden SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen (Mischungen R und S). Die bisher gemessenen Biegefestigkeiten liegen mit 362 MPa (Mischung C, höchste Bruchzähigkeit) und 403 MPa (Mischung O) deutlich unter den von konventionellen SiC-Keramiken (um 620 MPa). Es handelt sich dabei jedoch nicht um eine nanostrukturierten Keramiken zuzuordnende Biegefestigkeit, da Teile der Sinterhilfe Inhomogenitäten im Gefüge verursachten, die bruchauslösende makroskopische Defekte darstellten.

Die Herstellung feinstrukturierter SiC-Keramiken ohne Grobanteil bei HIP-Temperaturen zwischen 1500 und 1800°C und einem HIP-Druck von 350 MPa mit einer Haltezeit von 4 h wurde ebenfalls untersucht (Mischungen A, L und M). Dabei zeigte sich, daß zwischen den beiden Pulvern SiC P1 (Mischung A) und SiC/B P2 (Mischung M) im Verdichtungsverhalten und in ihren mechanischen Eigenschaften kaum ein Unterschied besteht. Beide erreichen bei einer HIP-Temperatur von 1600°C nahezu ihre Enddichte von $(3.09 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ (Mischung A) bzw. $(3.04 \pm 0.03) \text{ gcm}^{-3}$ (Mischung M). Die entsprechenden Werte für die Bruchzähigkeit liegen bei $(4.4 \pm 0.3) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (Mischung A) und $(4.3 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (Mischung M). Für den Verdichtungsprozeß ist es demnach unerheblich, ob das Bor schon bei der Lasersynthese in Form von Diboran zugegeben (Mischung L und M) oder erst nachträglich als amorphes Pulver beigemischt wird (Mischung A). Entweder wird das Bor bei der Lasersynthese bereits an der Partikeloberfläche eingebaut, oder es kann bei der Verdichtung schnell zu den Korngrenzen diffundieren. Mit steigender HIP-Temperatur beschleunigt sich die Phasenumwandlung von β - in α -SiC und die Gefügestruktur wird grobkörniger (Mischung M). Damit verbunden ist ein Anstieg der Bruchzähigkeit von $(4.3 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ auf $(4.8 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Fehlt dagegen Kohlenstoff als Sinterhilfe (Mischung L, SiC/B P2 ohne zusätzliche Sinterhilfe), so läuft unter ansonsten identischen HIP-Parametern die Phasenumwandlung von β - in α -SiC wesentlich langsamer ab, und die Bruchzähigkeit liegt um ca. $0.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ niedriger. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist der geringere Anteil an α -SiC in den Proben aus Mischung L. Das α -SiC bewirkt in den Proben wegen seiner stäbchenförmigen Kristallitform auch hier einen Verhakungsmechanismus (ähnlich wie bei den SiC/SiC-Verbundwerkstoffen), der sich positiv auf die Bruchzähigkeit auswirkt.

Obwohl die HIP-Temperatur, bei der Mischungen aus ultrafeinen Pulvern dicht werden, um ca. 200°C niedriger liegt als für grobkörniges Pulver, sagen Verdichtungsmodelle für SiC-Pulver mit Korngrößen von 20 nm noch wesentlich tiefere HIP-Temperaturen voraus. Ein solches Modell wird von Arzt und Mitarbeitern vorgestellt [Arzt83]. Es beschreibt die durch Korngrendiffusion bestimmte Verdichtung homogen aufgebauter Grünkörper mit monomodaler Korn- und Porenverteilung. Andere Verdichtungsmechanismen spielen aufgrund des starken kovalenten Bindungscharakters beim SiC nur eine untergeordnete Rolle und können deshalb hier vernachlässigt werden. Um die Größenordnung abzuschätzen, wieweit die erforderliche HIP-Temperatur bei Reduzierung der Partikelgröße R herabgesetzt werden

kann, wird aus dem Modell die Verdichtungsrate $\dot{\rho}_{\text{KD}}$ herangezogen:

$$\dot{\rho}_{\text{KD}} \sim \frac{1}{T R^3} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (7.5)$$

wobei $E_a \approx 6.0$ eV die Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion ist. Setzt man für zwei unterschiedliche Pulver mit T_1, R_1 und T_2, R_2 (ohne Einschränkung $R_1 > R_2$) gleiche Verdichtungsraten an, so liefert Gl. (7.5) mit

$$\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^3 = \frac{T_1}{T_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (7.6)$$

eine Abschätzung für die HIP-Temperatur T_2 , bei der das ultrafeine Pulver verdichtet. Aus den Daten für das hier verwendete grobkörnige α -SiC-Pulver ($T_1 = 1800^\circ\text{C}$, $R_1 = 10 \mu\text{m}$) ergibt sich daraus für das ultrafeine SiC-Pulver mit Korngröße $2R_2 = 20$ nm eine HIP-Temperatur von 1000°C . Dieser Wert steht jedoch in krassem Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen, wonach die ultrafeinen Pulver erst bei HIP-Temperaturen um 1600°C verdichten.

Einen Hinweis auf den Ursprung dieser Diskrepanz liefert die stark bimodale Verteilung der Porengröße in den Grünkörpern mit sehr kleinen Poren in Partikelgröße und den von Agglomeraten im Ausgangspulver herührenden großen Poren mit einem Durchmesser von größer als $10 \mu\text{m}$. Das oben angesprochene Modell wird daher zunächst um eine bimodale Porenverteilung erweitert. Das geschieht dadurch, daß zum einen die Verdichtung innerhalb der Agglomerate mit Poren in Korngröße wie bisher behandelt und zusätzlich die Verdichtung zwischen den großen Poren betrachtet wird, wobei dann die Agglomerate als dichtes Material aufgefaßt werden. Für die Simulation wird als Agglomeratgröße $10 \mu\text{m}$ verwendet, was in etwa der Ausdehnung der großen Poren entspricht. Bei diesem Ansatz faktorisiert die relative Gesamtdichte ρ/ρ_0 des Grünkörpers in zwei Anteile, einen für die Verdichtung innerhalb der Agglomerate ρ_{SP}/ρ_0 und einen für die Verdichtung zwischen den Agglomeraten $\rho_{\text{LP}}^*/\rho_0$:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\rho_{\text{LP}}^*}{\rho_0} \cdot \frac{\rho_{\text{SP}}}{\rho_0}. \quad (7.7)$$

Die großen Poren sind bei stark bimodaler Verteilung von wesentlich mehr Korngrenzen umgeben als bei einer monomodalen Verteilung, wo es nur eine Porengröße gibt. Um den positiven Einfluß der Korngrenzenzahl auf die Verdichtung adäquat zu erfassen, wird in Gl. (7.7) der Term für die Verdichtung der großen Poren durch einen Ausdruck modifiziert, in dem das Verhältnis von Agglomeratgröße $2R_{\text{Aggl.}}$ zu Partikelgröße $2R$ eingeht:

$$\frac{\rho_{\text{LP}}^*}{\rho_0} = \left(\frac{R_{\text{Aggl.}}}{R}\right)^2 \cdot \frac{\rho_{\text{LP}}}{\rho_0}. \quad (7.8)$$

Neben der bimodalen Porenverteilung wird auch das temperatur- und zeitabhängige Kornwachstum in das Modell aufgenommen. Es wird durch den Ausdruck

$$R(t) = \sqrt[4]{R_0^4 + k_b \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right) \cdot t} \quad (7.9)$$

angenähert, wobei R_0 die Korngröße zu Beginn der Verdichtung ist und E_b und k_b die Oberflächenaktivierungsenergie bzw. die entsprechende Diffusionskonstante sind. Nach Gl. (7.5) reduziert das Kornwachstum ebenfalls die Verdichtungsrate. Die Simulation des erweiterten Modells zeigt [Vaße94e], daß Kornwachstum und vor allem große Poren im Grünkörper die Verdichtungsgeschwindigkeit signifikant herabsetzen. Insbesondere erhöht sich dadurch die für dichte Proben erforderliche HIP-Temperatur. Bei einem HIP-Druck von 350 MPa und einer Haltezeit von 4 h liefert das Modell eine HIP-Temperatur im Bereich von 1600°C, was experimentell auch beobachtet wird.

Um eine noch feinere Gefügestruktur zu erhalten, muß die HIP-Temperatur weiter herabgesetzt werden. Deshalb muß das Ziel der weiterführenden Arbeiten die Reduzierung der von groben Agglomeraten im Ausgangspulver herrührenden großen Poren im Grünkörper sein, was gleichbedeutend mit der Erhöhung der Gründichte ist. Ein möglicher Weg in diese Richtung ist die naßchemische Dispergierung der losen Pulver mittels geeigneter Oberflächenmodifikatoren. Standarddispergatoren für konventionelles SiC-Pulver sind z.B. Polyethylenimin und Tetraalkylammoniumhydroxyd [Schm94]. Sie lagern sich gezielt auf der Partikeloberfläche an und schirmen sie so gegen andere Partikel ab, was eine Auflösung von Agglomeraten bewirkt und deren Neubildung verhindert. Ein entscheidender Aspekt wird dabei die Suche nach möglichst kurzkettigen Modifikatoren sein, da deren Länge den Abstand der Partikel bestimmt und sie so zum Erreichen einer hohen Gründichte im Nanometerbereich liegen muß.

Pulver- Mischung	Grünkörperdaten (Zylinder)				HIP-Parameter					Materialgrößen		
	KIP	l (mm)	ϕ (mm)	$\rho_{\text{Grün}}$ (gcm^{-3})	T_{HIP} ($^{\circ}\text{C}$)	\dot{T}_{HIP}^* (Kmin^{-1})	p_{HIP} (MPa)	t_{HIP} (h)	Kapsel	ρ_{HIP} (gcm^{-3})	$H_{\text{V}10}$ (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$)
A	1	37.4	7.83	1.25	1500	15	350	3.2	Vycor	3.01 ± 0.02	17.21 ± 0.17	4.66 ± 0.07
	1	34.9	7.43	1.24	1600	15	350	4.0	Vycor	3.09 ± 0.01	18.18 ± 0.26	4.41 ± 0.30
	1	—	—	(1.25)	1600	15	350	4.0	Vycor	3.08 ± 0.01	19.72 ± 0.77	4.49 ± 0.18
	1	44.4	7.63	1.18	1650	15	350	4.0	Vycor	3.10 ± 0.00	19.75 ± 0.35	4.42 ± 0.05
B	1	33.1	7.03	1.00	1500	15	350	3.2	Schott	2.80 ± 0.01	12.32 ± 0.19	5.37 ± 0.21
	1	36.5	7.17	1.36	1600	15	350	4.0	Vycor	3.07 ± 0.01	18.65 ± 0.22	4.99 ± 0.28
	1	34.8	9.87	1.37	1650	15	350	1.2	Vycor	3.07 ± 0.01	20.01 ± 0.20	4.78 ± 0.16
C	1	66.6	12.73	1.41	1600	15	350	4.0	Vycor	3.03 ± 0.01	19.65 ± 0.20	5.96 ± 0.13
	1	68.6	12.23	1.46	1600	15	350	4.0	Vycor	3.02 ± 0.01	17.61 ± 0.15	5.84 ± 0.13
D	1	—	—	(1.60)	1700	15	350	4.0	Quarz	2.95 ± 0.04	17.54 ± 0.17	4.93 ± 0.29
	1	—	—	(1.60)	1800	15	350	4.0	Quarz	3.13 ± 0.01	20.17 ± 0.32	5.00 ± 0.18
E	2	35.9	11.07	1.90	1800	15	350	4.0	Quarz	3.14 ± 0.01	19.72 ± 0.20	4.16 ± 0.19
	2	31.4	10.97	1.98	1900	15	350	3.0	Quarz	3.13 ± 0.01	19.33 ± 0.29	4.43 ± 0.15
F	2	18.2	12.30	1.99	1800	15	350	4.0	Quarz	3.15 ± 0.01	21.11 ± 0.13	4.18 ± 0.15
	2	22.6	12.95	1.88	1900	15	350	3.0	Quarz	3.16 ± 0.01	19.34 ± 0.25	4.39 ± 0.15

Tab. 7.2: Daten für SiC-Keramiken aus Pulvernischenungen mit ultrafeinem SiC P1. Bezeichnung der KIP-Prozedur: (1): KIP 400 MPa, 15 min; (2): KIP 400 MPa, 15 min, Aufmahlen, KIP 400 MPa, 15 min.

Pulver- Mischung	Grünkörperdaten (Zylinder)				HIP-Parameter					Materialgrößen		
	KIP	l (mm)	ϕ (mm)	$\rho_{\text{Grün}}$ (gcm ⁻³)	T _{HIP} (°C)	\dot{T}_{HIP}^* (Kmin ⁻¹)	P _{HIP} (MPa)	t _{HIP} (h)	Kapsel	ρ_{HIP} (gcm ⁻³)	H _{V10} (GPa)	K _{1C} (MPa√m)
L	1+1	31.5	8.33	1.02	1500	15	350	3.2	Schott	2.97 ± 0.01	16.48 ± 0.15	3.98 ± 0.12
	1+1	36.0	7.53	1.03	1600	15	350	4.0	Vycor	3.09 ± 0.02	22.83 ± 0.55	4.02 ± 0.22
	1+1	38.8	8.13	1.07	1650	15	350	4.0	Vycor	3.07 ± 0.02	18.58 ± 0.20	3.89 ± 0.25
	1+1	—	—	(1.08)	1700	15	350	4.0	Quarz	3.07 ± 0.03	17.98 ± 0.20	4.42 ± 0.28
	1+1	—	—	(1.08)	1800	15	350	4.0	Quarz	3.10 ± 0.02	20.37 ± 0.23	4.34 ± 0.28
M	1+1	34.9	9.10	0.98	1500	15	350	3.2	Schott	2.98 ± 0.02	15.55 ± 0.21	4.25 ± 0.16
	1+1	36.8	7.78	1.05	1600	15	350	4.0	Vycor	3.04 ± 0.03	20.15 ± 0.32	4.28 ± 0.17
	1+1	37.5	7.87	1.08	1650	15	350	4.0	Vycor	3.04 ± 0.02	18.28 ± 0.29	4.36 ± 0.20
	1+1	—	—	(1.10)	1700	15	350	4.0	Quarz	3.07 ± 0.02	18.30 ± 0.29	4.73 ± 0.16
	1+1	—	—	(1.10)	1800	15	350	4.0	Quarz	3.06 ± 0.01	17.61 ± 0.20	4.84 ± 0.23
N	1+1	72.3	14.23	1.07	1600	15	350	4.0	Vycor	3.03 ± 0.02	16.61 ± 0.26	4.90 ± 0.19
O	1+1	38.5	7.97	1.09	1500	15	350	3.2	Schott	2.89 ± 0.01	12.82 ± 0.30	5.45 ± 0.12
	1+1	75.7	11.43	1.18	1600	15	350	4.0	Vycor	3.05 ± 0.01	15.51 ± 0.15	4.93 ± 0.15
	1+1	39.0	8.13	1.01	1650	15	350	4.0	Vycor	3.05 ± 0.01	19.68 ± 0.24	4.75 ± 0.12
Q	1	—	—	(1.44)	1700	15	350	4.0	Quarz	2.92 ± 0.05	14.75 ± 0.12	6.32 ± 0.17
	1	—	—	(1.44)	1800	15	350	4.0	Quarz	3.10 ± 0.01	18.77 ± 0.39	5.23 ± 0.16
R	2	21.2	13.25	1.73	1800	15	350	4.0	Quarz	3.13 ± 0.01	19.90 ± 0.88	5.20 ± 0.30
	2	18.8	12.50	1.72	1900	15	350	3.0	Quarz	3.15 ± 0.01	19.61 ± 0.38	5.51 ± 0.15
S	2	25.5	12.45	1.90	1800	15	350	4.0	Quarz	3.03 ± 0.01	15.80 ± 0.21	5.55 ± 0.17
	2	21.4	12.35	1.77	1900	15	350	3.0	Quarz	3.08 ± 0.01	18.10 ± 0.23	5.37 ± 0.20

Tab. 7.3: Daten für SiC-Keramiken aus Pulvermischungen mit ultrafeinem SiC/B
P2. Bezeichnung der KIP-Prozedur: (1): KIP 400 MPa, 15 min; (1+1): KIP 400
MPa, 1 s (loses Pulver), Aufnahlen, KIP 400 MPa, 15 min; (2): KIP 400 MPa, 15
min, Aufnahlen, KIP 400 MPa, 15 min.

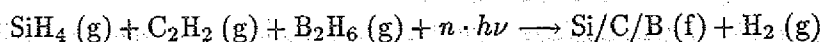
Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden drei Themenkomplexe behandelt: Die laserchemische Synthese (LICVR) ultrafeiner und hochreiner SiC-Pulver mit unterschiedlich hohem Borgehalt (bis zu 34 Gew.%), die Charakterisierung des Pyrolyseprozesses durch Absorptions- und CARS-Messungen und die Verdichtung der erzeugten Pulver durch heißisostatisches Pressen (HIP).

Die Absorptionsmessungen an den Reaktionsgasen Silan, Silan/Diboran, Ethin, Ammoniak und Silan/Argongemischen im Wellenlängenbereich des CO₂-Lasers von 9.2–10.8 μm bestätigen die Literaturangabe, daß Silan für die 10P(20)-Emissionslinie die stärkste Absorption aufweist. Der mittlere Absorptionskoeffizient α liegt bei einem Silandruck von 20 kPa bei $(3.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$. Im Gegensatz zu Ergebnissen aus der Literatur wurde hier für Silan ein Absorptionsverhalten beobachtet, das vom Lambert-Beerschen Verhalten abweicht. Für die theoretische Behandlung des Absorptionsverhaltens für Silan wurde ein Ratengleichungssystem für Stoß-Strahlungsprozesse aufgestellt, mit dem gezeigt werden konnte, daß die Abweichung vom Lambert-Beerschen Verhalten durch die Höhe der spektralen Energiedichte des verwendeten Laserlichts erklärt werden kann. Im Grenzfall einer niedrigen spektralen Energiedichte reproduziert das Modell das aus der Literatur bekannte Verhalten. Der Absorptionskoeffizient von Ammoniak ist wesentlich kleiner als der für Silan, er liegt bei einem Druck von 20 kPa für die 10P(20)-Linie bei $(4.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$. Die stärkste gemessene Absorption zeigt Ammoniak jedoch nicht auf der 10P(20)-Linie, sondern auf der 10R(6)-Linie, für die α um den Faktor zehn größer ist. Im Vergleich zu Silan ist auch der Absorptionskoeffizient von Ethin und Diboran sehr klein. Er ist für Ethin druckunabhängig und liegt unter $2.1 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}\text{m}^{-1}$.

Zur Synthese ultrafeiner Pulver wurden Silan/Ethin/Diboran-Gasgemische mit unterschiedlichen Volumenverhältnissen verwendet. Durch Einwirken von IR-Photonen der Frequenz ν (mit der Wellenlänge 10.6 μm) bilden sich gemäß der Reaktion



pulverförmige Feststoffe, deren Zusammensetzung im wesentlichen durch das Verhältnis der Gaskomponenten zueinander bestimmt wird. Bei sehr hohem Diborananteil (Silan/Ethin/Diboran-Verhältnis wie 1 : 0.6 : 1) bildet sich ein Pulver ohne domi-

nierende Bindung (Si/C/B-Pulver), das extrem sauerstoffanfällig ist und bei Luftkontakt innerhalb weniger Stunden bis zu 20 Gew.% Sauerstoff aufnimmt. Ohne Diborananteil erhält man bei einer Laserleistung von 100 W, einem Gasdruck von 50 kPa, einem Reaktionsgasfluß von $500 \text{ Ncm}^3\text{min}^{-1}$ und einem Silan/Ethin-Verhältnis von 2 : 1 nahezu stöchiometrisches SiC-Pulver (67.4 Gew.% Si, 30.6 Gew.% C und 1 Gew.% O) mit einer Reaktionseffizienz von über 95 %. Die sphärischen Pulverpartikel sind größtenteils amorph mit einem Anteil an β -SiC (Kristallitgröße 5.2 nm). Sie weisen bei geringer Streuung eine mittlere Partikelgröße von 15 nm auf. Eine Beimischung von 3 Vol.% Diboran bewirkt eine Reduzierung der Partikelgröße um 10 % und der Kristallitgröße um 37 %. Noch ausgeprägter ist die Wirkung von nur 2 Vol.% Diboran, wenn bei einer Laserleistung von 50 W ein Gasgemisch mit hohem Ethinüberschuß verwendet wird (Silan/Ethin-Verhältnis von 1 : 1.2). Das entsprechend stark kohlenstoffhaltige SiC-Pulver (37 Mol.% Kohlenstoff in SiC) weist bereits ohne Diboran eine reduzierte Partikel- bzw. Kristallitgröße von 12.6 nm bzw. 3.5 nm auf, die mit Diboran noch um weitere 20 % bzw. 41 % herabgesetzt werden. Hierbei entstehen mit 10.1 nm die feinkörnigsten Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von $232 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Eine Diboranzugabe beim Syntheseprozess hemmt also sowohl in diesem Fall als auch bei den stöchiometrischen Gemischen das Wachstum der Kristallite und der Partikel spürbar. Bei einem Gasgemisch mit hohem Silanüberschuß (Silan/Ethin-Verhältnis von 4 : 1) entsteht ein SiC-Pulver mit 41 Mol% an freiem Silizium. Im Gegensatz zu allen anderen Pulvern bildet sich bei der Synthese eine Pulvermischung mit bimodaler Korngrößenverteilung aus, bestehend aus kleinen SiC-Partikeln mit einer mittleren Korngröße von 17 nm und großen Si-Partikeln mit einer mittleren Korngröße von 73 nm.

Die aus CARS-Messungen an H_2 bestimmten maximalen Gastemperaturen liegen für die Reaktionszonen (Silan/Ethin-Gemische mit und ohne Diboran) im Bereich von 1800 bis 2100 K. Die höchsten Temperaturgradienten und Aufheizraten der Reaktionszonen ohne Bor liegen für das stöchiometrische Gemisch bei $3.1 \cdot 10^6 \text{ Km}^{-1}$ und $7.1 \cdot 10^6 \text{ Ks}^{-1}$ und für das Gemisch mit Ethinüberschuß bei $2.5 \cdot 10^6 \text{ Km}^{-1}$ und $8.3 \cdot 10^6 \text{ Ks}^{-1}$. Sie gewährleisten die für die Ausbildung kleiner SiC-Partikel erforderlichen hohen Nukleationsraten und kurzen Wachstumszeiten. Die Zugabe von 3 bzw. 2 Vol.% Diboran zu den beiden Gasgemischen hat auf die maximalen Temperaturgradienten und Aufheizraten keinen erkennbaren Einfluß. Anders sieht die Situation beim axialen Temperaturverlauf im Vorland der Reaktionszone (2–3 mm vor dem Laserfokus) aus, wo besonders beim stöchiometrischen Silan/Ethin-Gemisch mit 3 Vol.% Diboran eine Anhebung der Temperatur um 500 K gemessen wird. Dies steht in Einklang mit der Beobachtung einer dem Pyrolyseprozeß überlagerten und bis heute nicht geklärten Reaktion, deren Stärke von der Diborankonzentration abhängt, was auf einen starken Einfluß des Diborans auf die chemischen Reaktionspfade hindeutet. Bei der Flamme mit Ethinüberschuß ist der Effekt nicht so stark ausgeprägt, die Temperaturerhöhung im Vorland liegt nur bei ca. 100 K. Im Vergleich zu den Pulvereigenschaften ist der Diboraneinfluß auf den Temperaturverlauf der Reaktionszonen komplementär, d.h. daß beim stöchiometrischen Silan/Ethin-Gemisch der Einfluß des Diborans auf die Pulvereigenschaften sehr gering, aber bei der Flamme mit Ethinüberschuß deutlich spürbar ist (siehe oben).

Mischungen aus lasersynthetisierten ultrafeinen SiC- und SiC/B-Pulvern mit einer mittleren Partikelgröße von 15 nm und grobkörnigem α -SiC mit einer mittleren Partikelgröße von 10 μm wurden als Ausgangspulver für die Herstellung von SiC/SiC-Verbundwerkstoffen und feinstrukturierten SiC-Keramiken verwendet. Als Sinterhilfe wurden für Mischungen mit ultrafeinem SiC-Pulver 2.5 Gew.% Bor und Kohlenstoff eingesetzt, für Mischungen mit ultrafeinem SiC/B-Pulver dagegen nur 2.5 Gew.% Kohlenstoff. Die Verdichtung der Mischungen erfolgte durch heißisostatisches Pressen (HIP) bei Temperaturen zwischen 1500 und 1900°C und einem HIP-Druck von 350 MPa mit einer Haltezeit von 3 bis 4 h. Obwohl der Borgehalt in den SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen proportional zum feinkörnigen SiC/B-Anteil abnimmt und in den SiC/SiC-Verbundwerkstoffen konstant bleibt, ist bei den gemessenen HIP-Dichten kein Unterschied zwischen den beiden Systemen in Abhängigkeit vom Grobanteil festzustellen. Mischungen ohne Grobanteil erreichen bei einer HIP-Temperatur von 1600°C (Haltezeit 4 h) eine HIP-Dichte von $(3.09 \pm 0.01) \text{ gcm}^{-3}$ (SiC) bzw. $(3.04 \pm 0.03) \text{ gcm}^{-3}$ (SiC/B), was für die Proben die Enddichte darstellt. Beide Proben unterscheiden sich auch hinsichtlich ihrer Gefügestuktur (gleiche Anteile an α - und β -SiC) und ihrer mechanischen Eigenschaften (die entsprechenden Werte für die Bruchzähigkeit K_{1C} liegen bei $(4.4 \pm 0.3) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bzw. $(4.3 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$) kaum voneinander. Für den Verdichtungsprozeß kommt es demnach nicht darauf an, ob das Bor schon bei der Lasersynthese in Form von Diboran zugegeben (SiC/B) oder erst als amorphes Pulver zugemischt wird (SiC). Die beobachteten Unterschiede in den Pulvereigenschaften wirken sich beim Verdichten nicht aus. Das läßt den Schluß zu, daß das Bor schon bei der Lasersynthese an der Partikeloberfläche eingebaut wird oder, was wahrscheinlicher ist, es beim HIP-Vorgang schnell zu den Korngrenzen diffundieren kann, wo die für die SiC-Verdichtung dominierende Korngrenzendiffusion abläuft. Mit steigendem Grobanteil muß die HIP-Temperatur bis auf 1800°C erhöht werden, um dichte Proben zu erhalten. Grobkörniges α -SiC mit 2.5 Gew.% Bor und Kohlenstoff wird bei 1800°C mit 3 h Haltezeit dicht (3.15 gcm^{-3}). Ein unterschiedliches Verhalten ergibt sich in den beiden Systemen für die Bruchzähigkeit in Abhängigkeit vom Grobanteil.

Für SiC/SiC-Verbundwerkstoffe wird bei 20 Gew.% Grobanteil mit $(6.0 \pm 0.1) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ein Optimum erzielt (HIP-Druck 350 MPa, HIP-Temperatur 1600°C, Haltezeit 4 h). In dieser Probe liegt eine extrem bimodale Korngrößenverteilung mit einem Korngrößenverhältnis von über 10 vor, wobei die groben SiC-Partikel mit mittlerer Korngröße 13 μm homogen in einer SiC-Matrix mit Korngröße im Submikrometerbereich verteilt sind. Der hohe Zähigkeitswert läßt sich durch den sogenannten Brückenmechanismus erklären, bei dem die Rißfront durch die groben Partikel zusammengehalten wird, wodurch die für die Rißausbreitung zur Verfügung stehende Energie reduziert wird. Die Bruchzähigkeit von SiC(B)/SiC-Verbundwerkstoffen nimmt im Bereich geringer Grobanteile mit steigendem Grobanteil ebenfalls zu. Sie sinkt bei hohem Grobanteil jedoch nicht wieder ab, und bleibt mit $(5.5 \pm 0.2) \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ unter dem Optimum für SiC/SiC-Verbundwerkstoffe.

Eine Übersicht wichtiger Daten der Arbeit gibt Tab. 8.1.

Parameter	Wert
Pulvererzeugung	
Syntheseverfahren	Laserinduzierte Gasphasenreaktionen (LICVR)
Ausgangssubstanzen	SiH ₄ /C ₂ H ₂ -Gasgemische + Additive (B ₂ H ₆ , NH ₃)
Produkte	SiC-Pulver (SiC, Si/C/B, Si/N, Si/C/N)
Gasheizung	CO ₂ -Laser (10P(20)-Linie, 10.6 μm)
Laserleistung	$P_L = 100$ W (Linienfokus)
Intensität im Laserfokus	$I_L = 5 \cdot 10^7$ Wm ⁻²
Aufheizrate des Gases	$\dot{T} = 7 \cdot 10^6$ K/s
Reaktionstemperatur	$T_{Fl.} \approx 2000$ K
Reaktionsdruck	$p = 50$ kPa
Produktionsrate	$\dot{m} = 50$ g/h
Reaktionseffizienz	$\eta = \geq 95$ %
Filterkapazität	250 g
Pulvercharakterisierung	
Chemische Zusammensetzung	Si: 67.4, C: 30.6, O: 1 Gew.% (nano-SiC)
Metallverunreinigungen	< 10 ppm (Fe, Al, Ca, ...)
Partikelgröße	$d_{TEM} = 15$ nm
Morphizität	β-SiC
Schüttdichte	$\rho = 0.02$ gcm ⁻³
Pulververdichtung	
Verfahren	Heiβisostatisches Pressen (HIP)
HIP-Temperatur	$T_{HIP} = 1600^\circ\text{C}$
HIP-Druck	$p_{HIP} = 350$ MPa
Haltezeit	$t_{HIP} = 4$ h
feinstrukturierte SiC-Keramik aus nano-SiC	
Gründichte	$\rho_{Grün} = 1.24$ gcm ⁻³
HIP-Dichte	$\rho_{HIP} = (3.09 \pm 0.01)$ gcm ⁻³
Mikrohärte	$H_{V10} = (18.2 \pm 0.3)$ GPa
Bruchzähigkeit	$K_{1C} = (4.4 \pm 0.3)$ MPa√m
SiC/SiC-Verbundwerkstoffe aus nano-SiC und grobkörnigem α-SiC (20 Gew.%)	
Gründichte	$\rho_{Grün} = 1.41$ gcm ⁻³
HIP-Dichte	$\rho_{HIP} = (3.03 \pm 0.01)$ gcm ⁻³
Mikrohärte	$H_{V10} = (19.7 \pm 0.2)$ GPa
Bruchzähigkeit	$K_{1C} = (6.0 \pm 0.1)$ MPa√m

Tab. 8.1: Zusammenfassung wichtiger Daten der Arbeit.

Literaturverzeichnis

- [Abel94] J.-M. ABELS. *Programm MFIT zur XPS-Datenauswertung*. Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994.
- [Alex91] R. ALEXANDRESCU, I. MORJAN, E. BORSELLA, S. BOTTI, R. FANTONI, T. DIKONIMOS-MAKRIS, R. GIORGI, UND S. ENZO. Composite ceramic powders obtained by laser induced reactions of silane and amines. *J.Mater.Res.*, 6(11):2442-2451, November 1991.
- [Arzt83] E. ARZT, M.F. ASHBY, UND K.E. EASTERLING. Practical applications of Hot-Isostatic pressing diagrams: Four case studies. *Metallurgical Transactions A*, 14A:211-221, 1983.
- [Baum87] H.R. BAUMGARTNER UND B.R. ROSSING. Pressureless sintering and properties of plasma synthesized SiC powder. In *Proc. of the SiC-Symposium*, pp. 3-15, Columbus, OH (USA), 1987.
- [Biel92] U. BIELESCH, M. BUDDE, M. FISCHBACH, B. FREISINGER, J.H. SCHÄFER, J. UHLENBUSCH, UND W. VIÖL. MIDAS — Ein Multikilowatt-CO₂-Lasersystem mit Mikrowellenanregung. *Laser und Quantenoptik*, 24(2):68-75, 1992.
- [Bile85] R. BILENCHI, I. GIANINONI, M. MUSCI, R. MURRI, UND S. TACCHETTI. CO₂ laser-assisted deposition of boron and phosphorus-doped hydrogenated amorphous silicon. *Appl.Phys.Lett.*, 47(3):279-281, 1985.
- [Bors89b] E. BORSELLA, L. CANEVE, R. FANTONI, S. PICCIRILLO, N. BASILI, UND S. ENZO. Investigation of the mechanism of CO₂ laser driven production of ultrafine sinterable (Si₃N₄ and SiC) powders. *Appl.Surf.Sci.*, 36:213-220, 1989.
- [Bors91a] E. BORSELLA, S. BOTTI, R. FANTONI, R. ALEXANDRESCU, I. MORJAN, T. DIKONIMOS-MAKRIS, R. GIORGI, UND S. ENZO. Composite Si/C/N powder production by laser induced gas phase reactions. *J.Mater.Sci.*, 7:2257-2263, 1991.
- [Bors91b] E. BORSELLA, S. BOTTI, R. FANTONI, R. ALEXANDRESCU, I. MORJAN, T. DIKONIMOS-MAKRIS, R. GIORGI, UND S. MARTELLI. Composite ceramic powders obtained by laser induced reactions. 1991.

- [Bors93] E. BORSELLA, S. BOTTI, R. ALEXANDRESCU, I. MORJAN, T. DIKONIMOS-MAKRIS, R. GIORGI, UND S. MARTELLI. Nanocomposite ceramic powder production by laser-induced gas-phase reactions. *Material Science and Engineering*, A168:177-181, 1993.
- [Brow72] H.C. BROWN. *Boranes in Organic Chemistry*. Cornell University Press, 1972.
- [Bürk91a] P. BÜRKI UND S. LEUTWYLER. Homogeneous nucleation of diamond powder by CO₂-laser-driven gas-phase reaction. *J.Appl.Phys.*, 69(6):3739-3744, 1991.
- [Bürk91b] P. BÜRKI UND S. LEUTWYLER. Synthesis of submicron diamond powders by CO₂-laser pyrolysis of C₂H₄. *Chimia*, 45(1/2):11-13, JAN/FEB 1991.
- [Bürk91c] P. BÜRKI. *CO₂-Laser induzierte Gasphasensynthesen von Siliziumnitrid und Diamant*. Dissertation, Universität Bern, 1991.
- [Cann82a] W.R. CANNON, S.C. DANFORTH, J.H. FLINT, J.S. HAGGERTY, UND R.A. MARRA. Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions: I, process description and modeling. *J.Am.Ceram.Soc.*, 65(7):324-330, July 1982.
- [Cann82b] W.R. CANNON, S.C. DANFORTH, J.S. HAGGERTY, UND R.A. MARRA. Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions: II, process characteristics and process variables. *J.Am.Ceram.Soc.*, 65(7):330-335, July 1982.
- [Cauc88] M. CAUCHETIER, O. CROIX, UND M. LUCE. Laser synthesis of silicon carbide powders from silane and hydrocarbon mixtures. *Adv.Ceram.Mat.*, 3(6):548-552, 1988.
- [Cauc89] M. CAUCHETIER, O. CROIX, M. LANCE, C. ROBERT, UND M. LUCE. Laser synthesis and characterization of ultrafine Si/C/N powders. In *Euro-Ceramics: Processing of Ceramics*, Vol. 1, pp. 1.130-1.134, London, 1989. Elsevier Applied Science.
- [Cauc91] M. CAUCHETIER, O. CROIX, M. LUCE, M.I. BARATON, T. MERLE, UND P. QUINTARD. Nanometric Si/C/N composite powders: Laser synthesis and IR characterization. *J.European Ceram.Soc.*, 8(4):215-219, 1991.
- [Chen90a] I.W. CHEN UND L.A. XUE. Development of superplastic structural ceramics. *J.Am.Ceram.Soc.*, 73(9):2585-2609, 1990.
- [Chen90c] L. CHEN, T. GOTO, UND T. HIRAI. State of boron in chemical vapour-deposited SiC-B composite powders. *J.Mater.Sci.Lett.*, 9:997-999, 1990.

- [Choy91] W.J. CHOYKE UND G. PENSL. Siliziumkarbid – Halbleiter für die neunziger Jahre. *Phys.Bl.*, 47(3):212–214, 1991.
- [Demt82] W. DEMTRÖDER. *Laser Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin, 2., überarbeitete Auflage, 1982.
- [Demt91] W. DEMTRÖDER. *Laser-Spektroskopie*. Springer-Verlag, Berlin, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage, 1991.
- [Doer90] T. DOERK. Aufbau und Erprobung einer Testkammer zur Aufnahme von CARS-Spektren und zur Interpretation von CARS-Signalen eines plasmachemischen Experiments. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1990.
- [Doer93] T. DOERK, J. EHLBECK, P. JAUERNIK, J. STANCO, J. UHLENBUSCH, UND T. WOTTKA. Diagnostics of a microwave CO₂ laser discharge by means of narrow-band BOXCARS. *J.Phys.D*, 26:1015–1022, 1993.
- [Drüh92] M.A. DRÜHE. Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Temperatur- und Dichteprofilen an einer laserchemischen Reaktionskammer mit Hilfe der Kohärenten Anti-Stokes-Raman-Streuung. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1992.
- [Eh1b93] J. EHLBECK. *BoxCARS-Untersuchungen der vibratorischen Besetzungsdichteverteilung von N₂ und CO in einer mikrowellenangeregten CO₂-Lasorentladung*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1993.
- [Evan79] A.G. EVANS. Fracture toughness: The role of indentation techniques. In S.W. FREIMAN, Hrsg., *Fracture mechanics applied to brittle materials*, pp. 112–135. American Society for Testing and Materials, 1979.
- [Flin84] J.H. FLINT UND J.S. HAGGERTY. Ceramic powders from laser driven reactions. In *SPIE Vol.458: Applications of Lasers to Industrial Chemistry*, pp. 108–113. The International Society for Optical Engineering, 1984.
- [Flin86] J.H. FLINT, R.A. MARRA UND J.S. HAGGERTY. Powder Temperature, Size, and Number Density in Laser-Driven Reactions. *Aerosol Science and Technology*, 5:249–260, 1986.
- [Förs90] J. FÖRSTER. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Optimierung der Produktion von Mikropartikeln im Strahlungsfeld eines CO₂-Lasers. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1990.
- [Förs91] J. FÖRSTER, M.V. HOESSLIN, J.H. SCHÄFER, J. UHLENBUSCH, UND W. VIÖL. Optimization of CO₂ laser assisted synthesis of ultrafine

- silicon and silicon carbide powders. In U. EHLEMANN, H.G. LER-GON, UND K. WIESEMANN, Hrsg., *Proc. 10th Int. Sym. Plasma Chem.*, Vol. 1, pp. 23p1-23p6, Bochum, Germany, August 1991.
- [Förs93a] J. FÖRSTER. Arbeitsbericht für den Zeitraum 1.2.1993 - 30.4.1993 zur Arbeit: Laserchemisches Verfahren zur Erzeugung nanokörniger Substanzen. Forschungszentrum Jülich (KFA-IWE 2), Mai 1993.
- [Förs93b] J. FÖRSTER, M.V. HOESSLIN, J.H. SCHÄFER, UND J. UHLEN-BUSCH. Synthesis of ultrafine silicon carbide by CO₂ laser pyrolysis. In J. HARRY, Hrsg., *Proc. 11th Int. Sym. Plasma Chem.*, pp. 1739-1744, Loughborough, England, August 1993.
- [Förs94a] J. FÖRSTER, M.V. HOESSLIN, J.H. SCHÄFER, UND J. UHLENBUSCH. BoxCARS temperature diagnostics of a CO₂ laser induced process for SiC and boron doped SiC powder synthesis. In *XIII European CARS Workshop*, Gif sur Yvette, France, March, 21 - 22 1994.
- [Förs94b] J. FÖRSTER, R. VASSEN, UND D. STÖVER. Improvement of fracture toughness in hot isostatically pressed mixtures of ultrafine and coarse grained SiC ceramics. accepted for publication in *J.Mater.Sci.Lett.*, 1994.
- [Fuß94] W. FUSS. *Private Mitteilungen*. Max-Planck Institut für Quantenoptik, München, 1994.
- [Gili93] R. GILISSEN, J.P. ERAUW, J. SCHRIJVERS, M. CAUCHETIER, M. LUCE, UND N. HERLIN. Encapsulation HIPing of laser synthe-sized nanosize silicon carbide. In *Proc.Sym. on ultrafine Particles and nanostructured Materials*, Stokholm, Schweden, 1993.
- [Girs94] S.L. GIRSHICK. Particle nucleation and growth in thermal plasmas. *Plasma Sources Sci.Technol.*, 3:388-394, 1994.
- [Greg83] E.A. GREGORY, M.M. MARICQ, R.M. SIDDLES, C.T. WICKHAM-JONES, UND C.J.S.M. SIMPSON. Vibrational relaxation of gaseous CO($v = 1$) and N₂($v = 1$) from 300 K to liquid temperatures: A comparison with liquid state relaxation. *J.Chem.Phys.*, 78(6):3881-3892, 1983.
- [Hage93] TH. HAGEN. Experimentelle und theoretische Untersuchungen der Ab-sorption von CO₂-Laserstrahlung durch gasförmige Substanzen für la-serchemische Prozesse im Wellenlängenbereich zwischen 9.2 μm und 10.8 μm . Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1993.
- [Hagg81] J.S. HAGGERTY UND W.R. CANNON. Sinterable powders from laser-driven reactions. In J.I. STEINFELD, Hrsg., *Laser Induced Chemical Processes*, Kapitel 3, pp. 165-241. Plenum Press, New York, 1981.

- [Hagg87] J.S. HAGGERTY, G.J. GARVEY, H.J. FLINT, B.W. SHELDON, M. AOKI, M. OKUYAMA, J.E. RITTER UND S.V. NAIR. Processing and properties of reaction bonded silicon nitride and sintered silicon carbide made from laser synthesized powders. *J.Am.Ceram.Soc.*, 11(1-4):87-90, 1987.
- [Hahn91] H. HAHN UND R.S. AVERBACK. Low-Temperature Creep of Nanocrystalline Titanium (IV) Oxide. *J.Am.Ceram.Soc.*, 74(11):2918, 1991.
- [Haya87] C. HAYASHI. Ultrafine particles. *Physics Today*, pp. 44-51, December 1987.
- [Hoes89] M.V. HOESSLIN, R. KOCH, J.H. SCHÄFER, J. UHLENBUSCH, UND W. VIÖL. Synthesis of ultrafine silicon carbide powders by means of a CO₂ laser. In R. D'AGOSTINI, Hrsg., *Proc. 9th Int. Sym. Plasma Chem.*, pp. 854-859, Bari, Italy, 1989.
- [Hoes93] M.V. HOESSLIN. *Aufbau einer BoxCARS-Diagnostik zur Messung von räumlichen Dichte- und Temperaturprofilen in einer laserinduzierten chemischen Reaktionszone*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1993.
- [Hoes94] M.V. HOESSLIN, J. FÖRSTER, J.H. SCHÄFER, UND J. UHLENBUSCH. CARS diagnostic of a CO₂ laser pyrolytic experiment for the production of nanosized ceramic powders. *Appl.Phys.B*, 60, 1995.
- [Jaue91] P. JAUERNIK. *Entwicklung eines BoxCARS-Experiments zur Diagnostik einer Kohlendioxidlaser-Entladung*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1991.
- [John76] J.W.C. JOHNS, W.A. KREINER, UND J. SUSSKIND. Measurement and analysis of the ν_4 band of silane. *J.Mol.Spectrosc.*, 60:400-411, 1976.
- [Kais94a] A. KAISER. *Unveröffentlichte Ergebnisse*. Forschungszentrum Jülich, IWE 2, Jülich, 1994.
- [Kais94b] A. KAISER, R. VASSEN, D. STÖVER, H.-P. BUCHKREMER, J. FÖRSTER AND J. UHLENBUSCH. Si₃N₄/SiC composites using conventional and nanosized powders. *Nano94 Conference Proceedings*, Stuttgart, Germany, October 1994.
- [Karc87] J. KARCH, R. BIRRINGER UND H. GLEITER. Ceramics ductile at low temperature. *Nature*, 330:556, 1987.
- [Kirk74] G.F. KIRKBRIGHT UND M. SARGENT. *Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy*. Academic Press, London, 1974.
- [Kneu89] F.K. KNEUBÜHL UND M.W. SIGRIST. *Lasers*. B.G. Teubner, London, 2., völlig überarbeitete und ergänzte Auflage, 1989.

- [Koch88] R. KOCH. Untersuchungen zur Bildung von Mikropartikeln durch chemische Reaktionen im Strahlungsfeld eines Hochleistungs-CO₂-Lasers. Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1988.
- [Koda88] H. KODAMA UND T. MIYOSHI. Preparation of Fine-Grained SiC Ceramics from Pyrolyzed Polycarbosilane. *Adv.Ceram.Mater.*, 3(2):177-179, 1988.
- [Krie90] J. KRIEGESMANN. *Technische Keramik*. Vulkan Verlag, Essen, 1990.
- [Lih94] J.-M. LIHRMANN UND M. CAUCHETIER. A model for the formation of nanosized SiC powders by laser-induced gas-phase reaction. *J.European Ceram.Soc.*, 13:41-46, 1994.
- [Lord51] R.C. LORD UND E. NIELSEN. The vibrational spectra of diborane and some of its isotopic derivatives. *J.Chem.Phys.*, 19(1):1-10, 1951.
- [Mayo93] M.J. MAYO, D.C. HAGUE, UND D.-J. CHEN. Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity. *Mater.Sci.Eng.*, A166:145-159, 1993.
- [Padt94] N.P. PADTURE. In Situ-Toughened Silicon Carbide. *J.Am.Ceram.Soc.*, 77:519, 1994.
- [Sawa87] K. SAWANO, J.S. HAGGERTY, UND H.K. BOWEN. Formation of SiC Powder from Laser Heated Vapor Phase Reactions. *J.Ceram.Soc.Jpn.Inter.Ed.*, 95:59-64, 1987.
- [Schm94] H. SCHMIDT. *Private Mitteilung*. Institut für neue Materialien (INM), Saarbrücken, 1994.
- [Seah79] M.P. SEAH UND W.A. DENCH. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids. *Surf.Interface Anal.*, 1(1):2-11, 1979.
- [Shen92] T.D. SHEN, K.Y. WANG, M.X. QUAN, UND J.T. WANG. Formation of nanocrystalline Fe/SiC composite by mechanical alloying. *J.Mater.Sci.Lett.*, 11:1576-1578, 1992.
- [Shir79] D.A. SHIRLEY. *Phys.Rev.*, B5:4709, 1979.
- [Staf88] H. STAFAST. Initial Steps in the Photochemical Vapour Deposition of Amorphous Silicon. *Appl.Phys.A*, 45:93-102, 1988.
- [Stau83] N.C. STAUFFER. Using the CO₂ laser to make ceramic powders. *Laser Focus/Electro-Optics*, pp. 22-29, December 1983.
- [Swif83] P. SWIFT, D. SHUTTLEWORTH UND M.P. SEAH. Static Charge Referencing Techniques. In *Practical Surface Analysis*, pp.437-444, John Wiley and Sons 1983.

- [Vaße92a] R. VASSEN UND D. STÖVER. Compaction mechanisms of ultrafine SiC powders. *Powder Technology*, 72:223-226, 1992.
- [Vaße92c] R. VASSEN, D. STÖVER, H.-P. BUCHKREMER, UND J. FÖRSTER. Compaction of nanosized ceramic powders. In *Proc. of the 1992 Powder Metallurgy World Congress*, San Francisco, June 1992.
- [Vaße93a] R. VASSEN, J. FÖRSTER, UND H.-P. BUCHKREMER. HIPing conventional Si₃N₄ and ultrafine SiC powder mixtures. In *Proc. Sym. on ultrafine particles and nanostructured materials in HIP93*, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, March 1993.
- [Vaße93b] R. VASSEN UND D. STÖVER. Oxidation of ultrafine (Si-)SiC powders. *J.Mater.Sci.*, 1993.
- [Vaße93c] R. VASSEN, D. STÖVER, UND J. UHLENBUSCH. Sintering and grain-growth of ultrafine amorphous SiCSi powder mixtures. In: *Euro-Ceramics II*, Herausgeber: F. Kaul, Vol. 2:791-797, 1993.
- [Vaße93d] R. VASSEN UND D. STÖVER. HIP densification of nanophase SiC. In *British Ceram.Proc., Nanoceramics*, 51:79, Bourne Press Ltd., Bournemouth, 1993.
- [Vaße94b] R. VASSEN, J. FÖRSTER, A. YEHIA, K. HAMMELMANN, H. BOLT, UND D. STÖVER. Development Of Low-Z Materials For Plasma Facing, Structural Applications In Fusion Reactors. In *SOFT 1994*, 1994.
- [Vaße94c] R. VASSEN. *Private Mitteilungen*. Forschungszentrum Jülich, IWE 2, Jülich, 1994.
- [Vaße94d] R. VASSEN, J. FÖRSTER, UND D. STÖVER. Toughening of SiC ceramics by a bimodal grain size distribution produced by HIPing ultrafine and coarse grained powders. *Nano94 Conference Proceedings*, Stuttgart, Germany, October 1994.
- [Vaße94e] R. VASSEN. *Unveröffentlichte Ergebnisse*. Forschungszentrum Jülich, IWE 2, Jülich, 1994.
- [Viöl88] W. VIÖL. *Hochleistungs-CO₂-Laserpulse hoher Repetitionsfrequenz zur Erzeugung optischer Entladungen*. Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1988.
- [Viöl94] W. VIÖL. *Gütegeschaltete Niederdruck-CO₂-Laser*. Habilitationsschrift, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1994.
- [Vogt84] G.J. VOGT, C.M. HOLLABAUGH, D.E. HULL, L.R. NEWKIRK, UND J.J. PETROVIC. Novel RF-plasma system for the synthesis of ultrafine, ultrapure SiC and Si₃N₄. *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 30:283-289, 1984.

- [Vogt87] G.J. VOGT, D.S. PHILLIPS, UND T.N. TAYLOR. Plasma synthesis and characterization of ultrafine SiC. *Advances in Ceramics*, 21:203-215, 1987.
- [Waka90] F. WAKAI, Y. KODAMA, S. SAKAGUCHI, N. MURAYAMA, K. IZAKI, UND K. NIHARA. A superplastic covalent crystal composite. *Nature*, 344:421-423, 1990.
- [Webe72] H. WEBER UND G. HERZIGER. *Laser*. Physik Verlag, 1972.
- [Wehl93] C. WEHLING. *Plasmasynthese und Sinterverhalten von β -Siliziumcarbid*. Dissertation, Technische Universität Berlin, Fachbereich 17 Werkstoffwissenschaften, 1993.
- [Wint89] J. WINTER, H.G. ESSER, L. LÖNEN, V. PHILIPPS, H. REIMER, J.V. SEGGERN, J. SCHLÜTER, E. VIETZKE, F. WAELEBROECK, P. WIENHOLD, T. BANNO, D. RINGER, UND S. VEPREK. Boronization in TEXTOR. *J.Nucl.Mater.*, 30:283-289, 1984.
- [Wölf88] E.R. WÖLFEL. Schnelle Röntgen-Pulverdiffraktometrie. *Nach.Chem.Tech.Lab.*, 36(5):506-515, 1988.
- [Zhu93] J.Y. ZHU UND D. DUNN-RAKIN. CARS Thermometry in High Temperature Gradients. *Appl.Phys.B*, 56:47-55, 1993.

Danksagung

Folgenden Personen sei hiermit mein herzlicher Dank ausgesprochen:

Herrn Prof. Dr. J. Uhlenbusch danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse an den Experimenten, die Bereitstellung des interessanten und vielseitigen Arbeitsplatzes, die kritische Durchsicht des Manuskripts und die Übernahme des Referats.

Herrn Prof. Dr. J.W. Schultze danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Den Herren Prof. Dr. R. Hecker und Dr. D. Stöver danke ich für die freundliche Aufnahme am Institut für Werkstoffe der Energietechnik (IWE 2) des Forschungszentrums Jülich (KFA) und ihr Interesse an dieser Arbeit.

Herrn Dr. M. v. Hoesslin danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit beim Betrieb des Experiments zur Laserpyrolyse und bei den CARS-Messungen, sowie für hilfreiche Diskussionen bei der Interpretation der gemessenen Temperaturprofile und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Dr. R. Vaßen danke ich für die hilfreichen geführten Diskussionen, für seine intensive Betreuung, die mir insbesondere den Einstieg in die Pulververarbeitung sehr erleichtert hat, und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Für die Durchführung von Analysen und die Hilfe bei der Interpretation der Ergebnisse, ebenso für die Bereitstellung des Meßplatzes und von Arbeitsmaterial danke ich den Herren Dr. W. Fischer und P. Lersch (Röntgendiffraktogramme), Dr. H. Heckner (chemische Analysen) und Dr. T. Serpekian (REM-Aufnahmen) von der KFA Jülich, Herrn Dr. K. Zierold und Frau U. Feldmann vom Max-Planck-Institut für Molekularphysiologie in Dortmund (TEM-Aufnahmen), den Herren Prof. Dr. H.-H. Strehblow und Dipl.-Phys. D. Hecht vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (XPS-Spektren), Herrn R. Döring von der Firma Perkin-Elmer in Düsseldorf (FTIR-Messplatz) und Herrn Karle von der Firma Ultrafilter aus Haan (Filtermaterial zur Pulverabscheidung).

Den Werkstattangehörigen des Instituts für Laser- und Plasmaphysik und des Instituts für Werkstoffe der Energietechnik unter der Leitung der Herren M. Rosemann, L. Kiehl und G. Mattonet danke ich vielmals für die schnelle Lösung der umfangreichen technischen Fragestellungen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Laser- und Plasmaphysik der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf und des Instituts für Werkstoffe der Energietechnik (IWE 2 der Forschungsanlage Jülich) bedanke ich mich für die Unterstützung und ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Mein besonderer Dank gilt hier Herrn Dr. J.H. Schäfer, den Herren Diplomphysikern Th. Hagen, P. Buchner, A. Kaiser und Frau S. Schwartz.

Dem Land NRW (Aktenzeichen VI A1 — 800 923 89— und IV A1 — 213 013 92 —) und dem Forschungszentrum Jülich (KFA) danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projekts Laserchemie.

SECRET

1. The first part of the document is a general introduction to the subject of the report. It discusses the importance of the information being presented and the scope of the study.

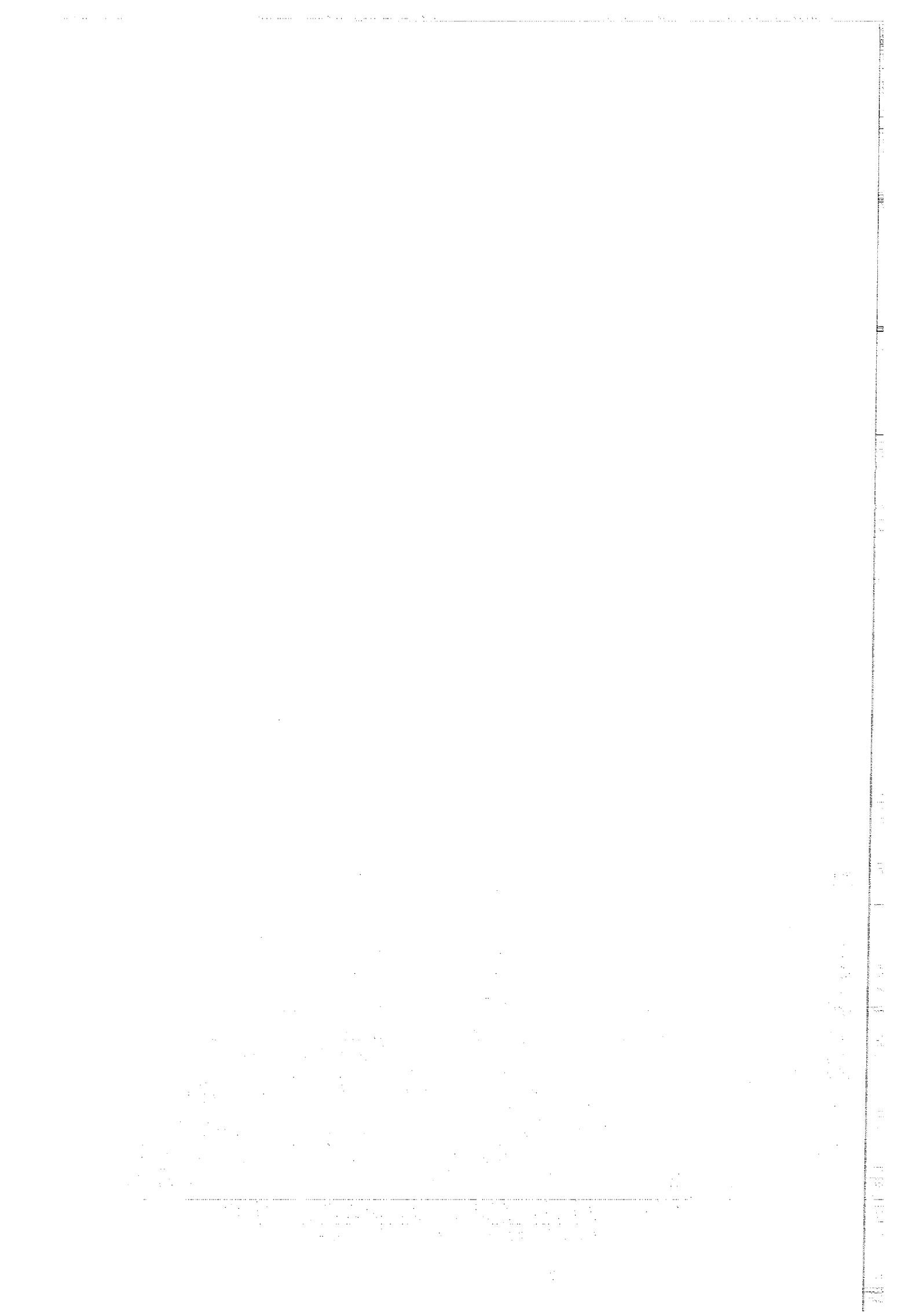
2. The second part of the document is a detailed description of the methods used in the study. This includes a discussion of the data sources, the sampling techniques, and the statistical methods employed.

3. The third part of the document is a presentation of the results of the study. This section includes a series of tables and graphs that illustrate the findings of the research. The data shows a clear trend in the variables being studied.

4. The fourth part of the document is a discussion of the implications of the findings. This section explores the potential applications of the research and the limitations of the study.

5. The fifth part of the document is a conclusion that summarizes the main points of the report. It reiterates the key findings and offers some final thoughts on the subject.

6. The final part of the document is a list of references that cites the sources of the information used in the study. This includes books, articles, and other relevant documents.



Jüli-3070
Mai 1995
ISSN 0944-2952