

**Beitrag zur Entwicklung eines
Membranreaktors:
Herstellung dünner metallischer
Schichten auf porösen keramischen
Supporten**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der Technischen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Angela Büttner

Kiel

2003

1. Gutachter: Prof. Dr. F. Faupel

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Föll

Datum der mündlichen Prüfung: 19. September 2003

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1-1
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	2-5
2.1	Terminologie.....	2-5
2.2	Membranen, membrangesteuerte Prozesse.....	2-7
2.3	Klassifikation, Konfiguration, Funktion.....	2-8
2.3.1	Klassifikation anorganischer Membranen.....	2-8
2.3.2	Konfiguration von Membranreaktoren.....	2-10
2.3.3	Funktionsweise einer Gasseparationsmembran.....	2-11
2.3.4	Sauerstoffseparation – Überblick über Methoden.....	2-12
2.4	Keramische Substrate, Aluminiumoxid.....	2-13
2.4.1	Keramik – Definition und allgemeine Eigenschaften.....	2-13
2.4.2	Aluminiumoxid – kristallchemische und strukturelle Eigenschaften.....	2-14
2.4.3	Aluminiumoxid – Synthese und formgebende Verfahren.....	2-14
2.5	Separierende Schicht, Silberfilm.....	2-18
2.5.1	Präparation „Dünner Schichten“ über PVD-Verfahren.....	2-18
2.5.2	Keimbildung und Wachstum.....	2-20
2.5.3	Silber - physikalische und chemische Eigenschaften.....	2-22
2.6	Metallbeschichtungen, Haftungsproblematik.....	2-23
2.6.1	Grenzflächenchemie, Grenzflächenphysik - Literaturvergleich.....	2-24
2.6.2	Morphologie und Mikrogeometrie der Grenzfläche.....	2-31

3	ANALYTISCHE METHODEN	3-35
3.1	Charakterisierung von Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)	3-35
3.1.1	Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops	3-35
3.1.2	Das Sekundärelektronenbild	3-37
3.1.3	Identifizierung von Defekten in dünnen Silberschichten.....	3-38
3.2	Charakterisierung von Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM).....	3-39
3.2.1	Betriebsarten eines Rasterkraftmikroskops.....	3-40
3.2.2	Spitzeninduzierte Meßfehler.....	3-42
3.2.3	Ermittlung der Rauheit einer Probenoberfläche	3-42
3.3	Charakterisierung von Oberflächen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD).....	3-44
3.3.1	Absorption von Röntgenstrahlen - Berechnung der Eindringtiefe.....	3-44
3.3.2	Beugung von Röntgenstrahlen und das Braggsche Gesetz.....	3-45
3.3.3	Teilchengrößenbestimmung nach P. Scherrer (1918).....	3-46
3.3.4	Aussagen zur Textur eines Filmes	3-49
3.4	Methoden zur Charakterisierung eines Sols.....	3-50
3.4.1	Zetapotentialbestimmung über Laserdopplerelektrophorese	3-50
3.4.2	Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porenradienverteilung	3-53
3.5	Untersuchung der Filmdichtheit nach der Druckanstiegsmethode mit einem Lecksucher	3-58
3.6	Überprüfung der Substratadhäsion von Filmen mit dem Scotch Tape Test.....	3-59
3.7	Oberflächencharakterisierung mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	3-59
3.7.1	Wechselwirkung von Photonen mit Materie.....	3-59
3.7.2	Wechselwirkung von Elektronen mit Materie	3-60
3.7.3	Aufbau eines Photoemissionsspektrums.....	3-62
3.7.4	Informationsgehalt bzw. Interpretationsmöglichkeiten	3-64
4	DICHTE SILBERFILME GESTÜTZT VON PORÖSEN AL₂O₃-SUBSTRATEN - THERMISCHES VERDAMPFEN	4-67
4.1	Vorversuche - Beschichtung von dichten Al ₂ O ₃ -Substraten (CeramTec).....	4-68
4.2	Weiterführende Versuche - Beschichtung von porösen Al ₂ O ₃ -Substraten (HITK)	4-70
4.2.1	Aufdampfanlage 1 – kreuzförmiger Stahlrezipient.....	4-70
4.2.2	Aufdampfanlage 2 – zylinderförmiger Glasrezipient	4-80
5	DICHTE SILBERFILME GESTÜTZT VON PORÖSEN AL₂O₃-SUBSTRATEN - KATHODENZERSTÄUBUNG (DC-SPUTTERN).....	5-92
5.1	Vorversuche zum Sputtern von Silber	5-93
5.2	Weiterführende Versuche - Beschichtung von porösen Al ₂ O ₃ -Substraten (HITK) ...	5-103
5.2.1	Experimente am Institut für Materialphysik, Universität Göttingen	5-103
5.2.2	Experimente an der Technischen Fakultät, Universität Kiel	5-113

6	OPTIMIERUNG UND MODIFIZIERUNG DER PORÖSEN AL₂O₃-SUBSTRATE.....	6-131
6.1	Beschichtung von porösen Al ₂ O ₃ -Substraten mit reinem Böhmit-Sol	6-131
6.2	Beschichtung von porösen Al ₂ O ₃ -Substraten mit modifizierten Böhmit-Solen	6-137
6.2.1	Variante 1 – Zugabe von kolloidal stabilisiertem Silber zum Böhmit-Sol.....	6-139
6.2.2	Variante 2 – Lösung von Silbernitrat im Böhmit-Sol.....	6-140
6.2.3	Variante 3 – Zugabe von Silbernitratlösung zum Böhmit-Sol	6-141
6.2.4	Variante 4 – Auftrag einer Silbernitratlösung auf die γ -Al ₂ O ₃ -Schicht.....	6-143
6.3	Ursachen der Haftungssteigerung	6-151
7	EINSATZ VON CHROM ALS HAFTVERMITTLER.....	7-164
7.1	Kondensationskoeffizienten von Silber auf Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit von der Chromkonzentration an der Grenzfläche.....	7-165
7.1.1	Einfluß der Clustergröße auf das Photoemissionssignal	7-167
7.1.2	Clustergrößenbestimmung.....	7-168
7.2	Steigerung der Haftfestigkeit von Silberfilmen durch Dotierung der Silber/Al ₂ O ₃ -Grenzflächen mit Chrom	7-170
7.2.1	Aufbau der Beschichtungsanlage	7-170
7.2.2	Beschichtungsexperimente	7-172
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	8-175
9	LITERATURVERZEICHNIS	9-178

ANHANG

DANKSAGUNG

1 Einleitung

Membranbasierte Verfahren zur Trennung von Stoffgemischen haben seit der Entwicklung der ersten künstlichen Membran vor etwa 40 Jahren eine enorme wirtschaftliche Bedeutung erlangt. Die hohen wirtschaftlichen Erwartungen, die vielfältigen und sich ständig erweiternden Einsatzmöglichkeiten sowie die sich daraus ableitenden technologischen Erfordernisse stellen bereits seit Jahren die Herstellung und Optimierung von Membranen in den Mittelpunkt wissenschaftlichen Interesses.

Membranen kommen beispielsweise bei der Abwasserbehandlung, der Meerwasserentsalzung, in der Pharma- und Lebensmittelindustrie sowie im medizintechnischen Bereich als Komponenten in künstlichen Nieren oder Lungen zum Einsatz.

Grundsätzlich kann eine Membran als Barriere zwischen unterschiedlichen Stoffen bzw. unterschiedlich konzentrierten Stoffgemischen oder Lösungen beschrieben werden. An und in einer solchen Membran finden Transportvorgänge statt, welche zum Ausgleich eines Konzentrationsgefälles oder einer Druckdifferenz führen. Die technische Bedeutung einer Membran ergibt sich aus ihrer Eigenschaft zwischen Komponenten auf makroskopischer bis molekularer Ebene zu unterscheiden. Diese Eigenschaft wird als Selektivität bezeichnet. Außer durch ihre Selektivität wird eine Membran durch ihre Leistungsfähigkeit - die sogenannte Permeabilität - charakterisiert. Eine Membran kann sowohl in einem flüssigen Medium wie auch in der Gasphase betrieben werden. Das Medium muß einzig die Stoffzufuhr und -abfuhr gewährleisten.

So vielfältig wie die Einsatzmöglichkeiten, so unterschiedlich sind die Anforderungen im Hinblick auf physikalische und chemische Eigenschaften, welche an Membranen gestellt werden. Um diesen Anforderungen zu entsprechen, müssen Membranmaterial und Membranaufbau der späteren Verwendung angepaßt werden. Membranen können natürlichen und synthetischen Ursprungs sein, aus einem einzigen Material oder aus Materialverbunden bestehen und als Monoschicht- und Mehrschichtmembranen konzipiert sein; Membranen können sogar unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Festkörpermembranen entsprechen allerdings dem Normalfall.

Die Entwicklung von Membranreaktoren für die partielle Oxidation wurde 1999 als neue Aufgabe am Institut für Chemie in Teltow, einer Außenstelle des GKSS Forschungszentrums in Geesthacht, formuliert. Eine allgemeine Teilaufgabe besteht dabei in der flächigen Dosierung von Sauerstoff in einen Reaktorraum, um dort die partielle Oxidation eines Reaktionspartners einzuleiten. Die Zufuhr von Sauerstoff kann aus einem Speicher oder über eine ausschließlich für Sauerstoff durchlässige Membran erfolgen.

Die bekanntesten Membranmaterialien für die Sauerstoffabtrennung sind Verbindungen vom Fluorit-Typ (AO_2) wie $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ oder CeO_2 und Verbindungen vom Perovskit-Typ (ABO_3) wie $\text{SrCoO}_{3-\delta}$. Silber ist ebenfalls ein bekannter Sauerstoffleiter und stellt insbesondere aufgrund seiner sehr hohen Selektivität ein vielversprechendes Membranmaterial dar.

Problematisch beim Einsatz metallischer Membranen sind einerseits der hohe Transportwiderstand in massiven metallischen Schichten, andererseits die hohen Kosten der in Frage kommenden Metalle (z. B. Silber oder Palladium). Um den Transportwiderstand zu senken, muß die Schichtdicke dieser Metallmembranen reduziert werden. Die Reduzierung der Schichtdicke macht wiederum den Einsatz von Supporten erforderlich, welche die mechanische Stabilität der Metallmembran übernehmen. Durch derartige gestützte, dünne Silberfilme können bei entsprechend hohen Prozeßtemperaturen höhere Sauerstoffpermeabilitäten erzielt werden, als bei herkömmlichen Ionen- oder Mischleitern möglich sind. Die hohen Prozeßtemperaturen und die chemische Umgebung im Reaktionsraum machen den Einsatz von Polymersupporten unmöglich. Keramische Supporte stellen im Vergleich dazu eine vielversprechende Alternative dar. Aluminiumoxid ist bekannt für seine hervorragende thermische und chemische Stabilität und kommerziell als Substrat in unterschiedlichsten Abmessungen, Körnungen, Porositäten und Oberflächenmorphologien erhältlich. Die Materialkombination Silber/Aluminiumoxid wird bereits erfolgreich für katalytische Anwendungen eingesetzt. Die Anforderungen an katalytische Silberschichten unterscheiden sich allerdings maßgeblich von den Anforderungen an hochselektive, als Gasseparationsmembran wirkende Silberfilme. Aus diesem Grund können die bei der Herstellung von Katalysatoren eingesetzten Verfahren nicht auf die Präparation von Silbermembranen übertragen werden.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit, welche in ein gemeinsames Forschungsvorhaben des GKSS Forschungszentrums und der Technischen Fakultät der Universität Kiel eingegliedert war, sollten Schichtdicke und Mikrostruktur von gestützten Silberfilmen so optimiert werden, daß die Permeationsgeschwindigkeit bei gleichbleibend guter Selektivität maximiert wird und die thermische und mechanische Stabilität des gesamten Membran-Support-Verbundes dem späteren Einsatz angemessen ist. Die Hauptaufgabe bestand zunächst darin, Silberfilme über physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD) auf poröse Aluminiumoxidsubstrate aufzubringen, diese mit den vorhandenen oberflächenanalytischen Methoden zu charakterisieren und auf ihre Eignung als Membran zu überprüfen. Vordringliches Ziel war es, nominell dichte und gut haftende Silberfilme auf die vom Hermsdorfer Institut für Keramik (HITK) hergestellten Multilagensubstrate aufzubringen.

Zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten wurden über die Präparation von dünnen Palladiumfilmen zur Wasserstoffseparation veröffentlicht [Collins und Way (1993)], [Jayaraman und Lin (1995)], [Jayaraman et al. (1995)], [Hongbin et al. (1995)], [Shu et al. (1997)]. Aus diesen Arbeiten wurden Anhaltspunkte und Startwerte für die Präparationsbedingungen der hier abgeschiedenen Silberfilme übernommen. Im wesentlichen werden die Filmeigenschaften durch das Depositionsverfahren (hier: thermisches Verdampfen und Kathodenzerstäubung), die Substrattemperaturen, die Depositionsraten und die Schichtdicke der Filme bestimmt.

Die morphologische Charakterisierung der Silberfilme erfolgte mit Hilfe verschiedener Profilometer (mechanisch, optisch) und Mikroskope (Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop, Rasterkraftmikroskop). Außerdem wurden die Silberfilme röntgendiffraktometrisch bezüglich ihrer Orientierung und einer möglichen Texturierung analysiert und in einem He-Lecktester auf ihre Gasdichtheit überprüft. Ein Gerät zum Durchführen von Schältest und ein einfacher Scotch Tape Test dienten der Untersuchung der Haftfestigkeit der Filme. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde die Reinheit der Substratoberflächen und die chemische Umgebung der Silberfilme untersucht. Außerdem wurde ein am Lehrstuhl für Materialverbunde entwickeltes Verfahren zur Kondensationskoeffizientenbestimmung in Verbindung mit einer Clustergrößenabschätzung aus Photoemissionsmessungen angewandt.

Die zu Beginn der Arbeiten zur Verfügung stehenden Anlagen wurden – basierend auf den Versuchsergebnissen der einzelnen experimentellen Serien – sukzessiv modifiziert und erweitert. Um den logischen Fluß zu verdeutlichen und die Einzelschritte bei der Bearbeitung der Aufgabenstellung verständlich zu präsentieren, werden die durchgeführten Arbeiten in weitestgehend chronologischer Reihenfolge mit Zwischenbilanzen und Schlußfolgerungen für die jeweiligen Anschlußexperimente vorgestellt.

In dem folgenden Kapitel 2 werden zunächst allgemeine Grundlagen über Membranen, deren mögliche Klassifikationen und ihre Funktionsweise als Gasseparationsmembran vorgestellt. Die in dieser Arbeit eingesetzten Materialien Silber und Aluminiumoxid werden kurz charakterisiert, und es wird ein Literaturüberblick über Metallbeschichtungen und die damit einhergehende Haftungsproblematik gegeben. Daran schließt sich Kapitel 3 mit einer ausführlichen Beschreibung der im Zusammenhang mit dieser Arbeit eingesetzten Analysemethoden an.

In den experimentellen Kapiteln 4 und 5 wird die Präparation und Optimierung der Silberfilme im Hinblick auf ihre Gasdichtheit beschrieben. Die Kapitel 6 und 7 konzentrieren sich auf die Haftungsproblematik der Silberfilme auf den porösen Keramiksubstraten.

Im Kapitel 8 werden die Experimente und ihre Ergebnisse zusammengefaßt und im Hinblick auf die Aufgabenstellung bewertet. Abschließend wird auf offen gebliebene Fragen und denkbare, weiterführende Untersuchungen und Experimente hingewiesen.

2 Theoretische Grundlagen

Ziel dieser Doktorarbeit war es, dichte Silberfilme auf hierfür vorgesehene poröse Keramiksubstrate aufzubringen, diese zu charakterisieren und im Hinblick auf einen späteren Einsatz als sauerstoffselektive Membran zu optimieren.

Im nachfolgenden Kapitel werden zunächst die in diesem Zusammenhang wichtigsten Begriffe gemäß der offiziellen Terminologie (IUPAC, Quelle: [Koros et al. (1996)]) definiert, bevor im Anschluß auf die allgemeine Funktionsweise und die unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten von Membranen eingegangen wird. Gemäß bestimmten Charakteristika (Struktur, Material, Selektivität) können Membranen verschiedenen Gruppen zugeordnet werden. Es erfolgt eine Abgrenzung des im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Membrantyps. Physikalische, chemische und strukturelle Eigenschaften sowie Vor- und Nachteile der verwandten Materialien werden erläutert und relevante Syntheseverfahren vorgestellt.

2.1 Terminologie

Membran	Struktur mit einer sehr viel größeren lateralen als vertikalen Ausdehnung durch welche hindurch ein Massentransport bei Vorhandensein einer treibenden Kraft möglich ist.
Natürliche/synthetische M.	Membran natürlichen/synthetischen Ursprungs.
Dichte/poröse M.	Membran ohne nachweisbare Poren/Membran, deren Funktion auf dem Vorhandensein von Poren beruht.
Porosität	Die Porosität $\varepsilon = V_p/V$ entspricht dem Verhältnis des Porenvolumens V_p zum Gesamtvolumen V .
Porengrößen	Mikroporen < 2 nm, Mesoporen 2 nm – 50 nm, Makroporen > 50 nm.
Asymmetrische Membran	Membran, bestehend aus zwei oder mehr morphologisch unterschiedlichen Schichten.
Kompositmembran	Membran, aufgebaut aus chemisch oder strukturell unterschiedlichen Schichten.

Membranreaktor	Technische Einheit, in der eine chemische Reaktion und/oder eine stoffliche Separation ablaufen können.
Permeat	Substanz, welche durch eine Membran/Permeent hindurch transportiert wird.
Permeent	Medium, durch welches hindurch der Transport des Permeaten stattfindet.
Permeabilitätskoeffizient	Der Permeabilitätskoeffizient P_A eines Stoffes A ist das Produkt aus Diffusionskoeffizient D_A und Löslichkeitskoeffizient S_A : $P_A = D_A \cdot S_A$.
Selektivitätskoeffizient	Der ideale Selektivitätskoeffizient $a_{A/B}$ entspricht dem Verhältnis der Permeabilitätskoeffizienten P_i zweier permeierender Stoffe A und B : $a_{A/B} = P_A/P_B = D_A/D_B \cdot S_A/S_B$.
Lösung-Diffusion	Prozeß auf molekularer Ebene – der Permeat wird auf der angeströmten Seite der Membran aus der umgebenden Phase adsorbiert bzw. absorbiert, diffundiert dann durch die Membran zu der stromabgewandten Seite und wird in die dortige Umgebungsphase desorbiert.
Membranalterung	Veränderung der Transporteigenschaften einer Membran über eine Zeitspanne aufgrund von physikalischen, chemischen oder strukturellen Umwandlungen.
Fouling	Unter Fouling versteht man die Verschlechterung der Leistung einer Membran aufgrund der Ablagerung gelöster Substanzen an der äußeren Membranoberfläche und an Porenwänden.
Sol-Gel-Verfahren zur Membranherstellung	Mehrstufiger Prozeß, bei dem aus einer Lösung eine netzwerkartige Struktur und nach einer Wärmebehandlung eine poröse Struktur erzeugt wird.

2.2 Membranen, membrangesteuerte Prozesse

Technologische Erfordernisse sowie hohe wirtschaftliche Erwartungen machen seit ca. 40 Jahren membranbasierte Trennverfahren zum Gegenstand intensiver Forschung [Burganos (1999)].

Es eröffnen sich zunehmend neue Einsatzmöglichkeiten und Materialien; so erstreckt sich dieser Forschungsbereich inzwischen nicht nur auf feste, sondern auch auf flüssige und gasförmige Substanzen biologischen bzw. natürlichen wie auch synthetischen (anorganischen, polymeren) Ursprungs.

Eine Membran stellt eine dünne Barriere zwischen zwei Phasen dar. Durch eine derartige Barriere hindurch kann ein Stofftransport stattfinden, welcher zum Ausgleich chemischer oder elektrischer Potentialdifferenzen oder Druckdifferenzen führt. Zu den Anwendungsgebieten zählen unter anderem Gastrennverfahren, biomedizinische Trennverfahren, Umkehrosmose, Kohlevergasung und die Separation homogener oder heterogener Mischphasen und Flüssigkeiten. Darüber hinaus kommen Membranen in Katalysatoren, Energiespeicher- und -konvertersystemen, in Festkörper-Elektrolyt-Brennstoffzellen, als Trägermaterial für Elektroden und bei der Abgabekontrolle bestimmter Substanzen zum Einsatz.

Die Anforderungen an Membranen sind vielfältig, so wird typischerweise eine hohe Permeabilität bei gleichzeitig hoher Selektivität verlangt. Eine Membran muß unter Einsatzbedingungen eine hinreichend hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität aufweisen. Die langfristige Nutzung sollte durch eine möglichst niedrige „Fouling-Rate“ (vgl. Terminologie 2.1) gewährleistet sein. Außerdem ist die kostengünstige Produktion ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Entwicklung von Membranen.

Während polymere Membranen auf Grund ihrer niedrigen Kosten und ihrer hohen Leistung immer noch die dominierende Rolle bei kommerziellen Trennverfahren spielen, konzentriert sich die aktuelle Forschung zunehmend auf die Entwicklung anorganischer Membranen. So lassen Beobachtungen darauf schließen, daß der Marktanteil anorganischer Membranen im Jahr 2003 auf 15% des gesamten Membranmarktes ansteigen wird [Burggraaf und Cot (1996)]. Hohe Prozeßtemperaturen und aggressive Medien verlangen nach thermisch und chemisch stabileren Materialien und schließen die Verwendung polymerer Membranen aus. Ebenfalls vorteilhaft ist die hohe Biokompatibilität bestimmter anorganischer

Materialien, problematisch hingegen sind noch immer ihre Sprödigkeit und schwierige Reproduzierbarkeit. Bei der Trennung von Gasgemischen – vornehmlich O_2/N_2 , CH_4/CO_2 und CO_2/N_2 – werden erfolgreich Molekularsiebe auf Kohlenstoff- oder Siliziumdioxidbasis, Zeolithstrukturen oder dünne Metallfilme eingesetzt. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird ausschließlich auf anorganische Membranen für die Gasseparation eingegangen. Nichtsdestotrotz sind viele der angesprochenen theoretischen Grundlagen allgemeingültig.

2.3 Klassifikation, Konfiguration, Funktion

Wie oben bereits erwähnt, gibt es eine Vielzahl an Materialien, welche sich für Separationsanwendungen eignen. Diese Materialien können nach ihrem Aggregatzustand, ihrer Struktur, ihrer Anwendung oder nach ihren spezifischen Trenneigenschaften klassifiziert werden (Kapitel 2.3.1).

Durch die Kombination verschiedener Materialien entstehen sogenannte Kompositmembranen bzw. Membranreaktoren mit funktionell unterschiedlichen Bereichen. Die Art und Weise der Materialkombination bestimmt die sogenannte Konfiguration eines Membranreaktors (Kapitel 2.3.2).

Schließlich ist interessant, auf welche Weise der Gastransport stattfindet. In *porösen* Medien unterscheidet man Transportmechanismen in Abhängigkeit von der Porengeometrie und den Wechselwirkungen zwischen Permeat und Permeant. Analog dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten des Stofftransportes durch *dichte* Medien hindurch (Kapitel 2.3.3).

2.3.1 Klassifikation anorganischer Membranen

Anorganische Membranen können nach [Coronas und Santamaría (1999)] anhand ihrer Struktur (dicht/porös) und den für Membranen wichtigsten Eigenschaften – Selektivität und Permeabilität – verschiedenen Klassen zugeordnet werden. Tabelle 2-1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Zuordnungsmöglichkeiten.

Permeabilität und Selektivität hängen ab von der Mikrostruktur der Membran [Morooka und Kusakabe (1999)]. Dazu zählen Korngröße, Korngründichte und –verlauf, Phasenreinheit und Grenzflächenbeschaffenheit; außerdem für den Fall, daß es sich um poröse Materialien handelt, noch die Porosität, die Porengröße und –verteilung und die sogenannte „Zerklüftung“ (engl. tortuosity). Darunter ist die Gewundenheit der Poren

zu verstehen. Die Affinität zwischen dem Permeat und den Porenwänden beeinflusst ebenfalls Permeabilität und Selektivität.

Dichte Membranen, wie z. B. Metallfilme oder Festkörperelektrolyte besitzen die höchste Selektivität für Gase, problematisch ist hingegen ihre vergleichsweise niedrige Permeabilität. Im Gegensatz dazu ist die Selektivität von porösen Membranen eher niedrig, die Permeabilität dafür hoch. Um die günstigen Eigenschaften beider Membrantypen zu kombinieren, werden sogenannte Kompositmembranen hergestellt. Materialbeispiele für poröse Membranen sind nach [Morooka und Kusakabe (1999)] amorphes Siliziumdioxid, Kohlenstoff, Zeolithe und Metalloxide (z. B. Ti_2O_3). Ihr thermischer Stabilitätsbereich reicht von etwa 700 K bis 1300 K. Oberhalb dieser thermischen Grenze werden die Membranen durch Einsetzen von Kristallisation, Phasenumwandlung bzw. Zersetzung unbrauchbar.

Typ	Material	Selektivität	Permeabilität
dicht	Metall	hoch (H_2 , O_2)	niedrig bis mittel
	Festkörperelektrolyt		
porös	makroporös	nicht-selektiv	hoch
	mesoporös	niedrig bis mittel	mittel
	mikroporös	sehr hohe S. möglich	niedrig bis mittel
Komposit	Glas-Metall	sehr hohe S. möglich	mittel
	Keramik-Metall		
	Metall-Metall		

Tabelle 2-1: *Klassifikation anorganischer Membranen – nach [Coronas und Santamaría (1999)], hervorgehobene Felder markieren im Rahmen dieser Arbeit relevante Materialien und Eigenschaften.*

Materialbeispiele für dichte Membranen sind palladiumbasierte und silberbasierte Legierungen, Zirkondioxid (mit Yttrium stabilisiert) und verschiedene Perovskite. Die thermische Stabilität dieser dichten Materialien übertrifft teilweise die thermische Stabilität von porösen Materialien. In Tabelle 2-1 sind die Eigenschaften

hervorgehoben, welche auf den im Rahmen dieser Dissertation interessanten Membrantyp zutreffen.

Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, soll ein dichter hochselektiver Silberfilm auf ein poröses nichtselektives Aluminiumoxidsubstrat aufgebracht werden. Dabei gilt es die Dicke des Silberfilms bei gleichbleibender Selektivität möglichst weit zu reduzieren, um eine hinreichende Permeabilität zu erreichen.

2.3.2 Konfiguration von Membranreaktoren

Die Art und Weise wie verschiedene Materialien und Funktionsbereiche in einer Membran bzw. einem Membranreaktor (MR) kombiniert werden, bezeichnet man als Konfiguration. [Coronas und Santamaría (1999)] unterscheiden zwischen inerten Membranreaktoren (IMR), katalytischen Membranreaktoren (CMR) und kombinierten Membranreaktoren (IMR/CMR).

In einem IMR finden reine Transportvorgänge von Reaktanten und Produkten statt. Innerhalb des IMR laufen keine chemischen Reaktionen ab. Ein CMR besteht aus einem katalytisch wirkenden Material, so daß hier Transport und Reaktion parallel ablaufen.

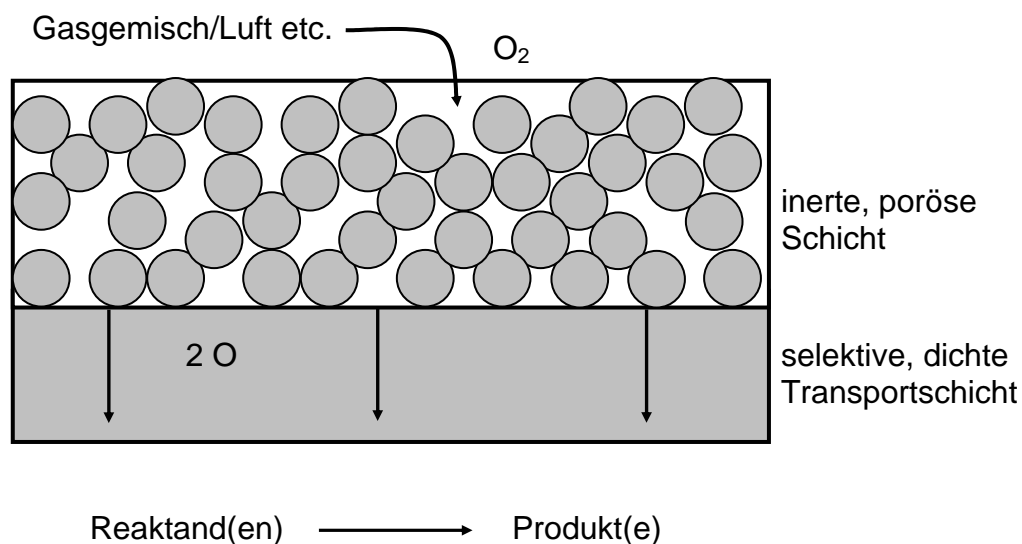


Abbildung 2-1: Konfiguration eines typischen inerten Membranreaktors. Sauerstoff wird durch die poröse und die selektiv wirkende, dichte Schicht hindurch transportiert. Die sich anschließende Reaktion läuft außerhalb des Reaktors ab.

Oben gezeigte Abbildung 2-1 veranschaulicht den Aufbau eines inerten Membranreaktors. Mögliche Materialien sind im vorangehenden Kapitel aufgeführt. Diese Konfiguration entspricht prinzipiell den während dieser Arbeit mit Silber beschichteten Al_2O_3 -Substraten.

2.3.3 Funktionsweise einer Gasseparationsmembran

Gastransport in porösen Medien

Verschiedene Mechanismen können am Gastransport in porösen Medien beteiligt sein. Ihre unterschiedlichen Beiträge beruhen auf den geometrischen und chemischen Charakteristika des Permeat/Permeent-Systems. Für meso- bis makroporöse Materialien, wie sie z. B. als Stützschiicht in asymmetrischen Kompositmembranen verwandt werden, müssen *Knudsendiffusion*, *Volumendiffusion* und *Viskoses Fließen* als Transportmechanismen berücksichtigt werden, da die entsprechenden Transportkoeffizienten bei den üblichen Betriebsdrücken vergleichbare Werte annehmen.

Die zur Verfügung gestellten Keramiksubstrate sind aus mehreren makroporösen Schichten und einer mesoporösen Deckschicht aufgebaut. Für die makroporöse Seite ist das viskose Fließen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für die mesoporöse Seite liefern Knudsen- und Volumendiffusion in etwa gleiche Beiträge zum Transport, während das viskose Fließen vernachlässigbar wird (Details bei [Sotirchos und Burganos (1999)] und [Kanellopoulos (2000)] nachzulesen).

Gastransport in dichten Medien

In dichten Medien erfolgt der Gastransport über Lösung-Diffusion (vgl. Abbildung 2-2). Nach erfolgter Adsorption und Dissoziation an der Oberfläche der Metallmembran, diffundieren die Gasatome entlang von Korngrenzen bzw. gelöst im Gitter und unter Ausnutzung von Defekten in Richtung der Niederdruckseite der Membran. Nach Erreichen der Oberfläche/Grenzfläche (in Abhängigkeit vom Aufbau der Membran bzw. des Membranreaktors) liegen die Gasatome wieder in einem adsorbierten Zustand vor. Sie reassoziieren an der Oberfläche und desorbieren als Gasmolekül [Yang (1999)].

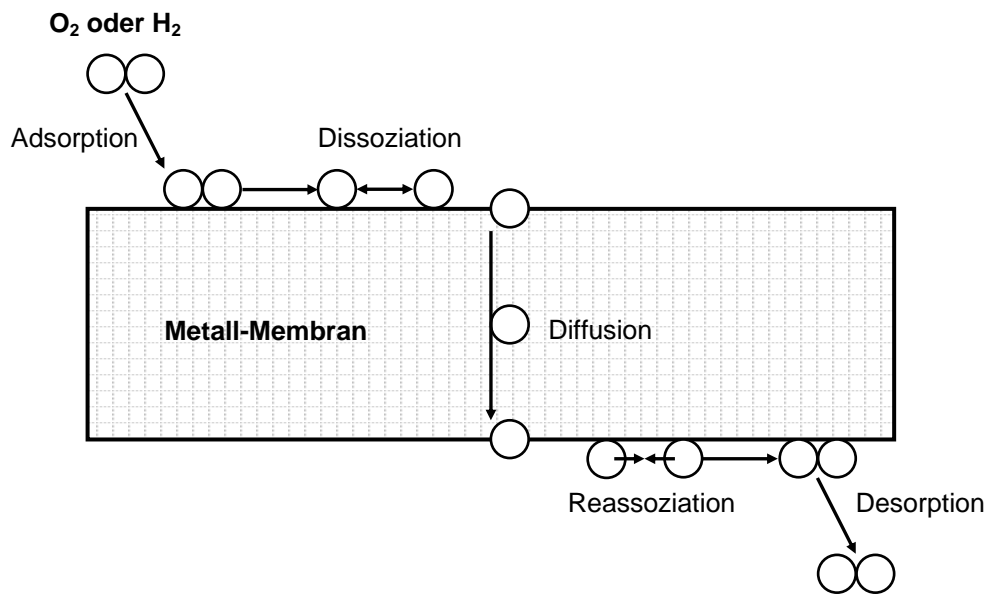


Abbildung 2-2: Gastransport in dichten Medien am Beispiel von O_2 oder H_2 .

2.3.4 Sauerstoffseparation – Überblick über Methoden

Es gibt eine Vielzahl grundsätzlich unterschiedlicher Materialkombinationen für Sauerstoffseparationsanwendungen. Unten sind einige Beispiele für Membranmaterialien aufgeführt. Die Auflistung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

- Silber/Nafion – nach [Uemiya (1999)] von [Sakai et al. (1987)] veröffentlicht.
- Polystyrolbasierte Membranen mit einem Anteil von 10 Gew.% Fullerenen (C_{60} -Cluster) – nach [Higuchi et al. (2000)].
- SE (solid electrolytes), Festkörperelektrolyte, reine Ionenleiter, Verbindungen vom Fluorit-Typ (AO_2) z. B. ZrO_2 - Y_2O_3 (YSZ), CeO_2 – nach [Badwal und Ciacchi (2002)] und [Tong et al. (2002)].
- MIEC (mixed ionic-electronic conductors), Mischleiter, Verbindungen vom Perovskit-Typ (ABO_3) z. B. $SrCoO_{3-\delta}$ – nach [van der Haar und Verweij (2000)] und [Guizard und Julbe (2000)].

Die Kombination Ag/Al_2O_3 findet sich meist für katalytische Anwendungen und weniger als reines Trennmedium für Gasgemische. Al_2O_3 wird auch in separater Form als Trennmedium eingesetzt, allerdings in mikroporöser Form z. B. für die Trennung von Wasserstoff und Helium. Nach [Pallegedara (1994)] werden bei der Verwendung von sehr dünnen Silberfilmen bei entsprechend hohen Prozeßtemperaturen größere

Ausbeuten an Reaktionsprodukten bzw. eine höhere Sauerstoffpermeabilität als bei der Verwendung von Silberkatalysatoren oder alternativen Sauerstoffmembranen erzielt. Notwendige Voraussetzung ist die Minimierung der Schichtdicke der Silberfilme und daraus folgend die Unterstützung der Silberfilme durch ein chemisch und thermisch stabiles, poröses Substrat, wie z. B. Al_2O_3 .

2.4 Keramische Substrate, Aluminiumoxid

Separierende Schichten (Metall, Keramik) besitzen oftmals eine unzureichende mechanische Stabilität (siehe oben) und müssen durch entsprechende Substrate unterstützt werden. Insbesondere keramische Werkstoffe eignen sich aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften für einen derartigen Einsatz.

2.4.1 Keramik – Definition und allgemeine Eigenschaften

[Freiman (1991)] definiert eine Keramik als anorganische, nicht-metallische, kristalline Substanz mit einer dreidimensional periodischen Struktur und einer Fernordnung. Die Bindungstypen variieren von ionisch bis kovalent. Die meisten Keramiken bestehen aus Oxiden, Karbiden, Nitriden oder Boriden. Typische Eigenschaften sind der hohe Verschleißwiderstand, die hohe Härte, die Korrosionsbeständigkeit und die chemische und thermische Stabilität. Bei Einsatztemperaturen ab 873 K bis 1873 K stellen Keramiken günstige Alternativen zu Metallen oder Polymeren dar; unterhalb von 873 K sind Metalle, unterhalb 573 K Polymere geeigneter. Problematisch sind der relativ geringe Widerstand gegenüber Reißbildung und der geringe intrinsische Bruchwiderstand. Spannung kann in diesen Materialien nicht durch plastische Verformung abgebaut werden, da Keramiken nicht duktil sind, sondern zu Sprödbruch neigen. Während der Präparation oder der späteren Bearbeitung kann es zur Bildung von Mikrorissen bzw. durch Schrumpfung des Materials zu Porenbildung kommen. Bei den hier angesprochenen Keramiken handelt es sich um sogenannte *Strukturkeramiken*, eine Untergruppe der *Hochleistungskeramiken* im Unterschied zu *herkömmlichen Keramiken*. Kennzeichnend sind u. a. die Verwendung synthetischer Ausgangsstoffe anstelle natürlicher Rohstoffe, die hohe chemische Reinheit und die kontrollierte Teilchengröße, -form und -verteilung.

2.4.2 Aluminiumoxid – kristallchemische und strukturelle Eigenschaften

Im Rahmen dieser Doktorarbeit dienen Substrate aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) als Trägermaterial für dünne Silberfilme. Hergestellt werden diese Substrate vom Hermsdorfer Institut für technische Keramik (HITK). Auftraggeber war das GKSS Forschungszentrum Geesthacht/Außenstelle Teltow.

Al_2O_3 zählt zu den hoch feuerfesten Oxiden [Haber und Smith (1991)]. Der Schmelzpunkt liegt bei 2288 K; unter Sauerstoffatmosphäre bleibt diese Keramik bis 2200 K einsatzfähig. Festigkeit, Zähigkeit, Abnutzungsbeständigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit von Al_2O_3 sind im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen sehr gut [Lehman (1991)]. Al_2O_3 ist darüber hinaus ein sehr kostengünstiges Material. Al_2O_3 kommt in verschiedenen Modifikationen vor. In Verbindung mit dieser Arbeit interessieren die Hochdruck-, Hochtemperaturmodifikation α - Al_2O_3 (Korund) und die für Membrananwendungen oft benutzte Modifikation γ - Al_2O_3 .

Nach [Holleman-Wiberg (1995)] ist die α - Al_2O_3 -Struktur aus einer hexagonal-dichtesten Packung von O^{2-} -Ionen aufgebaut. Die Al^{3+} -Ionen besetzen $2/3$ der vorhandenen Oktaederlücken so, daß jedes Al von 6 O und jedes O von 4 Al umgeben ist. Bei der γ - Al_2O_3 -Struktur liegt eine kubisch-dichteste Packung von O^{2-} -Ionen vor, in welcher die Al^{3+} -Ionen statistisch auf die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken verteilt sind.

2.4.3 Aluminiumoxid – Synthese und formgebende Verfahren

Die zur Beschichtung vorgesehenen Keramiksubstrate bestehen aus mehreren Aluminiumoxidschichten unterschiedlicher Dicke und Porengröße (vgl. Kapitel 2.3.2). Die makroporösen α - Al_2O_3 -Schichten werden über ein einfaches Sinterverfahren hergestellt, die mesoporöse γ - Al_2O_3 -Deckschicht per Sol-Gel-Prozeß. Das Ausgangsmaterial für die gesinterten Schichten ist reines α - Al_2O_3 , welches über den Bayerprozeß [Holleman-Wiberg (1995)] gewonnen wird. Dieses Verfahren soll hier nicht näher erläutert werden. Da das Sol-Gel-Verfahren im Verlauf dieser Doktorarbeit bzw. bei einer daraus hervorgegangenen Studienarbeit eine wichtige Rolle spielte, wird darauf ausführlicher eingegangen. Details zur Synthese der γ - Al_2O_3 -Deckschichten sind in der Studienarbeit von D. Senftleben [Senftleben (2002)] beschrieben.

Der Sol-Gel-Prozeß

Der Sol-Gel-Prozeß ist ein relativ altes Verfahren, bei dem sich anfangs das Interesse auf die Herstellung von SiO_2 -Produkten konzentrierte. Der industrielle Einsatz begann 1953 mit der Produktion von beschichteten Rückspiegeln. Andere Anwendungsgebiete der Sol-Gel-Technik sind z. B. Hochtemperatursupraleiter, Dielektrika und Ionenleiter. Beispiele für Endprodukte sind dünne Filme auf Titan-Silizium-Basis als Interferenzfilter, Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 -Fasern zur Verstärkung in Verbunden, Aerogele aus SiO_2 zur thermischen Isolierung und nicht zuletzt Membranen auf Al_2O_3 -Basis, welche sich aufgrund ihrer Porosität für Ultrafiltrationsanwendungen eignen.

Der Sol-Gel-Prozeß ist ein naßchemisches Verfahren, mit dem keramische oder amorphe Produkte hergestellt werden können. Dazu gehören insbesondere Oxidgläser, die aus mehreren Komponenten bestehen, Glaskeramiken und kristalline Schichten. Allgemein schließt der Sol-Gel-Prozeß alle Systeme ein, die einen Sol-Gel-Übergang zeigen [Klein (1991)].

Ein *Sol* ist eine kolloidale Dispersion fester Partikel in einer flüssigen Phase. Die Partikel müssen ausreichend klein sein, um durch Brownsche Molekularbewegung in einem Schwebezustand gehalten werden zu können. Bei der Umwandlung von einem Sol in ein Gel werden Einheiten im Nanometerbereich zu einem dreidimensional unendlichen Netzwerk verbunden. Ein *Gel* ist ein Festkörper, der aus mindestens zwei Phasen besteht, wobei eine feste Phase ein stabilisierendes Gerüst bildet, welches eine flüssige Phase unbeweglich macht. Im Hinblick auf ihre Struktur unterscheidet man verschiedene Geltypen, z. B. Aerogele, *Xerogele*, Sonogele, Cryogele. Welcher Typ sich einstellt hängt in erster Linie vom Trocknungsprozeß ab. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit geht es ausschließlich um *Xerogele*, welche sich bei Trocknung an Atmosphäre bilden. Ihre Porosität ist verhältnismäßig niedrig (40-60 %) und es sind Porengrößen um 2 nm möglich. Problematisch ist die Schädigung des Netzwerks durch zu schnell verdampfendes Lösungsmittel.

Der Sol-Gel-Prozeß ist in vieler Hinsicht vorteilhaft und anderen Verfahren vorzuziehen. Drei charakteristische Eigenschaften werden ihm zugeschrieben – hohe Reinheit und Homogenität der Endprodukte und niedrige Prozeßtemperaturen [Brinker und Scherer (1990)]. Die hohe Reinheit der Prekursoren (chemische Vorstufen, welche durch Hydrolyse das entscheidende Element freisetzen) gewährleistet die hohe Reinheit der Endprodukte. Die Vermischung der Komponenten erfolgt im gelösten Zustand;

dadurch ist eine gleichmäßige Verteilung im Nanometerbereich bereits in sehr kurzer Zeit möglich. Für die Herstellung dichter Materialien bzw. für die Kompaktierung des porösen Gels reichen bereits Temperaturen von 0,5 bis 0,66 T_m (Schmelztemperatur) aus. Einige infolge von Phasentrennung und Kristallisation nicht auf herkömmliche Weise realisierbare Materialzusammensetzungen können auf dem Sol-Gel-Weg synthetisiert werden. Der effiziente Materialeinsatz ist ein weiterer Vorteil. Überschussmaterial kann wieder in den Prozeß eingespeist werden. Der einzige Nachteil des Sol-Gel-Verfahrens besteht in den verhältnismäßig hohen Kosten der Ausgangsstoffe.

Allgemein kann der Sol-Gel-Prozeß in folgende Einzelschritte unterteilt werden:

- Herstellung des Prekursors,
- Hydrolyse und Kondensation,
- Trocknen,
- Sintern.

Die Synthese von γ - Al_2O_3 wurde erstmalig 1975 von Yoldas [Yoldas (1975 und 1977)] beschrieben. Dieses Verfahren wird bis heute in leicht abgewandelter Form angewandt. Als Prekursor dient dabei Aluminiumtri-*sec*-butylat, welches bei ca. 360 K hydrolysiert wird. Die Kondensation zu einem Sol erfolgt durch Zugabe von Salpetersäure. Dabei entsteht ein γ - AlOOH - (Böhmit)-Sol, welches per Rotationsbeschichtung (Spin Coating) auf Substrate aufgeschleudert werden kann. Nach dem Trocknen wird die Sol-Gel-Schicht einer geeigneten Wärmebehandlung unterzogen und dadurch die gewünschte Modifikation / Mikrostruktur (Porosität) eingestellt. In Kapitel 6 dieser Arbeit und bei [Senfleben (2002)] wird auf die experimentellen Details näher eingegangen.

Formgebende Verfahren und Sintern

Dip Coating / Spin Coating:

Ausgehend von einem Sol gehören Filme und Beschichtungen zu den gängigsten Vorformen keramischer Produkte. Monolithische Produkte werden kaum hergestellt. Meistens werden Tauchverfahren (Dip Coating) angewandt. Die Dicke der Schicht ist dabei abhängig von der Rückzugsgeschwindigkeit des Substrates aus dem Sol und dem

Oxidgehalt im Sol. Ein höherer Oxidgehalt bewirkt eine höhere Viskosität des Soles und damit eine kürzere Gelierungszeit.

Für den Fall, daß nur einseitig beschichtet werden soll, eignen sich die Rotationsbeschichtung (Spin Coating) bzw. das Schleuderverfahren. Dabei wird das Sol auf ein rotierendes Substrat aufgetragen und überschüssiges Material in Abhängigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit zu den Seiten weggeschleudert. Die auf dem Substrat verbleibende Schichtdicke hängt analog zum Tauchverfahren von der Rotationsgeschwindigkeit und der Viskosität des Soles ab. Für die in Kapitel 6 beschriebenen Beschichtungen wurde ein Spin Coater eingesetzt.

Doctor Blade-Verfahren oder Tape Casting:

Dabei handelt es sich um ein spezielles Verfahren zur Erzeugung keramischer Schichten, z. B. für elektronische Bauteile. Eine kolloidale Suspension, basierend auf einem flüchtigen, meist organischen Lösungsmittel, wird auf ein gewöhnlich undurchlässiges Substrat aufgestrichen. Mittels einer Klinge bzw. durch den Abstand der Klinge zum Substrat wird die Dicke des Films eingestellt. Normalerweise wird als Substrat z. B. ein Polymerfilm genommen, der dann später von der Keramik abgezogen wird. Die vom „*Hermsdorfer Institut für technische Keramik (HITK)*“ hergestellten Keramiksubstrate bestehen aus mehreren nacheinander per Tape Casting aufgetragenen und gesinterten Al_2O_3 -Schichten.

Sintern:

Packungsdichte und Porosität sind entscheidende Merkmale einer Membran bzw. eines Membransubstrates. Nach [Dragoo (1991)] werden diese Merkmale durch die Teilchengröße, -form und -verteilung bestimmt, welche durch eine geeignete Sinteroutine gesteuert werden können.

Beim Sinterprozeß handelt es sich um eine Materialverdichtung oberhalb von etwa $2/3 T_m$ (Schmelztemperatur) [German (1991)]. Sintern unterstützt die Bindung zwischen den einzelnen Teilchen eines keramischen Pulvers. Der Sintereffekt resultiert aus einer thermisch angeregten atomaren Bewegung. Treibende Kraft ist das Bestreben des Systems, durch Reduktion der Teilchenoberfläche einen energetisch günstigeren Zustand herzustellen.

Es handelt sich im wesentlichen um einen diffusionsgesteuerten Prozeß, bei dem in der Anfangsphase eine Verdichtung, begleitet von einer Zunahme der Berührungspunkte und einer Abnahme der offenen Porosität bis 70-92% der theoretischen Dichte des Materials erfolgt. Im Anschluß daran wird ein Zwischenstadium durchlaufen, während sich Korngrenzen ausbilden und schließlich einsetzendes Kornwachstum zur Ausbildung sphärischer geschlossener Poren führt. Eine zu starke Schrumpfung kann zu eingeschlossenen Hohlräumen oder Rissen und damit einer reduzierten Festigkeit führen. Verunreinigungen können sich während des Sinterns an Korngrenzen anreichern, was eine erhöhte Kriechrate bei hohen Temperaturen zur Folge hat.

2.5 Separierende Schicht, Silberfilm

2.5.1 Präparation „Dünner Schichten“ über PVD-Verfahren

Grundsätzlich wird zwischen zwei Depositionsmethoden unterschieden - den physikalischen Abscheidungsverfahren und den chemischen Abscheidungsverfahren. Abgekürzt wird von *PVD = physical vapour deposition* und *CVD = chemical vapour deposition* gesprochen.

Die physikalischen Verfahren weisen folgende Charakteristika auf:

Das abzuscheidende Material liegt fest oder in geschmolzenem Zustand vor. Einzelne Atome/Cluster des abzuscheidenden Materials werden über rein physikalische Prozesse in die Gas/Dampfphase überführt. Der gesamte Vorgang geschieht in einem Rezipienten unter verminderten Druckbedingungen. Üblicherweise laufen während der Deposition keine chemischen Reaktionen in der Gas/Dampfphase und auf der Substratoberfläche ab. Reaktives Sputtern stellt eine Ausnahme dar.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Keramiksubstrate mit Silber beschichtet. Zwei physikalische Verfahren werden dabei angewandt – das *thermische Verdampfen* und das *Kathodenzerstäuben/DC-Sputtern*. Es folgt eine kurze Übersicht über die Verfahren, insbesondere ihre wesentlichen Unterschiede.

Thermisches Verdampfen [Ohring (1992)]

Zwei Arten des thermischen Verdampfens werden nach dem Aggregatzustand des Quellenmaterials unterschieden. Das Quellenmaterial kann sowohl aufgeschmolzen (Ag, $T_{\text{Quelle}} > T_m$) als auch fest (Cr, $T_{\text{Quelle}} < T_m$) vorliegen. Chrom ist ein Beispiel für hochschmelzende Materialien, welche bereits unterhalb der Schmelztemperatur mit einer hinreichend hohen Rate sublimieren. Ein häufig auftretendes Problem beim Bedampfen von Substraten ist die Schichtdickengleichmäßigkeit des Filmes. In Abhängigkeit von der Quellengeometrie und der Substratposition stellt sich ein bestimmtes Schichtdickenprofil ein. Nur im Grenzfall einer punktförmigen Quelle wird in alle Richtungen von der Quelle ausgehend dieselbe Materialmenge pro Fläche und Zeiteinheit evaporiert. Wird als Quelle ein Tiegel gewählt und entspricht die Geometrie des Tiegels annähernd einer sogenannten Knudsenzelle, so kann die Quelle als Scheibe beschrieben werden. Vom Zentrum dieser Scheibe wird das Material in den oberen Halbraum emittiert und folgt dabei einer bestimmten Strahlcharakteristik (Kosinusgesetz), die bereits um 1910 von Knudsen beschrieben wurde [von Bolton (1911)] und [Deppisch (1981)]. Als Folge dieser Strahlcharakteristik entsteht auf einem Substrat, welches sich tangential zur Oberfläche einer um die Quelle beschriebenen Kugel befindet, ein Film heterogener Dicke. In der Laborpraxis wird die Anordnung von Quelle und Substrat weitestgehend empirisch optimiert, indem Tiegelgeometrie, der Abstand der Quelle vom Substrat und der Winkel zwischen Quelle und Substrat sukzessiv verändert werden. Zusätzlich kann das Substrat rotiert werden.

Kathodenzerstäubung/DC-Sputtern [Smith (1995)]

Das Verfahren der Kathodenzerstäubung kann in unterschiedliche Kategorien unterteilt werden – z. B. DC oder RF bzw. reaktives oder nicht-reaktives Sputtern. Jede einzelne Kategorie kann in diverse Unterkategorien unterteilt werden. Ebenso existieren Mischformen zwischen den einzelnen Methoden. Die Silberfilme dieser Arbeit wurden ausschließlich per DC-Sputtern abgeschieden. Beim Sputtern wird das abzuscheidende Material in Form eines sogenannten Targets angeboten. Das Target wird auch als Kathode bezeichnet, da es mit dem negativen Pol der Gleichstromversorgung verbunden ist. Das Substrat befindet sich gegenüber der Kathode bzw. auf Seiten der Anode und kann geerdet sein oder selbst ein positives oder negatives Potential aufweisen. In den

evakuierten Rezipienten wird ein Prozeßgas eingeleitet – typischerweise Argon – und eine Glimmentladung gezündet. Positive Argonionen beschleunigen in Richtung Kathode/Target, wo sie abgebremst werden und durch Impulsübertragung zur Freisetzung von Targetatomen führen. Darüberhinaus werden durch den Beschuß mit Argonionen auch noch Sekundärelektronen, desorbierte Gasteilchen und negativ geladene Ionen sowie Röntgenstrahlung/Photonen vom Target emittiert.

Charakteristika beider Verfahren und der entstehenden Filme im Vergleich:

Thermisches Verdampfen	DC-Sputtern
Niedrige kinetische Energie der kondensierenden Teilchen (1200 K, E= 0,1 eV)	Hohe kinetische Energie der gesputterten Atome (E=2-30 eV)
Starke Richtungsabhängigkeit der Winkelverteilung der emittierten Teilchen	Merkliche Richtungsabhängigkeit erst bei höheren Sputterraten
Druckbereich im Rezipienten: 10^{-6} - 10^{-8} mbar	Druck des Prozeßgases 10^{-3} mbar Argon
Mittlere freie Weglänge der Dampfatome > Abstand Quelle-Substrat	Mittlere freie Weglänge der Neutralteilchen < Abstand Target-Substrat
Geschwindigkeit der Atome 10^5 cm/sec	Neutralteilchengeschwindigkeit $5 \cdot 10^4$ cm/sec
Vergleichsweise grobkörnige Filme mit schwächerer Haftung	Feinkörnige Filme mit stärkerer Haftung am Substrat

2.5.2 Keimbildung und Wachstum

Bei der Herstellung dünner Schichten über physikalische Abscheidungsverfahren laufen verschiedene, teils konkurrierende Prozesse ab. In Abbildung 2-3, nach [Smith (1995)] und [Venables et al. (1984)], sind die Einzelschritte von der Deposition einer Atomsorte bis zur Keimbildung auf einer Substratoberfläche zusammengefaßt. Wenn sich ein Atom einer Oberfläche annähert, kann es entweder adsorbiert oder reflektiert werden. Nach erfolgter Adsorption bzw. Kondensation an der Oberfläche befindet sich das Atom in einem zunächst schwach gebundenen Zustand (Physisorption, vgl. Kapitel 3.4.2). Oberhalb einer bestimmten Temperatur ist dieses Atom in der Lage, ungerichtete Bewegungen auszuführen. Es diffundiert an der Oberfläche von einem Adsorptionsplatz

zum nächsten. Wenn es die erforderliche Energie besitzt, kann es die Oberfläche wieder verlassen (Re-Evaporation oder Desorption). An dieser Stelle wird der sogenannte Kondensationskoeffizient interessant. Er bezeichnet das Verhältnis von adsorbierten n_a zu auftreffenden (adsorb. n_a + desorb. n_d) Atomen n_t . Man unterscheidet zwischen dem integralen Kondensationskoeffizienten C , der ein Maß für die Gesamtzahl aller während des Experiments auf der Oberfläche adsorbierten Atome ist und dem differentiellen Kondensationskoeffizienten $\beta(t)$, der für jeden Augenblick des Experimentes die Wahrscheinlichkeit für ein Atom beschreibt, an der Oberfläche zu verbleiben:

$$C(t) = \frac{n_a(t)}{n_t(t)} \quad \text{mit} \quad n_t = n_a + n_d$$

Der Kondensationskoeffizient kann z. B. mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt werden (vgl. hierzu Kapitel 3.7.4). Im Rahmen dieser Arbeit wird er dazu benutzt, die Wirksamkeit eines *Haftvermittlers* einzuschätzen (Kapitel 7.1).

Verläßt das Atom die Oberfläche nicht, so kann es in einen stärker gebundenen, chemisorbierten Zustand übergehen oder sich mit anderen adsorbierten Atomen zu zwei- oder dreidimensionalen Clustern zusammenlagern, von bereits existierenden Clustern „eingefangen“ werden, über Lösungsvorgänge in das Substrat inkorporiert werden oder an energetisch günstigen Plätzen verbleiben und als Keimzentrum für andere diffundierende Atome dienen. Keime können unterhalb einer sogenannten *kritischen Keimgröße* durch Ablösung einzelner Atome wieder zerfallen. Oberhalb einer kritischen Keimgröße setzt Keimwachstum ein.

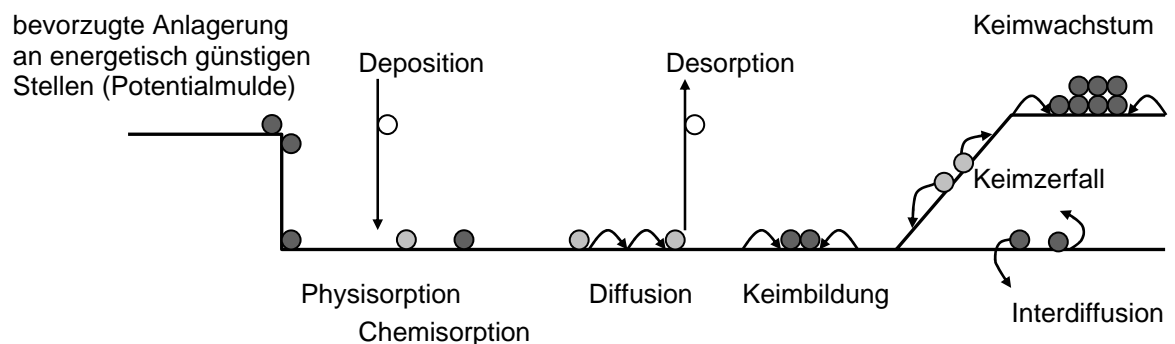


Abbildung 2-3: Keimbildung und Wachstum: Weiße Kreise symbolisieren Atome vor der Adsorption bzw. nach der Desorption, hellgraue Kreise symbolisieren physisorbierte, bewegliche Atom und dunkelgraue Kreise chemisorbierte Atome.

Das Keimwachstum folgt einem von drei, 1958 von Bauer beschriebenen, typischen Wachstumsmoden. So unterscheidet man Inselwachstum (Volmer-Weber), Lagenwachstum (Frank-van der Merwe) und eine Mischform (Stranski-Krastanov), bei der sich zunächst eine oder mehrere Monolagen bilden, bevor es zu einem dreidimensionalen Inselwachstum kommt (Abbildung 2-4).

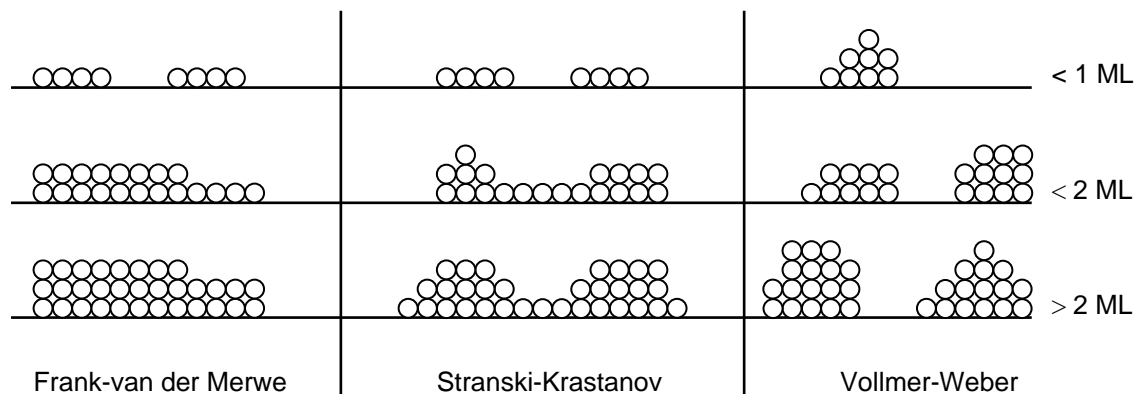


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmoden.

Bei Inselwachstum bilden die adsorbierten Atome stärkere Bindungen zu der eigenen Spezies als zum Substrat aus. Beim Lagenwachstum verhält es sich umgekehrt, die Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat sind stärker als die Bindungen der adsorbierten Atome untereinander. Bei der Mischform wird die monotone Abnahme der Bindungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht mit zunehmender Entfernung vom Substrat gestört, z. B. durch Gitterfehlpassung. Dann kann es energetisch günstiger sein, wenn vom Lagenwachstum zum Inselwachstum übergegangen wird. In dieser Arbeit werden ausschließlich Metalle (Ag, Cr) atomar auf eine Oxidkeramik (Al_2O_3) abgeschieden. Nach [Venables (1994)] ist für diese Materialpaarung im allgemeinen Inselwachstum zu erwarten. In Kapitel 4.1 und 7.1 werden Experimente hierzu beschrieben und ausgewertet.

2.5.3 Silber - physikalische und chemische Eigenschaften

Silber - Ag – ist ein weißglänzendes Metall der Dichte $10,491 \text{ g/cm}^3$, welches bei 1235 K schmilzt und bei 2524 K unter Bildung eines mehratomigen blauen Dampfes siedet. Es leitet die Wärme und Elektrizität am besten unter allen Metallen und ist besonders duktil. Silber zählt innerhalb der metallischen Elemente zu den sogenannten Münzmetallen. Charakteristisch für die Kristallstrukturen dieser Edelmetalle sind eine

möglichst hohe Raumerfüllung und hohe Symmetrie. So weisen die Vertreter dieser Gruppe jeweils flächenzentrierte kubische Gitter (fcc) mit einer kubisch dichtesten Kugelpackung parallel $\{111\}$ auf. Silber kristallisiert nach dem Strukturtyp des Kupfers und gehört der Kristallklasse $4/m\bar{3}2/m$ an.

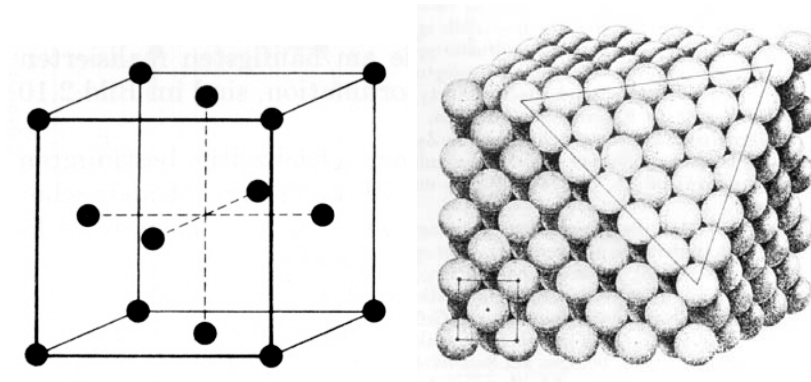


Abbildung 2-5: *Kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur des Silbers [Rösler (1991)].*

Verwendungsmöglichkeiten für Silber finden sich in der fotografischen Industrie, als Münz- und Schmuckmetall, im medizinischen Bereich wegen seiner keimtötenden Wirkung, in der Elektrotechnik als Kontaktmaterial.

2.6 Metallbeschichtungen, Haftungsproblematik

In den vorangehenden Kapiteln wurde bereits ausführlich auf den Verwendungszweck, auf die zur Verfügung stehenden Präparationsverfahren und die individuellen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Einzelkomponenten (Substrat und separierende Schicht) einer Kompositmembran eingegangen. Das folgende Kapitel befaßt sich mit den Grenzflächeneigenschaften, den häufig auftretenden Schwierigkeiten und aus der Literatur bekannten Lösungsansätzen. Ein zentraler Punkt bei der Herstellung von Metall/Keramikverbunden ist die dauerhafte Verbindung beider Materialien unter Einsatzbedingungen, mit anderen Worten die Adhäsion des Filmes am Substrat.

Ein Großteil der theoretischen und experimentellen wissenschaftlichen Arbeiten konzentriert sich auf die Grenzflächenchemie und Grenzflächenphysik bei der Kombination von Metallen und Keramiken. In Kapitel 2.6.1 wird ein kurzer Überblick über die verschiedenen Ansätze zu dieser Thematik gegeben.

Vergleichsweise wenige Arbeiten befassen sich mit der Beschreibung der Morphologie von Oberflächen und deren Einfluß auf die Haftfestigkeit bzw. auf die allgemeine mechanische Stabilität von Materialverbunden. Auf diesen Punkt wird Kapitel 2.6.2 näher eingegangen.

2.6.1 Grenzflächenchemie, Grenzflächenphysik - Literaturvergleich

Die bei der Anbindung von Metallen an Oxidoberflächen ablaufenden Prozesse sind noch immer nicht vollständig verstanden.

Nach [Chen et al. (2001)] ist die sogenannte Adhäsionsarbeit (synonym: Adhäsionsenergie) charakteristisch für die Stärke der Anbindung eines Metalls an eine Keramikoberfläche.

Die Adhäsionsarbeit wird als die Arbeit W pro Flächeneinheit $\Delta A = \Delta S \cdot L$ definiert, welche aufzubringen ist, um zwei Grenzflächen im Gleichgewichtsabstand voneinander zu trennen bzw. den Gleichgewichtsabstand ins Unendliche zu vergrößern.

Definition der Arbeit: $W = F \cdot \Delta S = F \cdot \frac{\Delta A}{L}$

Definition der spezifischen Adhäsionsarbeit oder Adhäsionsenergie: $\frac{W}{\Delta A} = \frac{F}{L}$

Für das allgemeine Modell eines Tropfens auf einer Oberfläche kann die Adhäsionsarbeit auch als Summe der Oberflächenspannungen γ_{ij} der beteiligten Phasen im gegenseitigen Kontakt ausgedrückt werden.

Duprè-Gleichung: $W = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$

$s = \text{fest}$
 $v = \text{gasförmig}$
 $l = \text{flüssig}$

Wird die Adhäsion eines Metallfilms mit einer einfachen halbquantitativen Methode, dem sogenannten Schältest oder Peel-Test, bestimmt, so muß in einem zusätzlichen Term die Verformungsarbeit $W_{\text{plastisch}}$ des duktilen Materials berücksichtigt werden:

$$W = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} + W_{\text{plastisch}}$$

Metall/Keramiksyste me können zwei Klassen zugeordnet werden; erstens den *reaktiven Systemen*, bei denen chemische Bindungen unter Bildung von neuen Phasen an der

Grenzfläche für eine stärkere Adhäsion zwischen Film und Substrat sorgen und zweitens den *nicht-reaktiven Systemen*, bei denen die adhäsive Wirkung nicht auf Grenzflächenreaktionen zurückzuführen ist. Eine strikte Abgrenzung dieser Systeme ist nicht immer möglich. Auch in nicht-reaktiven Systemen kommt es an der Grenzfläche zur Ausbildung einzelner chemischer Bindungen. Eine partielle Lösung der (Oxid)keramik in der metallischen Phase ist auch in nicht-reaktiven Systemen möglich. Das System Ag/Al₂O₃ wird übereinstimmend von allen hier zitierten Autoren als nicht-reaktiv eingestuft.

[Jarvis und Carter (2002)] haben Modellrechnungen zur theoretischen Bestimmung der Adhäsionsenergie von Metallen auf Oxidkeramikoberflächen bzw. zur Quantifizierung der Abhängigkeit der Adhäsionsenergie von der elektronischen Struktur der Grenzfläche veröffentlicht. Demnach unterdrücken unvollständig besetzte Orbitale die abstoßende Wirkung vollständig besetzter Orbitale und fördern lokale kovalente Bindungen bzw. Donor-Akzeptor-Bindungen. Eine signifikante Steigerung der Haftung bzw. des Beitrages unvollständig besetzter Orbitale zur Adhäsionsenergie an der Grenzfläche Metall/Keramik kann durch Dotierung der Keramik mit Übergangsmetallen (Sc, Y, Ti und Zr, unvollständig besetzte d-Orbitale) erreicht werden. Eine halbe Monolage Titan führt nach den Berechnungen von [Jarvis und Carter (2002)] zu einer annähernden Verdopplung der Adhäsionsenergie im Modellsystem Ni/Al₂O₃.

[Zhang und Smith (2000)] unterscheiden drei theoretische Grenzfälle chemischer Zusammensetzung, stöchiometrisch, Al-terminiert und O-terminiert, für Al₂O₃-Oberflächen. Außerdem können Metallatome drei prinzipiell verschiedene Positionen an der Al₂O₃-Oberfläche besetzen. Eine mögliche Position befindet sich direkt oberhalb der Sauerstoffatome. Eine weitere Position befindet sich oberhalb der Aluminiumatome und eine dritte denkbare Position oberhalb des Zentrums einer von drei Sauerstoffatomen eingeschlossenen trigonalen Lücke. Berechnungen haben ergeben, daß in Abhängigkeit vom herrschenden Sauerstoffpartialdruck bzw. Sauerstoffpotential verschiedene Grenzflächenkonfigurationen und Silberpositionen stabil bzw. energetisch günstiger werden. Im System Ag/Al₂O₃ liegt bis zu einem relativ hohen Sauerstoffpotential eine stöchiometrische Grenzfläche vor, deren energetisch günstigste Position für Silber oberhalb der Sauerstofflücke liegt. Bei hohen

Sauerstoffpartialdrücken wird die O-terminierte Grenzfläche stabil, und die energetisch günstigste Silberposition befindet sich oberhalb der Aluminiumatome.

Diese Ergebnisse ähneln den von [Zhukovskii et al. (1998)] veröffentlichten theoretischen Betrachtungen bzw. Simulationen der atomaren und elektronischen Strukturen an der Grenzfläche Ag/ α -Al₂O₃(0001). Sie bedienen sich dabei einer ab initio Hartree-Fock-Näherung in Kombination mit einer unter Benutzung der Dichtefunktionaltheorie berechneten Korrektur. Die Grenzfläche Ag/ α -Al₂O₃(0001) bildet sich im wesentlichen aufgrund von Physisorption. Die Adhäsion zwischen Silber und Al₂O₃-Oberfläche resultiert aus dem signifikanten Überlapp zwischen den Silber-4d- und den Sauerstoff-2p-Energieorbitalen. Von fünf theoretisch möglichen Adsorptionsplätzen erscheinen zwei energetisch günstig. Bei beiden Positionen handelt es sich um annähernd trigonale, durch drei Sauerstoffatome aufgespannte Lücken. Welche von beiden zur Verfügung stehen, hängt davon ab, ob eine Al-terminierte oder eine O-terminierte Al₂O₃-Grenzfläche vorliegt. Die Adhäsionsenergien betragen nach theoretischer Abschätzung von [Zhukovskii et al. (1998)] je nach Position 2,8 eV bzw. 3,0 eV. Eine Wechselwirkung von Silber mit Aluminiumatomen ist sehr unwahrscheinlich. Nur in Ausnahmefällen wechselwirken Metallatome mit den Aluminiumatomen des Keramiksubstrates unter Bildung von XAl₂O₄ (Spinelltyp, mit X=Ni, Mg).

Eine weitere denkbare Möglichkeit der Haftungssteigerung von Metallfilmen auf Keramiken ist die Integration von Metallatomen und Clustern derselben Spezies in die Keramikoberfläche. Bei dieser Variante werden Keimzentren in der inerten Oberfläche der Keramik geschaffen, welche die Ausbildung metallischer Bindungen zwischen dem Metallfilm und den Metallpartikeln in der Keramik ermöglichen. Das nicht-reaktive System bekommt einen partiell reaktiven Charakter. [Schmitt (1998)], [Sakka und Kozuka (1998)], [Hongbin et al. (1997)] und [Hofman-Züter et al. (1997)] beschreiben unterschiedliche Methoden, Silberpartikel in eine Keramik einzubringen.

[Lipkin et al. (1997)] geben einen Überblick über die verschiedenen analytischen Ansätze und haben basierend auf der Lifshitz-Theorie einen analytischen Ausdruck für die Abschätzung der van der Waals-Kräfte an einer Metall/Keramik-Grenzfläche aufgestellt. Für nicht-reaktive Systeme unter Beteiligung von Edelmetallen liefert dieser Ausdruck eine gute Abschätzung der Adhäsionsenergie, was daraufhin deutet, daß diese

Metalle im wesentlichen an Oxidoberflächen physisorbieren und van der Waals-Kräfte den Hauptbeitrag zur Adhäsion liefern. Chemische Wechselwirkungen spielen eine untergeordnete Rolle. [Zhukovskii et al. (1998)] bestätigt diese Aussagen.

[Erdemir und Erck (1996)] bestätigen den von [McDonald und Eberhart (1965)] beschriebenen linearen Zusammenhang zwischen der Adhäsionsenergie eines Metallfilms auf einem Oxidsubstrat und der Freien Standardbildungsenthalpie (ΔG_f) der entsprechenden Metalloxide. Der Betrag der freien Standardbildungsenthalpie ΔG_f für Ag_2O ist demnach sehr niedrig (-11,2 kJ/mol), für NbO hoch (-378,6 kJ/mol) ([Handbook of Chemistry and Physics (2002-03)]. Ag und Au haften am schlechtesten auf Al_2O_3 , während Ti, Cr und Nb sehr gut auf Al_2O_3 haften (nach [Karnowsky und Estill (1964)]).

[Erdemir und Erck (1996)], [Arc et al. (1992)] sowie [Arc et al. (1990)] entwickeln Metallschutzschichten für tribologische Anwendungen und beschreiben in diesem Zusammenhang ein Verfahren zur Herstellung gut haftender Silberfilme auf Al_2O_3 -Substraten. Eine vielversprechende Methode ist die „Ionenstrahlgestützte Deposition“ (IBAD) deren haftungssteigernder Effekt nach den oben genannten Autoren auf eine interatomare Vermischung von Metall und Keramik an der Grenzfläche zurückzuführen ist. Diese Interpretation widerspricht der Aussage von [Stoneham und Tasker (1989)].

Insgesamt werden drei verschiedene haftungssteigernde Behandlungen vorgestellt:

- Durch Argonionenbeschuß während der Deposition werden gut haftende Metallschichten präpariert.
- Durch eine geeignete Substratvorbehandlung (Sputterreinigung bzw. Kathodenätzen mit Sauerstoffionenbeschuß) kommt es zu einer Sauerstoffanreicherung an der Keramikgrenzfläche, welche zu einer weiteren Steigerung der Haftfestigkeit führt. Derartig beschichtete Bauteile können bis 673 K eingesetzt werden. Der haftungssteigernde Effekt von Sauerstoff an der Keramikgrenzfläche ist auch von anderen Gruppen beobachtet, aber nicht vollständig erklärt worden. Es wird angenommen, daß es über den Umweg eines metastabilen Metalloxids zu einer besseren Benetzung der Keramikoberfläche kommt.
- Durch Einbau einer Zwischenschicht (15-20 nm) aus einem reaktiven Metall (Nb) entstehen bis zu einer Betriebstemperatur von 873 K sehr gut haftende

Silberschichten. Selbst bei sehr hohen Temperaturen delaminiert der Silberfilm nicht, und es kommt auch nicht, wie oft beobachtet, zur Ausbildung zweidimensionaler Inseln durch Filmagglomeration. Die verbesserte Haftung resultiert aus den stärkeren chemischen Bindungen des Haftvermittlers zum Keramiksubstrat und den ebenfalls starken metallischen Bindungen der Silberschicht zum Haftvermittler.

[Spalvins und Sliney (1994)] untersuchen ebenfalls tribologische Schichten und führen die schwache Haftung von Silber- und Goldfilmen darauf zurück, daß diese Metalle auf keramischen Substraten keine stabilen Oxide bilden. Ionenplattieren (SCIP *screen cage ion plating*) unter Beschuß der Oberfläche mit angeregten/ionisierten Sauerstoffatomen (O^{2+} , O^+) wird als eine vielversprechende Methode zur Herstellung sehr gut haftender Filme beschrieben. Die Anbindung der Metallfilme an die Substrate übertrifft, so [Spalvins und Sliney (1994)] sogar die Kohäsion innerhalb der Substrate. Es tritt eher eine Schädigung in der Keramik selber auf, als daß sich ein so präparierter Metallfilm ablösen würde. Warum die Haftung durch Beschuß der Oberfläche mit Sauerstoffatomen während der Beschichtung derart gesteigert wird, konnte noch nicht geklärt werden (vgl. [Stoneham und Tasker (1989)]).

[Tréheux et al. (1994)] befassen sich mit dem mechanischen Verhalten von Metall/Keramikverbindungen. Sie betonen analog [Erdemir und Erck (1996)], [Spalvins und Sliney (1994)], [Arc et al. (1992)] und [Arc et al. (1990)] die entscheidende Rolle des Sauerstoffs bei der Ausbildung adhäsiver Verbindungen im nicht-reaktiven System Ag/Al₂O₃.

[Sérier et al. (1993)] benutzen die Methode der Festkörperverschweißung (hohe Drücke, hohe Temperaturen), um dünne Silberfolien auf Al₂O₃-Träger aufzubringen. Sie beobachten, daß die Zähigkeit der Keramik zur Grenzfläche hin stark abnimmt. Thermische Nachbehandlungen (1173 K, bis zu 192 h) führen zu einer zunehmenden Versprödung der Keramik. Die Reichweite der Versprödungszone von der Grenzfläche ins Innere der Keramik ist an die Diffusion von Silberatomen entlang von Korngrenzen und Defekten in der Keramik gekoppelt. Die Versprödung ist z. B. auf die Erzeugung lokaler Spannungen an Korngrenzen und eine Verzerrung des Kristallgitters der Keramik zurückzuführen.

[Viswanathan und Kohlstedt (1993)] untersuchen die Auswirkungen thermischer Nachbehandlungen auf die Haftung von aufgedampften Chromfilmen auf einkristallinen Al_2O_3 -Substraten. Die Proben wurden für mehrere Stunden Temperaturen von 523 K, 773 K und 1023 K in Luft bzw. in einer sauerstoffarmen Wasserstoff/Argonatmosphäre ausgesetzt. Anhand einer von [Venkataraman et al. (1992)] beschriebenen Methode konnten aus Mikroritztests Adhäsionsenergie und Bruchzähigkeit der Filme berechnet werden. Es zeigt sich, daß die Adhäsion von Chromfilmen durch eine thermische Nachbehandlung an Luft erheblich gesteigert werden kann. Bei niedrigen Temperaturen ist sogenanntes „diffusion bonding“ für den haftungssteigernden Effekt verantwortlich. Bei höheren Temperaturen resultiert die Haftungssteigerung aus der Kombination von gesteigerter Grenzflächendiffusion und der Oxidation von Cr zu Cr_2O_3 .

[Chan et al. (1991)] nutzen die Eigenschaften von Chrom bei der Haftungssteigerung aufgedampfter Kupferfilme auf einkristallinen Al_2O_3 -Substraten. Als mögliche Ansätze, um die schlechte Benetzung von Al_2O_3 durch Kupfer zu verbessern, schlagen die Autoren u.a. Elektronen- und Ionenbestrahlung, Ionenimplantation, Ionenätzen, Texturierung des Substrates und den Einsatz von Haftvermittlerschichten vor. In der vorliegenden Arbeit von [Chan et al. (1991)] werden die Metalle Chrom und Kupfer simultan aufgedampft. Eine Steigerung des Chromgehaltes an der Grenzfläche $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ von 10 Gew.% auf 20 Gew.% wird von einer Zunahme der Haftfestigkeit von ca. 2,0 N/m bis an die Nachweisgrenze des Schältests, gegeben durch die Haftung des Teststreifens auf der Probe, begleitet. Die Löslichkeit von Chrom in Kupfer ist sehr gering (0,89 Gew.%), deshalb stellt sich bei niedrigen Depositionstemperaturen eine metastabile Ungleichgewichts-Struktur an der Grenzfläche ein. Eine nachträgliche Temperung bewirkt eine Phasenseparation, begleitet von der Bildung sphärischer Chromausscheidungen in der Kupfermatrix. Außerdem zeigt Kupfer die Tendenz, bei höheren Temperaturen die Substratoberfläche zu entnetzen. Beide Tendenzen führen zur Bildung einer Cr-reichen Schicht an der Grenzfläche, was wiederum die Haftung positiv beeinflusst. Durch Temperung bei 473 K stellt sich bereits eine signifikante Verbesserung der Haftung ein.

[Stoneham und Tasker (1989)] fassen die verschiedenen Aspekte keramischer Grenzflächen und Metall/Keramikverbindungen in einem Übersichtsartikel zusammen.

Sie unterscheiden dabei zwischen den geometrischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Grenzflächensystems.

Die Mikrogeometrie der Oberflächen ist mitentscheidend für die Stärke adhäsiver Verbindungen. Eine umfassende vollständige Beschreibung ist jedoch sehr kompliziert - keine Methode beschreibt eine Oberfläche vollständig. Eine Möglichkeit stellt z. B. die Bestimmung mittlerer Amplituden bzw. Abweichungen der Profilspitzen von einem mittleren Profilwert dar. Auch die Längenskala (Frequenz, Wellenlänge), auf der sich charakteristische Strukturen an Oberflächen wiederholen, muß berücksichtigt werden. Eine andere Möglichkeit ist die Beschreibung der fraktalen Geometrie. Ähnliche Arbeiten werden in Kapitel 2.6.2 vorgestellt.

Die Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten in reaktive und nicht-reaktive Systeme gibt zwar einen Anhaltspunkt, darf jedoch nicht mit gut oder schlecht haftenden Verbindungen gleichgesetzt werden. Als Beispiel führen [Stoneham und Tasker (1989)] Titan an. Titan reagiert zwar mit Al_2O_3 an der Grenzfläche im Elektronenstrahl, die Haftung wird dadurch jedoch nicht gesteigert.

Ein physikalischer Erklärungsansatz für die Adhäsion zwischen Metallen und Oxiden ist das Bildladungsmodell. Mit einer Bildladung bezeichnet man die induzierte Ladungsverschiebung z. B. durch Kontakt eines dielektrischen Oxides mit einem Metall. Daraus resultiert eine elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Medien, was ein rein physikalischer Effekt ist.

Al_2O_3 gehört aufgrund seiner elektronischen Eigenschaften zu den schlecht benetzbaren Oxiden und zeigt keine starken Wechselwirkungen mit verhältnismäßig unreaktiven Metallen (Ag, Au, Cu). Eine Steigerung der Adhäsion durch Ionenbeschuß bzw. allgemeiner durch Bestrahlung ist nach [Stoneham und Tasker (1989)] nicht auf eine Vermischung der Medien an der Grenzfläche zurückzuführen, sondern auf die Erzeugung von Ladungsdefekten im Bereich der Grenzfläche.

[Borom und Pask (1966)], [Benjamin und Weaver (1960)] sowie [King et al. (1959)] haben ebenfalls beobachtet, daß sauerstoffaktive Metalle wie Chrom unter Bildung eines Oxides eine besonders gute Bindung an keramische Substrate ausbilden.

Es folgt eine kurze Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Punkte:

- Ag/Al₂O₃ zählt zu den nicht-reaktiven Systemen.
- Die Grenzfläche dieses Systems bildet sich hauptsächlich aufgrund von Physisorption. Die Adhäsionsenergie ist sehr niedrig – 2,8-3,0 eV.
- Zwischen der Adhäsionsenergie eines Metallfilms auf einem Oxidsubstrat und der Freien Standardbildungsenthalpie der entsprechenden Metalloxide besteht ein annähernd linearer Zusammenhang.
- Die Haftfestigkeit eines Metallfilms auf einem Oxidsubstrat kann durch Dotierung der Grenzfläche mit reaktiven Übergangsmetallen gesteigert werden.
- Nach oben erwähnter Beziehung eignen sich insbesondere Niob (NbO: -378,6 kJ/mol, Nb₂O₅: -1766,0 kJ/mol) und Chrom (Cr₂O₃: -1058,1 kJ/mol) als Haftvermittler zwischen Silber und Aluminiumoxid.

Für die Verwendung des Silberfilms als Separationsmembran muß sichergestellt sein, daß sich an der Grenzfläche Ag/Al₂O₃ keine für Sauerstoff undurchlässige Schicht in Form einer Legierung bzw. von intermetallischen Verbindungen bildet.

Niob wird in dieser Arbeit nicht verwandt, da nur unzureichende Informationen über die Phasenbeziehungen im System Ag/Nb vorliegen [Binary Alloy Phase Diagrams (1990)], [Baren (1989)] und [Kieffer und Nowotny (1963)]. Im Gegensatz dazu ist das System Ag/Cr intensiv untersucht worden [Binary Alloy Phase Diagrams (1990)] und [Venkatraman und Neumann (1990)]. Silber und Chrom bilden keine intermetallischen Phasen und die Löslichkeit von Chrom in Silber ist sehr begrenzt – 3 at% oberhalb der monotektischen Temperatur [Neumann et al. (1981)]. Deshalb wird Chrom in Kapitel 7 als Haftvermittler zwischen Silber und Aluminiumoxid eingesetzt.

2.6.2 Morphologie und Mikrogeometrie der Grenzfläche

[Persson und Tosatti (2001)] untersuchen den Einfluß der Substratrauheit auf die Haftung elastischer Festkörper (z. B. Gummi). Die Autoren konzentrieren sich auf die theoretische Betrachtung der Rauheit auf unterschiedlichen Längenskalen mit Hilfe von selbstaffinen Fraktalen. Selbst ultraglatte Flächen besitzen auf unterschiedlichen Längenskalen definierte Rauheiten. Bringt man solche Oberflächen in Kontakt, so macht die tatsächliche Berührungsfläche nur einen Bruchteil der nominellen Kontaktfläche aus.

Eine im Zusammenhang mit der Adhäsion von Filmen wichtige Eigenschaft ist die Rauheit von Substratoberflächen. Nach DIN 4762, 4768 und ISO 4287/1 werden verschiedene charakteristische Rauhwerte definiert. Einer der am häufigsten benutzten Rauhwerte ist der sogenannte Mittenrauhwert R_a . Dabei handelt es sich um den arithmetischen Mittelwert der Beträge aller Profilwerte des Rauheitsprofils. Eine ebenfalls häufig verwandte Größe ist die gemittelte Rauhtiefe R_{tm} . Die gemittelte Rauhtiefe ist der arithmetische Mittelwert der Einzelrauhtiefen R_{ti} aufeinanderfolgender Einzelmeßstrecken i . Die Einzelrauhtiefe R_{ti} ist der senkrechte Abstand des höchsten vom tiefsten Profilverlauf innerhalb der Meßstrecke i .

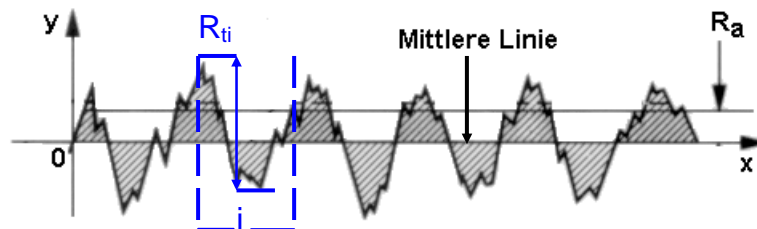


Abbildung 2-6: Mittenrauhwert R_a und Einzelrauhtiefe R_{ti} nach DIN 4762 und 4768.

$$R_a = \frac{1}{i} \int_0^i |y(x)| dx \qquad R_{tm} = \frac{1}{n} [R_{t1} + R_{t2} + R_{t3} + \dots + R_{tn}]$$

[Soro et al. (1998)] beobachten einen Zusammenhang zwischen der Substratrauheit und der Morphologie von Cr/C-PVD-Beschichtungen. Sie definieren einen neuen Parameter, welcher die Mikrostruktur einer Oberfläche präziser beschreibt als der sogenannte Mittenrauhwert R_a . Für zwei Oberflächen mit gleichem Mittenrauhwert R_a können die gemittelte Rauhtiefe R_{tm} und der horizontale Abstand S_m der Profilsitzen erheblich voneinander abweichen (Abbildung 2-7).

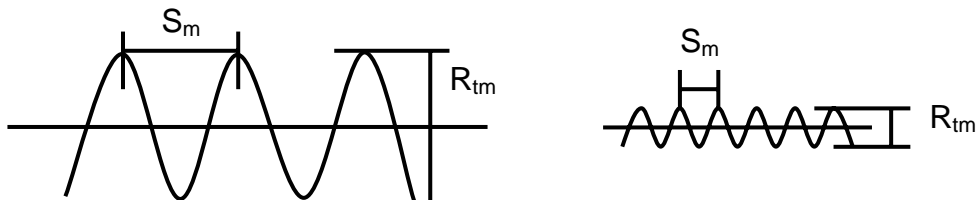


Abbildung 2-7: Gemittelte Rauhtiefe R_{tm} und Profilsitzenabstand S_m können bei vergleichbarem Mittenrauhwert R_a erheblich voneinander abweichen.

Anzahl, Abstand, Steilheit und Amplitude dieser Profilspitzen sind Merkmale, die die sogenannte Mikrogeometrie von Oberflächen charakterisieren und durch den Parameter R_m/S_m ausgedrückt werden. [Soro et al. (1998)] bezeichnen diesen Parameter als „mittlere Steigung“ der Oberfläche. In der hier angesprochenen Arbeit wird in erster Linie der Einfluß dieses Parameters auf die Dichte der Wachstumsdefekte und die Härte der Beschichtung untersucht. Der Schluß liegt nahe, daß es auch einen Zusammenhang zwischen der Haftung einer Beschichtung und der „mittleren Steigung“ gibt.

[Mellali et al. (1996)] untersuchen die Adhäsion und Kohäsion von Al_2O_3 -Plasma-beschichtungen auf verschiedenen Metallsubstraten. Sie stellen fest, daß eine verbesserte Haftung durch höhere Substrattemperaturen bei gleichzeitig sehr niedrigen Substratrauhwerten bzw. niedrigen Substrattemperaturen bei gleichzeitig hohen Rauhwerten erreicht werden kann. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die auf eine stark unterschiedliche thermische Ausdehnung zurückzuführende Fehlpassung zwischen Beschichtung und Substrat einen kritischen Wert nicht übersteigt.

Verschiedene Mechanismen tragen zur Haftung bei:

- Chemische Adhäsion an der Grenzfläche durch Reaktion und Bildung von neuen Phasen.
- Diffusion, vorausgesetzt die Substrattemperatur bzw. die Mobilität der Adatome ist hoch genug.
- Mechanische Verzahnung (spielt eine besondere Rolle für thermisch gespritzte Keramiksichten).

[Keisler und Lataillade (1995)] konzentrieren sich auf den Einfluß der Substratrauheit auf die Benetzbarkeit und die mechanischen Eigenschaften von Klebeverbindungen und haben analog [Stromswold et al. (1994)] eine Abhängigkeit der Scherfestigkeit der Klebeverbindung von der Mikrogeometrie der Substratoberfläche festgestellt. Sie zitieren eine Arbeit von [Arrowsmith (1970)] in der geometrisch unterschiedliche Kupferoberflächen und die daran gemessenen Haftfestigkeiten verglichen werden. Allgemein ist die Haftfestigkeit besonders hoch, wenn die Substratrauheit hoch ist. Entscheidend ist jedoch die Möglichkeit der mechanischen Verzahnung von Oberflächen und die effektive Kontaktfläche zweier Oberflächen. [Keisler und Lataillade (1995)] benutzen verschiedene Parameter, um die Geometrie einer Oberfläche zu beschreiben. Neben dem Mittenrauhwert R_a , wird die Symmetrie S_k und

Steilheit E_k der Profilspitzenverteilung, der Abstand S_m und die Anzahl T_0 der Profilspitzen betrachtet. So gibt es für dauerhafte Verbindungen eine optimale Morphologie, die vom Mittenrauhwert nur sehr unvollständig beschrieben wird.

[Stromswold et al. (1994)] beobachten einen signifikanten Einfluß der Substratrauheit auf die Bruchzähigkeit von Lötverbindungen. Es gibt einen charakteristischen Bereich der Mittenrauhwerte R_a von $0,2\ \mu\text{m}$ bis $1,0\ \mu\text{m}$, für den die Bruchzähigkeit der Verbindungen minimal wird. Zu niedrigeren, sowie höheren Rauhwerten verbessert sich die Bruchzähigkeit signifikant bzw. durchläuft ein Maximum. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf zunehmende Spannungen an der Grenzfläche Substrat/Lot, wenn Metallpartikelgröße und Mikrostruktur der Oberfläche (z. B. Profilspitzendistanz bzw. Wellenlänge) eine vergleichbare Größe annehmen.

Die Autoren liefern folgenden Erklärungsansatz: Die einzelnen Metallkristallite wachsen senkrecht zur gewellten Oberfläche und stören sich aufgrund ihrer unterschiedlichen Orientierung zueinander ab einer bestimmten Partikelgröße gegenseitig im Wachstum. Außerdem kommt es zu Biegespannungen, wenn sich die Netzebenen innerhalb der Metallkristallite parallel zur Substratoberfläche ausrichten.

Zusammenfassend ist für die Haftfestigkeit eines Verbundes nicht nur die Rauheit, sondern auch die Mikrogeometrie der betreffenden Oberflächen entscheidend. Beide Eigenschaften zusammen bestimmen die Kontaktfläche zweier Körper/Schichten.

Von den hier angesprochenen Untersuchungsmethoden wurden hauptsächlich folgende in Kapitel 6 angewandt: Methode nach [Soro et al. (1998)], Methode nach [Keisler und Lataillade (1995)].

In Kapitel 2 wurden verschiedene Modelle zur Grenzflächenstruktur im System Ag/ Al_2O_3 beschrieben und typische Probleme einer derartigen Materialpaarung aufgezeigt. Außerdem wurden erste Vorschläge und Ansätze zur Verbesserung der Verbundeigenschaften verschiedener Forschergruppen vorgestellt. In Kapitel 3 wird auf die im Rahmen dieser Arbeit angewandten analytischen Methoden zur Schichtcharakterisierung eingegangen.

3 Analytische Methoden

3.1 Charakterisierung von Oberflächen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können topographische Abbildungen von Materialoberflächen und Bruchflächen erzeugt werden. Die Untersuchung von Schichtstrukturen, Schichtdickenmessung an Brüchen, sowie die Identifizierung von Materialfehlern im weitesten Sinne sind nur einige Beispiele für die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten eines Rasterelektronenmikroskops.

Merkmale:

- keine aufwendige Präparation der Proben ,
- weitestgehend zerstörungsfreie mikroskopische Untersuchung ,
- beste laterale Auflösung 3-6 nm, (optische Mikroskopie ca. 200 nm),
- sehr gute Schärfentiefe 0,003-1 mm, (optische Mikroskopie 0,002-0,05 mm).

3.1.1 Funktionsweise eines Rasterelektronenmikroskops

In einem REM wird die Oberfläche einer Probe mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl zeilenförmig abgetastet (gerastert). Synchron zur Strahlablenkung werden die von der Probe emittierten Sekundärelektronen (SE) oder rückgestreuten Elektronen (RE) detektiert und als Signal auf einem Bildschirm dargestellt.

Die gebräuchlichste Methode für die Elektronenerzeugung ist die Glühemission. Am kostengünstigsten sind Wolframkathoden. Das im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Elektronenmikroskop ist mit einer Lanthanhexaboridkathode LaB_6 ausgestattet. Mit derartigen Kathoden können bis zu zehnmal höhere Richtstrahlwerte (Elektronenfluß pro Raumwinkel) erreicht werden. Außerdem besitzt der zwischen Kathode und Anode erzeugte *Crossover* einen kleineren Durchmesser, und die Streuung der Energie der emittierten Elektronen ist etwa halb so groß wie die der Wolframkathode. Diese drei Faktoren bedingen ein insgesamt besseres Auflösungsvermögen der LaB_6 -Kathoden im Vergleich zu Wolframkathoden. Nach Erzeugung des Elektronenstrahls und Beschleunigung zur Anode hin bzw. Durchgang durch die Anodenöffnung wird der

Strahl durch elektromagnetische Linsen gebündelt (Kondensorlinse, Objektivlinse) und auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe fokussiert. Zur Begrenzung des Elektronenstrahls und zum Einfangen zu stark gestreuter Elektronen werden Aperturblenden eingesetzt. Ein sehr häufig auftretender Fehler der Linsensymmetrie ist der sogenannte Astigmatismus, der sich in einer Querschnittsveränderung des Elektronenstrahls äußert. Der Querschnitt ist nicht länger rund, sondern oval, was verzerrte Bilder mit einer sehr viel geringeren Auflösung zu Folge hat.

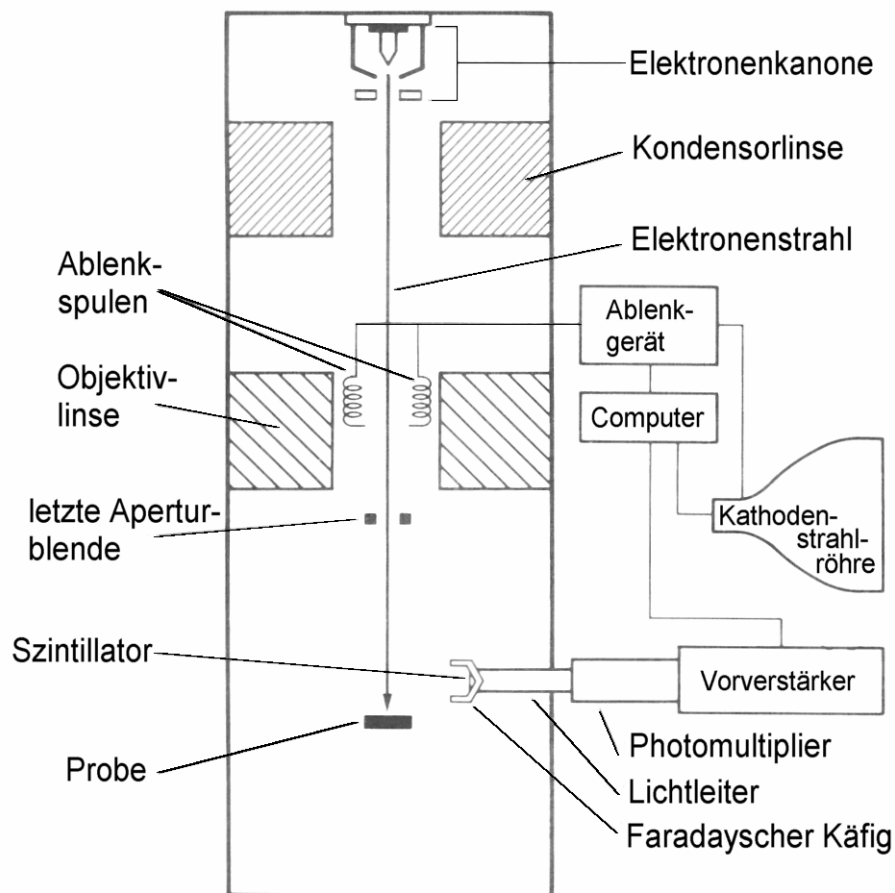


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops – nach [Flegler et al. (1995)].

Insbesondere bei den im experimentellen Teil ab Kapitel 4 präsentierten Untersuchungen zur Form und Größe der Silberpartikel mußte der Strahlquerschnitt durch den Einsatz von Stigmatorspulen sorgfältig kontrolliert werden. Wenn der Elektronenstrahl auf die Probe trifft, tritt eine Reihe von Wechselwirkungen auf, die u. a. zu emittierten Sekundärelektronen aus der Probe führen. Diese werden vom Detektor gesammelt, in eine Spannung umgewandelt und verstärkt. Die verstärkte Spannung wird

an das Gitter der Kathodenstrahlröhre überführt und verändert die Intensität eines Lichtpunktes auf dem Schirm.

3.1.2 Das Sekundärelektronenbild

Das Standardbild bei der Rasterelektronenmikroskopie basiert hauptsächlich auf der Erzeugung und Detektion von Sekundärelektronen. Sekundärelektronen entstehen bei unelastischen Wechselwirkungen von einfallenden Elektronen mit schwach gebundenen Leitungsbandelektronen der Probenatome. Ihre durchschnittliche Energie liegt zwischen 3 eV und 5 eV. Sekundärelektronen werden im gesamten Wechselwirkungsvolumen (einige μm Durchmesser) des Strahls mit der Probe erzeugt.

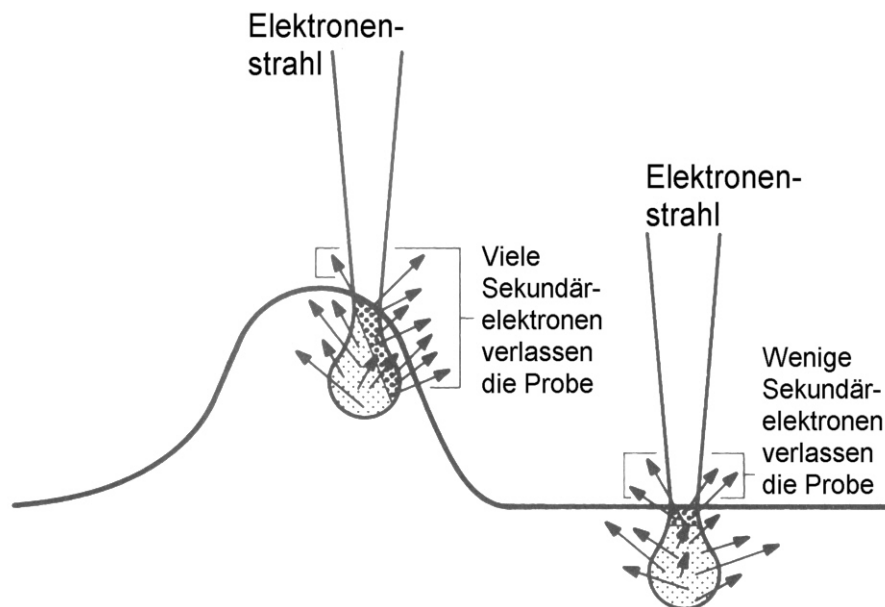


Abbildung 3-2: Austritt von Sekundärelektronen, Kanteneffekte – Kontrastentstehung.

Aufgrund ihrer geringen Energie können jedoch nur die oberflächennahen Elektronen die Probe verlassen und zur Bilderzeugung beitragen. Die maximale Austrittstiefe beträgt etwa 5 nm für Metalle und 50 nm für Isolatoren. Kleine Erhebungen auf der Probenoberfläche haben kürzere Weglängen als flache Bereiche, so daß mehr Sekundärelektronen austreten können. Die Ausbeute an Sekundärelektronen hängt also davon ab, wie stark die abgebildete Fläche relativ zum einfallenden Strahl geneigt ist. Mit zunehmender Neigung nimmt die Ausbeute an Sekundärelektronen zu. Die Unterschiede der im Detektor resultierenden Spannung werden in unterschiedliche

Helligkeiten auf dem Schirm umgesetzt. Dieses Phänomen wird als Kanteneffekt bezeichnet (vgl. Abbildung 3-2).

3.1.3 Identifizierung von Defekten in dünnen Silberschichten

Um Proben im REM zu untersuchen, sollten diese in der Regel elektrisch leitend sein. Im Rahmen dieser Arbeit werden im wesentlichen *leitende* Silberschichten auf *isolierenden* Keramiksubstraten untersucht. Defekte in Form von Löchern/Rissen in der Silberschicht führen zu einem direkten Kontakt des Elektronenstrahls mit der Keramikoberfläche. Wenn isolierende Bereiche einer Probe in den Bereich des Elektronenstrahls gelangen, so baut sich durch den Elektronenbeschuß nach und nach eine negative Ladung auf diesem Bereich auf. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Linien oder abnormalen Kontrasten auf dem Leuchtschirm bzw. der Fotografie. Im extremsten Fall kann es zur Ablenkung des Elektronenstrahls kommen, so daß das Bild aussieht, als wäre es gebrochen. Linien entstehen, wenn Sekundärelektronen durch die negative Ladung auf der Probe abgelenkt werden. Abnormale Kontraste resultieren aus einer ungleichmäßigen Ladungsverteilung auf der Probe; stärker negativ geladene Bereiche erzeugen mehr Sekundärelektronen, was eine Art Überstrahlungseffekt in der Abbildung zur Folge hat (vgl. Abbildung 3-3). Dieser Effekt kann genutzt werden, um Defekte in der Silberschicht aufzufinden.

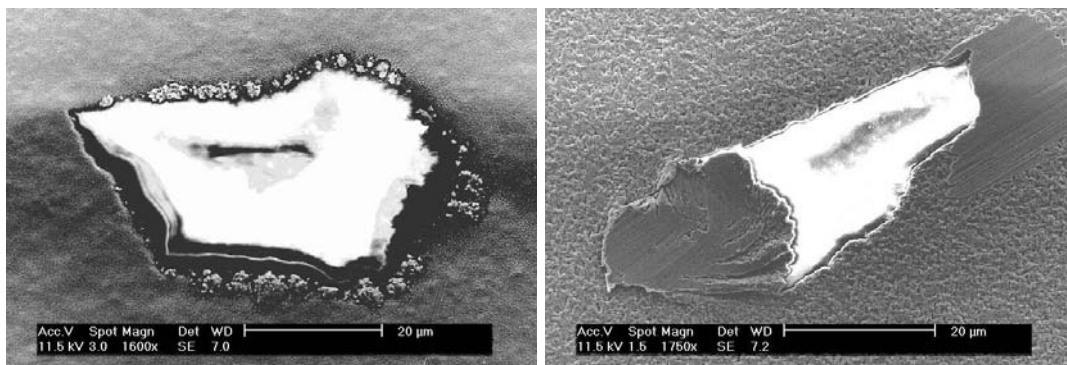


Abbildung 3-3: Aufladungseffekte (weiß) markieren Defekte, welche durch Verunreinigung der Oberfläche während der Beschichtung bzw. durch nachträgliche Beschädigung entstanden sind.

Im experimentellen Teil werden auch Aufnahmen von Bruchflächen der präparierten Proben, sowie unbeschichteten Keramikoberflächen präsentiert. Diese wurden zur

Verbesserung der Leitfähigkeit vor der Untersuchung im REM mit dünnen Gold/Palladium-Filmen (wenige nm) versehen.

An der Technischen Fakultät in Kiel stand ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Philips, Gerätebezeichnung XL 30, zur Verfügung.

3.2 Charakterisierung von Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) gehört zusammen mit dem Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) zu den Rastersondenmikroskopen (SPM). Im Vergleich zum STM hat das AFM den Vorteil, daß auch isolierende Oberflächen ohne Probleme untersucht werden können. Deshalb findet das AFM eine sehr weit verbreitete Anwendung bei der Charakterisierung von Festkörperoberflächen. Mit dieser Technik ist es möglich, topographische Abbildungen von Oberflächen auf einer Längenskala von 10^{-4} m – 10^{-9} m zu erzeugen.

Das Prinzip ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Mit Hilfe einer Piezo-Rastereinheit wird eine Blattfeder (Cantilever), an deren vorderen Ende sich eine Spitze befindet, zeilenweise über die Oberfläche der Probe bewegt. Gängige Spitzenmaterialien sind z. B. Silizium, Siliziumnitrit, Platin/Iridium oder Wolfram. Der Abstand der Spitze zur Oberfläche beträgt wenige Ångström (sogenannte Nahfelduntersuchung, vgl. Abbildung 3-5). Anziehende van der Waals-Kräfte bzw. abstoßende Coulombsche Wechselwirkungskräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche bewirken eine Auslenkung der Blattfeder. Die Verbiegung der Blattfeder wird in den meisten Mikroskopen mit einem Lichtzeiger gemessen. Dazu wird ein Laserstrahl an der Rückseite der Blattfeder in eine segmentierte Photodiode (4-Quadrantenphotodetektor) reflektiert. Die Differenzen der Photoströme der einzelnen Segmente geben die Verkippung des Lichtstrahls und damit den Verbiegungswinkel der Blattfeder wieder. Im einfachsten Meßmodus, dem Kontaktmodus, wird die Auslenkung der Feder und folglich die Auflagekraft der Spitze auf die Probe über eine rückgekoppelte Regelschleife konstant gehalten (constant force). Eine andere Möglichkeit wäre die Höhe der Spitze über der Probe konstant zu halten (constant height).

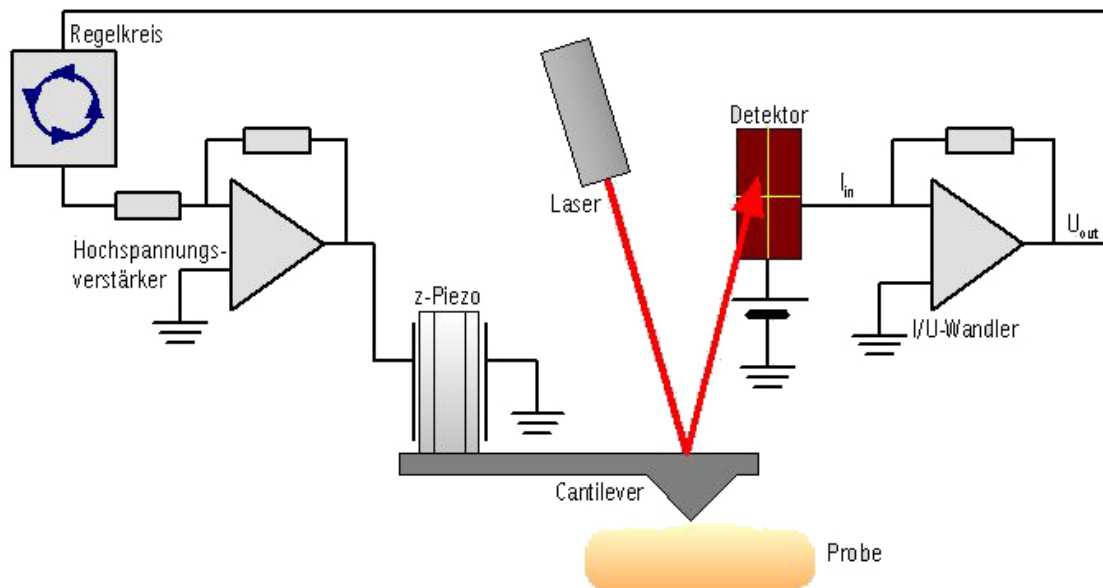


Abbildung 3-4: Funktionsweise des Rasterkraftmikroskopes (AFM).

Das Auslenkungssignal und die z -Position des Piezos werden als Funktion der x - und y -Position auf der Probe als Bild dargestellt. Für ein homogenes Material ergibt sich aus der z -Position die topographische Karte des untersuchten Probenbereiches.

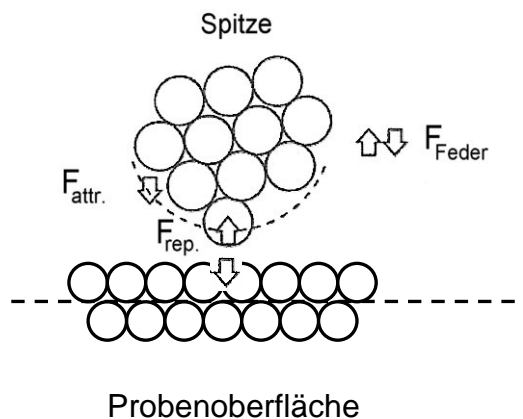


Abbildung 3-5: Anziehende und abstoßende Kräfte zwischen Spitzenatomen und Probenatomen [Senfleben (2002)].

3.2.1 Betriebsarten eines Rasterkraftmikroskops

Grundsätzlich muß zwischen zwei Betriebsarten, bei denen verschiedene Kräfteverhältnisse vorherrschen, unterschieden werden. Es kann entweder im Contact Mode oder im Non-Contact Mode gearbeitet werden. Im ersten Fall spricht man von

statischer Rasterkraftmikroskopie, im zweiten Fall von dynamischer Rasterkraftmikroskopie (vgl. Abbildung 3-6).

Beim Contact Mode befindet sich die Spitze im mechanischen Kontakt zur Probenoberfläche. Sie erfährt einerseits anziehende van der Waals- und Kapillarkräfte, andererseits abstoßende Kräfte aufgrund des Pauli-Prinzips und der Coulombwechselwirkung. Außerdem wirken mikroskopische Reibungskräfte auf sie ein. Beim Non-Contact Mode dominieren anziehende van der Waals- und Kapillarkräfte, welche bei Annäherung der frei schwingenden Spitze eine Dämpfung der Schwingungsamplitude sowie eine leichte Verschiebung der Resonanzfrequenz hervorrufen.

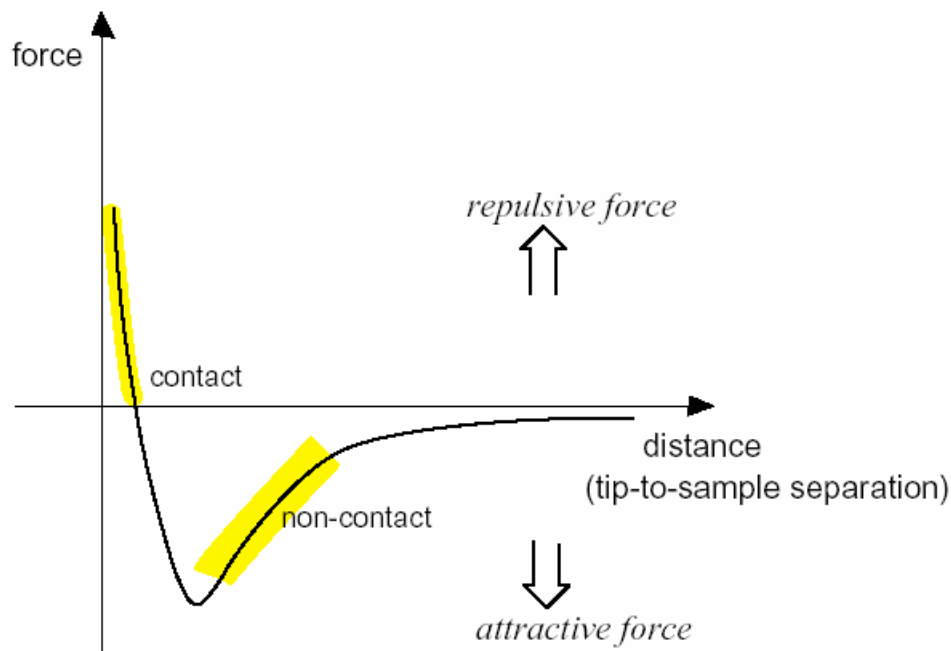


Abbildung 3-6: Wechselwirkung von Spitzen und Probenatomen in Abhängigkeit von der Distanz zwischen Spitze und Probenoberfläche. Der Abstand zwischen Spitze und Probe beträgt im „Contact regime“ wenige Ångström. Im „Non-contact regime“ beträgt dieser Abstand $10\text{-}10^2$ Ångström (aus *AutoProbe CP-Research User's Guide – Part II: Advanced Techniques*).

3.2.2 Spitzeninduzierte Meßfehler

Die Radien von AFM-Spitzen liegen üblicherweise zwischen 10 und 100 nm. Daraus folgt, daß topographische Details nicht unverzerrt abgebildet werden. Stattdessen werden laterale Ausdehnungen von Erhebungen systematisch überschätzt und Vertiefungen unterschätzt. Strukturen in der Größenordnung der Spitze erscheinen im Topographiebild als Abbild der Spitze. Mathematisch ausgedrückt ergibt sich ein AFM-Bild aus der Faltung von Spitzenfunktion und Probenfunktion.

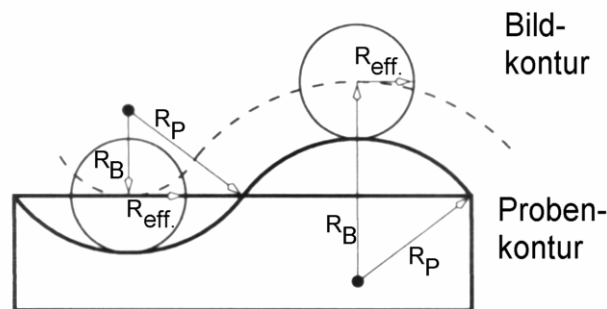


Abbildung 3-7: Auswirkung der endlichen Ausdehnung der AFM-Spitze: Die Kugelflächenradien R_{eff} und R_P symbolisieren die Geometrie der Meßspitze und die Probenkontur. Die gestrichelte Bildkontur besteht ebenfalls aus Kugelflächen. Deren Radien R_B ergeben sich bei konvexen Probenoberflächen durch Addition und bei konkaven Probenoberflächen durch Subtraktion von R_{eff} und R_P .

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Oberflächen und Partikel untersucht, welche so dimensioniert sind, daß spitzeninduzierte Meßfehler vernachlässigt werden können. Dieser Sachverhalt wurde durch vergleichende Untersuchungen mit dem REM überprüft.

3.2.3 Ermittlung der Rauheit einer Probenoberfläche

Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Software ist es möglich, die aufgenommenen AFM-Bilder hinsichtlich ihrer Rauheit auszuwerten. Verschiedene Arbeitsschritte sind dabei durchzuführen. Zunächst müssen Krümmung und Neigung ausgeglichen werden. Die Neigung der Probe ist auf eine nichtparallele Ausrichtung der Probe zur Scanebene und/oder auf eine variable Probendicke zurückzuführen. Bei der Krümmung kann es sich um eine probenimmanente Eigenschaft und/oder um eine während des Abtastens

durch die AFM-Spitze induzierte Biegeverformung handeln. Anhand der unterschiedlichen, die Höheninformation enthaltenden, Grauwerte wird nach der Methode der kleinsten Quadrate ein Polynom n-ter Ordnung (0-7 möglich) angepaßt und von dem bestehenden Profil abgezogen. Das kann senkrecht und parallel zur Tastrichtung der AFM-Spitze und entweder separat für jeden Einzelscan oder für das über den gesamten Scanbereich gemittelte Höhenprofil geschehen. Bei der Korrektur der Daten durch ein Polynom 0. Ordnung wird ein konstanter Wert vom bestehenden Profil abgezogen; durch ein Polynom 1. Ordnung wird eine Gerade abgezogen. Auf diese Weise kann die Neigung der Probenoberfläche relativ zur Scanebene korrigiert werden. Ein Polynom 2. und 3. Ordnung wird verwendet, um die Krümmung der Oberfläche auszugleichen.

Polynome höherer Ordnung werden gewöhnlich nicht benutzt, da dadurch charakteristische Erhebungen/Vertiefungen geglättet bzw. verzerrt werden können und so die Oberflächenstruktur nicht mehr realistisch abgebildet wird. Dennoch sinnvoll ist die Anpassung von Polynomen höherer Ordnung, wenn die Oberfläche aus periodischen, einander überlagernden Strukturen unterschiedlicher Frequenz aufgebaut ist. Um z. B. eine sinnvolle Aussage über die Rauheit einer Oberfläche machen zu können, muß ausgeschlossen werden, daß niedrigfrequente Beiträge mit in die Messung eingehen und die Ergebnisse verfälschen. Zu diesem Zweck können sogenannte Low-Pass Filter eingesetzt werden, welche nur ganz bestimmte Frequenzen zur Auswertung zulassen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, durch die sukzessive Anpassung von Polynomen steigender Ordnung (4+n, n=0,1,2,3) die „Welligkeit“ der Oberfläche zu glätten und so die Probenkontur auf die interessierende Rauheit zu reduzieren.

Folgendes Rasterkraftmikroskop stand am Lehrstuhl zur Verfügung:

Gerätebezeichnung: Park Scientific Autoprobe CP

Betriebsart: Contact und Non-Contact Mode

Spitzenmaterial: Silizium

Spitzenform: konisch

Spitzenradius: 20-30 nm.

3.3 Charakterisierung von Oberflächen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD)

3.3.1 Absorption von Röntgenstrahlen - Berechnung der Eindringtiefe

Die Absorption ist die Intensität, mit der eine Substanz eine einfallende Strahlung abschwächt. Sie wird beschrieben durch das Lambert-Beersche Gesetz.

$$I_x = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) \quad (\text{für senkrechten Einfall eines Strahls})$$

I_x Strahlungsintensität nach Durchgang durch den Absorber

I_0 primäre Strahlungsintensität

μ linearer Absorptionskoeffizient [cm^{-1}] (auch reziproke Eindringtiefe genannt), elementabhängig, proportional zur Dichte, wellenlängenabhängig, μ setzt sich aus dem eigentlichen Absorptionskoeffizienten τ und dem durch Streuung bedingten Absorptionskoeffizienten σ zusammen. Letzterer kann bei kurzwelliger Röntgenstrahlung vernachlässigt werden.

x Schichtdicke des Absorbers [cm]

μ/ρ Massenabsorptionskoeffizient [cm^2/g], unabhängig vom chemischen oder physikalischen Zustand des Absorbers, wellenlängenabhängig, tabelliert in den [International Tables (1992)], in Mischungen und Verbindungen additiv aus den Einzelkomponenten zu berechnen.

Die Schichtdicke x , um einen Röntgenstrahl auf die Hälfte seiner Anfangsintensität zu schwächen, ist:

$$x = -\ln \frac{0,5}{\mu}$$

Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ für Cu- K_α -Strahlung in Silber beträgt $213 \text{ cm}^2/\text{g}$. Die theoretische Dichte beträgt $10,491 \text{ g}/\text{cm}^3$. Der Massenabsorptionskoeffizient μ/ρ für Cu- K_α -Strahlung in Al_2O_3 beträgt $133,7 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Al: $49,6 \text{ cm}^2/\text{g}$, O: $11,5 \text{ cm}^2/\text{g}$). Die theoretische Dichte von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beträgt $4,0 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Demnach gilt für die Abschwächung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung in Silber:

$$I_x/I_0 = 0,5 \text{ nach } x = 3 \mu\text{m}$$

$$I_x/I_0 = 0,1 \text{ nach } x = 10 \mu\text{m}$$

und für die Abschwächung von Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung in Al $_2$ O $_3$:

$$I_x/I_0 = 0,5 \text{ nach } x = 13 \mu\text{m}$$

$$I_x/I_0 = 0,1 \text{ nach } x = 43 \mu\text{m}.$$

3.3.2 Beugung von Röntgenstrahlen und das Braggsche Gesetz

Röntgenstrahlen regen die Elektronen regelmäßig angeordneter Atome innerhalb eines Kristalls zu periodischen Schwingungen an. Dabei entsteht eine Vielzahl von Strahlungsquellen derselben Frequenz und Wellenlänge wie die einfallende Strahlung. Es kommt zum Auftreten von Interferenzerscheinungen, wobei sich in bestimmten Richtungen die Wellen verstärken und in anderen wiederum schwächen oder auslöschen. Damit bei der Beugung von Wellen an einem Gitter Verstärkung bzw. konstruktive Interferenz auftreten kann, müssen ganz bestimmte geometrische Bedingungen erfüllt sein, die mit Hilfe des Braggschen Gesetzes beschrieben werden:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta_B.$$

Das Braggsche Gesetz beschreibt die Beziehung zwischen dem Glanzwinkel θ_B und dem Abstand d der Netzebenen eines Kristalls, an denen einfallende Röntgenstrahlen der Wellenlänge λ gebeugt werden. Konstruktive Interferenz bzw. Verstärkung tritt demnach nur auf, wenn der Gangunterschied der gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt.

Zur Identifizierung von Substanzen und um zu klären, in welcher Modifikation eine bekannte Substanz vorliegt (Phasenanalyse), vergleicht man die Beugungsmuster mit den bekannten Beugungsmustern einer Spektrenbibliothek (JCPDS-Kartei).

3.3.3 Teilchengrößenbestimmung nach P. Scherrer (1918)

P. Scherrer hat 1918 erstmalig den Einfluß der Teilchengröße auf die Linienbreite von Röntgeninterferenzen untersucht. „Linien“ bzw. „Reflexe“ sind in diesem Zusammenhang austauschbare Begriffe.

Das Braggsche Gesetz gilt exakt nur bei folgenden Annahmen [Cullity (1978)]:

Es liegt ein sogenannter „Idealkristall“ vor. Das bedeutet, der untersuchte Kristall besteht aus einer unendlichen, dreidimensional periodischen Anordnung von Atomen und weist keinerlei Defekte oder Baufehler auf. Außerdem setzt das Braggsche Gesetz streng monochromatische und perfekt parallele Röntgenstrahlung voraus. Diese Verhältnisse sind in der Realität nicht gegeben. Die „Nichtidealität“ des experimentellen Systems ist die Grundvoraussetzung für die Bestimmung von Teilchengrößen mittels Röntgenbeugung.

Bei der Überlagerung von Wellen, welche in Phase schwingen, tritt Verstärkung oder konstruktive Interferenz auf. Der sogenannte Glanzwinkel θ_B ist nach dem Braggschen Gesetz als der Winkel des einfallenden Strahls mit einer beugenden Netzebene definiert, für den bei einer bestimmten Wellenlänge und einem bestimmten Netzebenenabstand die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt ist. In diesem Fall ist der Gangunterschied zwischen den gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfache der Wellenlänge und unter einem Beugungswinkel von $2\theta_B$ entsteht ein Beugungsreflex (vgl. Abbildung 3-8).

Bei der Überlagerung von phasenverschobenen Strahlen tritt eine Abschwächung auf. Vollständige Auslöschung interferierender Strahlen geschieht nur dann, wenn diese um $n+0,5\lambda$ gegeneinander verschoben sind. Es gibt zwei Grenzwinkel θ_1 und θ_2 , welche nur um einen geringen Betrag von θ_B differieren. Die Netzebene, an der ein Strahl gebeugt wird, welcher die Bedingung für vollständige Auslöschung eines unter einem Winkel $\theta_1 < \theta < \theta_2$ einfallenden Strahls erfüllt, liegt tief unter der Kristalloberfläche. Ist das Teilchen nicht groß genug, existiert diese Netzebene nicht, und es kann nur eine Schwächung des Signals auftreten.

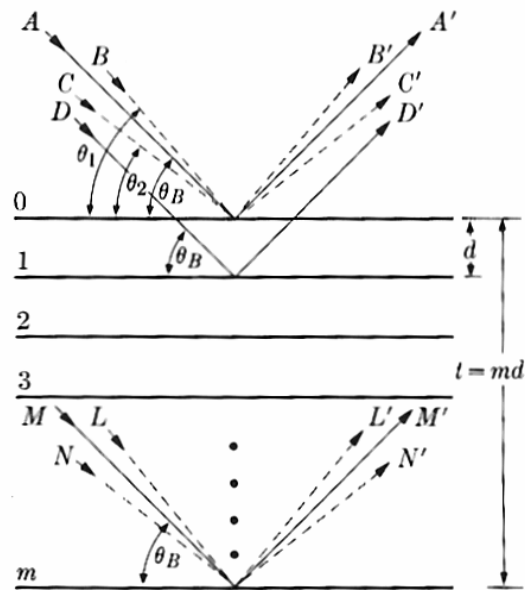


Abbildung 3-8: Einfallende Röntgenstrahlen X und gebeugte Röntgenstrahlen X' : A , D und M schließen den sogenannten Glanzwinkel θ_B mit den Netzebenen 0 - m ein, B , C , L und N treffen unter einem geringfügig größeren bzw. kleineren Winkel auf die Netzebenenchar [Cullity (1978)].

Auf diese Weise bilden sich innerhalb der Grenzen der beiden Grenzwinkel um den Glanzwinkel herum Flanken geringerer Intensität, und der resultierende Reflex verbreitert sich. Der Abstand in Winkelgrad von θ_1 und θ_2 vom Glanzwinkel θ_B vergrößert sich, je kleiner das untersuchte Teilchen ist (vgl. Abbildung 3-9).

Es soll noch einmal betont werden, daß mit der Teilchengröße in diesem Fall die Ausdehnung eines kohärent streuenden Gitterbereiches senkrecht zur reflektierenden Netzebene gemeint ist. Dieser wird auch als Primärteilchen oder Diffraktionsdomäne bezeichnet. Die Domänengröße und die Kristallgröße müssen nicht immer übereinstimmen. Es kann nicht anhand von Linienverbreiterungen entschieden werden, ob die Diffraktionsdomänen isoliert oder zu Agglomeraten zusammengelagert vorliegen.

Nach [Krischner und Koppelhuber-Bitschnau (1994)] gilt als allgemeine Voraussetzung für die Bildung scharfer Röntgenreflexe, daß die Größe der kohärent streuenden Gitterbereiche zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $0,5\ \mu\text{m}$ liegt. Oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ können keine Aussagen über die Größe von Primärteilchen gemacht werden. In diesem Fall ist die Anzahl der Teilchen in Reflexionsstellung stark vermindert. Es treten Intensitätsschwankungen begleitet von allgemeiner Verminderung der Intensität auf.

Teilchen kleiner als 0,5 μm liefern keine scharfen Interferenzen, sondern bewirken Linienverbreiterungen. Diese Linienverbreiterung kann benutzt werden, um die mittlere Primärteilchengröße bzw. Domänengröße in einem Material abzuschätzen.

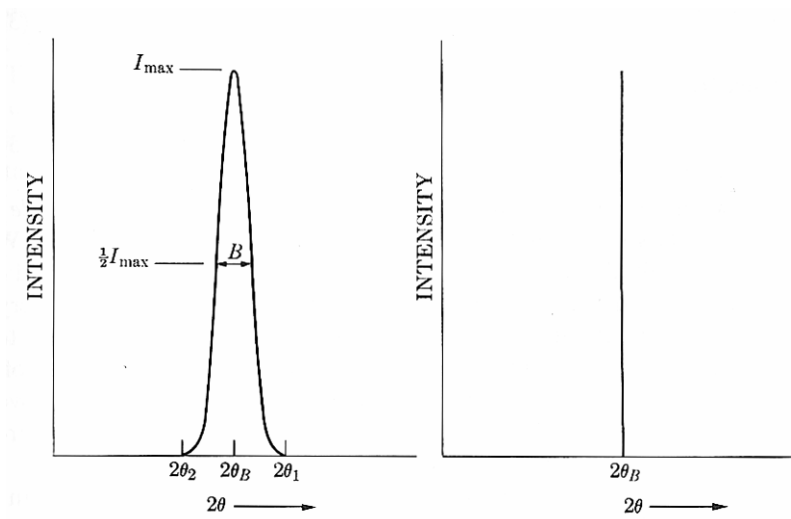


Abbildung 3-9: Rechts: idealer Peak, links: realer Peak, B ist die Halbwertsbreite [Cullity (1978)].

Berechnung der Teilchengröße

Die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität (Halbwertsbreite oder full-width-at-half-maximum=FWHM) ist nach P. Scherrer gegeben durch:

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \theta} \quad \text{Scherrer-Formel mit}$$

K Konstante (Formfaktor), je nach Kristallgestalt 0,89-1,39. Näherungsweise wird diese Konstante vielfach mit $K=1$ festgesetzt.

D mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene

θ Beugungswinkel

λ verwendete Röntgenwellenlänge

57,3 Umrechnungsfaktor bei Messung von FWHM in Winkelgraden.

$$FWHM = \frac{0,9 \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta} \quad \text{Alternative Formel für FWHM im Bogenmaß}$$

Die Breite einer Röntgeninterferenz setzt sich zusammen aus spektralen und geometrischen Verbreiterungseinflüssen und der durch geringe Teilchengröße bzw. durch Gitterstörungen (microstrain) bedingten Verbreiterung. Für die beiden ersten Größen muß eine Korrektur vorgenommen werden, bevor die „wahre“ Teilchengröße bestimmt werden kann.

Dafür stehen eine Reihe von unterschiedlichen Verfahren bzw. Reduktionsfunktionen zur Verfügung. Allen Methoden gemeinsam ist die Verwendung einer Substanz mit einer definierten Teilchengröße von 1 – 10 µm als Referenz. Die Linienbreite wird in diesem Fall als minimal angenommen. Aus der Differenz der Halbwertsbreiten von Probe (mit Kristalliten < 0,5 µm) und Referenz kann dann die Linienverbreiterung bestimmt und die Teilchengröße berechnet werden.

3.3.4 Aussagen zur Textur eines Filmes

Die Körner in heterogenen polykristallinen Materialien liegen meist nicht in statistisch regelloser Orientierung vor, sondern es treten je nach Herstellungs-, Nachbehandlungs- und Einsatzbedingungen Vorzugsorientierungen nach bestimmten kristallographischen Richtungen auf. Im Rahmen dieser Arbeit interessieren insbesondere Wachstumstexturen und Rekristallisationstexturen. Neben metallographischen Methoden eignen sich insbesondere Beugungsexperimente (Elektronen-, Neutronen-, Röntgenbeugung) zur Messung der Textur in Materialien. Texturen können durch Aufnahme von Polfiguren beschrieben und quantifiziert werden. Insbesondere bei dünnen Schichten ist es möglich, eine Textur durch Aufnahme einfacher Beugungsdiffraktogramme in Bragg-Brentano-Anordnung zu erkennen. Die Intensitäten der Röntgeninterferenzen weichen von den in der JCPDS-Datei angegebenen Intensitäten für nicht texturierte Materialien ab. Aus den gemessenen Intensitäten läßt sich ein Texturgrad TC_i (Texture Coordinate Index) für eine Netzebene $\{hkl\}$ bestimmen [Bunge (1982)].

$$TC_{i\{hkl\}} = \frac{I_{\{hkl\}}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i\{hkl\}}}{I_{i\{hkl\}}^0}}$$

$I_{\{hkl\}}$	gemessene Intensität einer Netzebene $\{hkl\}$
$I_{\{hkl\}}^0$	Intensität der betreffenden Netzebene nach der JCPDS-Datei, berechnete Intensität oder Intensität einer nicht texturierten Probe gemessen unter gleichen Bedingungen.
k	Zahl der gemessenen Peaks.

Ein „hoher“ Wert $TC_{i\{hkl\}} < k$ für eine bestimmte Netzebene im Vergleich zu den restlichen, in der Rechnung berücksichtigten Netzebenen bedeutet, daß diese Netzebene bevorzugt auftritt. Wird $TC_{i\{hkl\}} = k$, dann liegt eine ausgeprägte (vollständige) Textur in Richtung dieser Netzebene vor. Liegen alle Werte $TC_{i\{hkl\}}$ bei 1, ist keine Textur vorhanden. Tritt der Wert $TC_{i\{hkl\}} = 0$ auf, befinden sich keine Kristallite mit dieser Orientierung im untersuchten Probenbereich. In Kapitel 5.2.2 wird dieses Verfahren angewandt, um die Texturierung von Silberfilmen in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen zu untersuchen.

3.4 Methoden zur Charakterisierung eines Sols

Sole bzw. deren Kondensationsprodukte können auf vielfältige Art und Weise charakterisiert werden. Röntgendiffraktometrische Verfahren geben Aufschluß über den Phasenbestand bzw. die Kristallinität der Proben in Abhängigkeit von den unterschiedlichen thermischen Behandlungen. Mittels Thermogravimetrie wird das Entwässerungsverhalten untersucht und dabei das schlecht kristallisierte Trocknungsprodukt eines bei niedrigen Temperaturen eingedampften Sols identifiziert. Mit Hilfe dieser Information können die zu erwartenden Transformationen und die Anzahl und Art der Zwischenprodukte auf dem Weg vom Ausgangsprodukt zur hier erwünschten Modifikation ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) vorhergesagt werden.

Oben erwähnte Analysen sind in der Studienarbeit von D. Senftleben, welche thematisch dieser Doktorarbeit angeschlossen war, beschrieben. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden Verfahren vorgestellt, mit deren Hilfe die Stabilisierung eines Sols sowie die Partikelgröße und -verteilung in einem Sol eingeschätzt werden können.

Außerdem wird eine Methode beschrieben, mittels derer die spezifische Oberfläche und die Porenradialverteilung in einem porösen Festkörper (Kalzinierungsprodukt eines Sols) bestimmt werden können.

3.4.1 Zetapotentialbestimmung über Laserdopplerelektrophorese

Eine Dispersion gilt als stabil, wenn sie ihre Partikelgrößenverteilung innerhalb einer vorgesehenen Lagerzeit nicht oder nur geringfügig ändert. Das sogenannte *Zetapotential* ist eine charakteristische Größe, welche die elektrostatische Stabilisierung kolloidal gelöster Partikel beschreibt [Müller (1995)].

Die elektrische Doppelschicht

Fein dispergierte Feststoffe besitzen in Flüssigkeiten meist negativ geladene Oberflächen. Entgegengesetzt geladene Ionen, sogenannte Gegenionen lagern sich an diese Oberflächen an und kompensieren deren Ladung durch Aufbau einer sogenannten *elektrischen Doppelschicht*, welche durch den Verlauf des elektrischen Potentials in Abhängigkeit vom Abstand zur Partikeloberfläche beschrieben werden kann.

Es werden drei Bereiche unterschieden [Müller (1995)]:

Die *innere Helmholtzschicht* verläuft durch den Mittelpunkt direkt an der Feststoffoberfläche adsorbierter, nicht-hydratisierter Ionen.

Die *äußere Helmholtzschicht* wird durch die auf die innere H.-Schicht folgenden adsorbierten, hydratisierten Ionen aufgebaut.

Die *diffuse Doppelschicht* folgt auf die innere und äußere Helmholtzschicht und besteht aus beweglichen Ionen, welche nicht fest am Partikel fixiert sind.

Innere und äußere Helmholtzschicht werden oft unter dem Begriff *Stern-Schicht* zusammengefaßt.

Theoretische Grundlagen der Elektrophorese:

Ionen bzw. geladene Teilchen erfahren in einem elektrischen Feld einerseits eine Beschleunigungskraft F_B , andererseits werden sie durch das umgebende Medium aber auch abgebremst F_R .

$F_B = z \cdot e \cdot E$	F_B	Beschleunigungskraft
	z	effektive Ladung des Ions
	e	Elementarladung $1,6 \cdot 10^{-19}$ C
	E	elektrisches Feld
$F_R = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u$	F_R	Stokes'sche Reibungskraft
	η	dynamische Viskosität des Mediums
	r	Stokes'scher Radius
	u	elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit

Im stationären Zustand herrscht Kräftegleichgewicht, so daß elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit u und elektrophoretische Mobilität μ gegeben sind durch:

$$u = \frac{z \cdot e \cdot E}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{und}$$

$$\mu = \frac{u}{E} = \frac{z \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \quad \text{oder}$$

$$\mu = \frac{\varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \quad \text{Henry-Gleichung}$$

ε	Dielektrizitätskonstante
ζ	Zetapotential
$f(\kappa a)$	Korrekturfaktor
η	dynamische Viskosität

Durch die Bewegung eines geladenen Teilchens wird ein Teil der umgebenden diffusen Schicht abgestreift und als Folge die Nettoladung des Teilchens erhöht. Das führt wiederum zu einer Beschleunigung der Partikel im angelegten elektrischen Feld. Mit zunehmender Geschwindigkeit verschiebt sich die Scherebene näher zur Partikeloberfläche, bis schließlich die diffuse Schicht fast vollständig abgestreift ist. Das in dieser Situation meßbare Potential an der Scherebene (ungefähr mit der äußeren Grenze der Sternschicht gleichzusetzen) entspricht dem sogenannten Zeta-Potential.

Die primäre Meßgröße bei diesem Verfahren ist meist die elektrophoretische Mobilität, welche durch Laserdopplerelektrophorese bestimmt wird. Dabei werden durch Teilchenbewegung verursachte Schwankungen der Streulichtintensität eines Laserstrahls gemessen. Ein Laserstrahl, der von einem bewegten Teilchen gestreut wird, ändert seine Frequenz (Doppler-Effekt). Aus dem Frequenzspektrum kann auf die Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten geschlossen werden und daraus wiederum das Zetapotential berechnet werden.

Der Betrag des Zetapotentials gibt die Neigung der Solpartikel zur Agglomeration an. Allgemein geht ein hoher Wert des Zetapotentials mit einer geringeren Agglomerationsneigung einher. In Kapitel 6 werden die Ergebnisse derartiger Messungen kurz präsentiert. Die Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel von S. Ziesmer an einem kommerziellen Gerät der Firma Brookhaven Instruments Corp. - Modellbezeichnung Zeta Potential Analyzer Ver. 2.20 (Zeta Plus®) - durchgeführt.

3.4.2 Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Porenradienverteilung

Keramische Pulver oder Schichten können nach [Malghan (1991)] mit verschiedenen Methoden untersucht werden, wie z. B. Quecksilberporosimetrie, magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR), Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) oder mittels Gasadsorptionsanalyse.

Letztere Methode kann dazu benutzt werden, sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Porenradienverteilung (Größenordnung 1,5 – 100 nm) eines porösen Festkörpers zu ermitteln. Dazu wird eine sogenannte Adsorptionsisotherme aufgenommen, welche den Zusammenhang zwischen einer adsorbierten Gasmenge und dem über einer Oberfläche herrschenden Gasdruck bei konstanter Temperatur darstellt.

$$n = f_T(p)$$

n Zahl der adsorbierten Teilchen

p Gleichgewichtsdruck des adsorbierenden Gases über dem Adsorbat

f_T funktionaler Zusammenhang zwischen n und p bei konstanter Temperatur T .

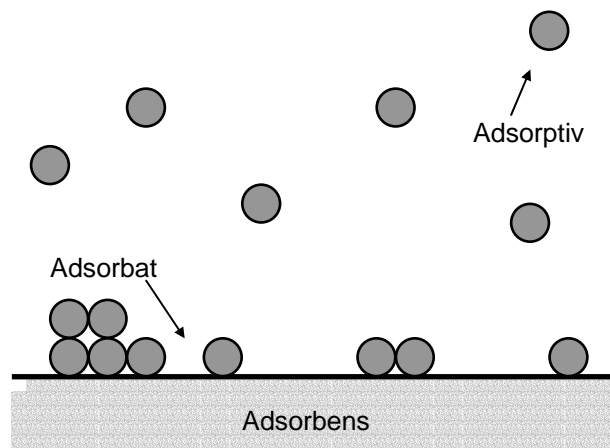


Abbildung 3-10: Nomenklatur bei der Beschreibung von Adsorptionsvorgängen.

An dieser Stelle sollen kurz einige Begriffe eingeführt und definiert werden [Atkins (1996)], welche schon in Kapitel 2.5.2 in einem anderen Zusammenhang erwähnt wurden. Bei dem Vorgang der Adsorption handelt es sich um die Anreicherung einer Substanz an einer Oberfläche bzw. Grenzfläche. Die zu adsorbierende Substanz wird vor der Adsorption als *Adsorptiv* und nach der Adsorption als *Adsorbat* bezeichnet; die adsorbierende Fläche ist das Substrat oder *Adsorbens*. Man unterscheidet zwischen

Physisorption und *Chemisorption*. Die Umkehrung der Adsorption, also die Abreicherung einer Substanz an einer Oberfläche, wird als *Desorption* bezeichnet.

Die *Physisorption* ist durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

Die Sublimationsenergie beträgt etwa 20-40 kJ/mol. Das Adsorbat kann eine Bewegungsfreiheit für Translation oder Rotation haben. Die Struktur der Oberfläche von „molekularen“ Festkörpern (z. B. Eis, Paraffin, Polymere) kann sich durch Physisorption ändern, die von „refraktorischen“ Festkörpern (z. B. Metalle, Kohlenstoff) nicht. Ein Adsorptionsgleichgewicht stellt sich relativ schnell ein. Bei Erniedrigung des Drucks desorbiert das Gas reversibel (an porösen Festkörpern in Abhängigkeit von der Porengröße oft nur unvollständig). Da die Adsorptionsenergie klein bzw. vergleichbar mit der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Moleküle ist und die Bindung im wesentlichen durch langreichweitige van der Waals-Kräfte erfolgt, kann es zur Ausbildung von Mehrfachschichten kommen.

Ist die Adsorptionsenergie vergleichbar mit den chemischen Bindungsenergien, so spricht man von *Chemisorption*:

Die Sublimationsenergie liegt zwischen 100-400 kJ/mol. Das Adsorbat ist verhältnismäßig unbeweglich und oft an spezielle Adsorptionsplätze gebunden. Die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie der adsorbierten Moleküle kann gegen die Adsorptionsenergie vernachlässigt werden. Deshalb kommt es zur Ausbildung von monomolekularen Adsorptionsschichten; Mehrfachschichten sind unwahrscheinlich. Es treten häufig Oberflächenrekonstruktionen auf. Eine Desorption ist schwierig und ändert oft die chemische Beschaffenheit der Oberfläche.

Die beiden am häufigsten angewandten theoretischen Modelle zur Beschreibung von Adsorptionsisothermen stammen von Langmuir und Brunauer, Emmet und Teller (BET) [Henzler und Göpel (1994)]. Auf das einfache Modell von Langmuir, bei dem im wesentlichen die Chemisorption, also die Ausbildung von Monoschichten, betrachtet wird, soll hier nicht näher eingegangen werden.

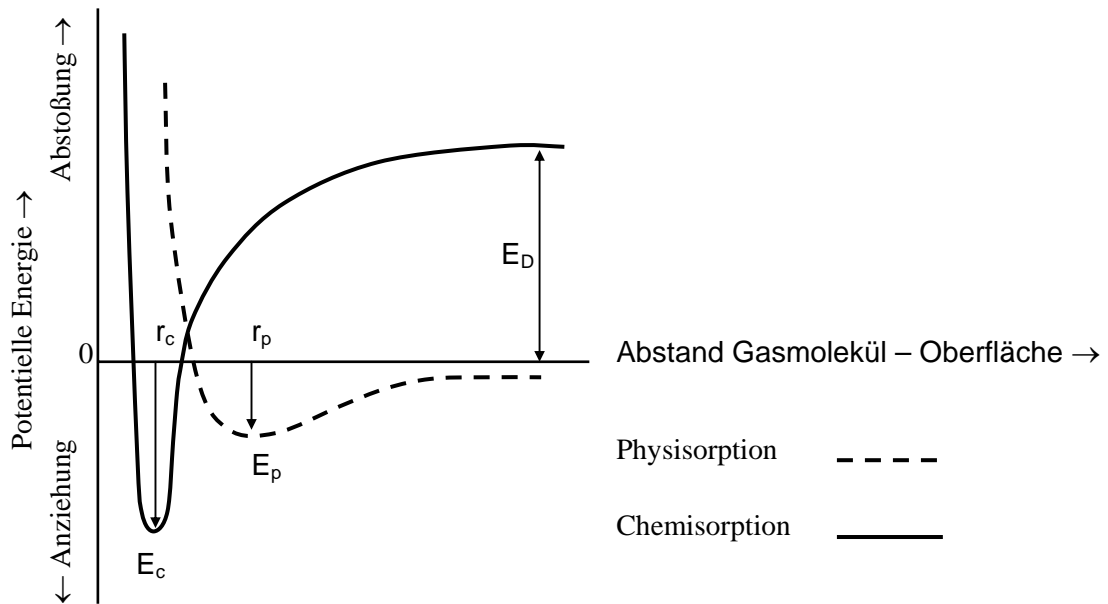


Abbildung 3-11: Potentielle Energie für die Physisorption und Chemisorption eines Gases an einer Oberfläche, E_p = Physisorptionswärme, E_c = Chemisorptionswärme, E_D = Dissoziationswärme, nach [Henzler und Göpel (1994)].

[Brunauer et al. (1940)] haben fünf verschiedene experimentell nachweisbare Typen von Adsorptionsisothermen beschrieben und das Langmuirsche Adsorptionsmodell erweitert. Sie beziehen auch die Physisorption in ihre theoretischen Überlegungen mit ein und berücksichtigen die Ausbildung von beliebig vielen Adsorptionsschichten. 1985 wurde diese Einteilung weiter verfeinert. Von der IUPAC werden heute sechs Typenklassen mit Unterklassifizierung unterschieden.

Die BET-Isothermen-Gleichung [Brunauer et al. (1938)] wird meist in folgender linearisierter Form benutzt:

$$\frac{p}{n(p_D - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \frac{p}{p_D}$$

p Gleichgewichtsdruck der Adsorption,

p_D Dampfdruck des adsorbierten Gases bei der Adsorptionstemperatur.

Wird das zur Adsorption eingesetzte Gas in verflüssigter Form zum Kühlen der Probe benutzt, entspricht p_D dem herrschenden Luftdruck.

n Zahl der beim Gleichgewichtsdruck p an der Probe adsorbierten Teilchen,

n_m Zahl der Teilchen, die auf der Probe eine adsorbierte Monoschicht bilden,

- C BET-Konstante des untersuchten Adsorptionssystems – hängt im wesentlichen von der Differenz der Adsorptionswärmen der ersten und der weiteren Adsorptionslagen ab.

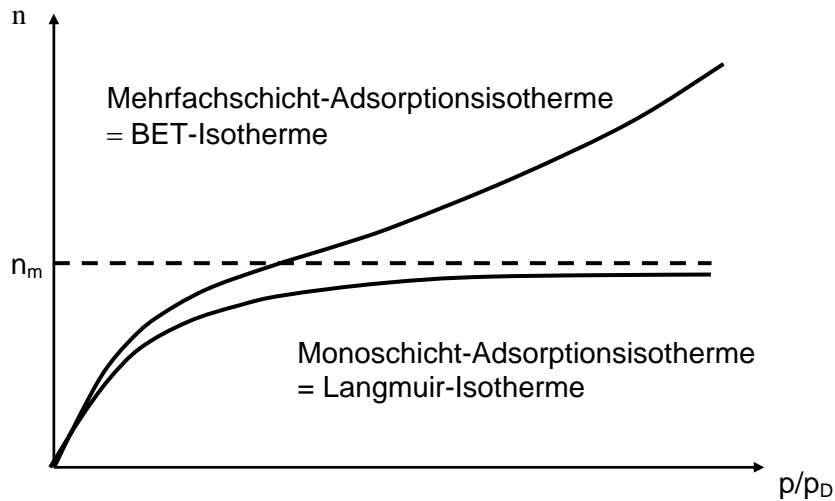


Abbildung 3-12: Adsorptionsisothermen nach den Theorien von Langmuir und Brunauer *et al.*

Obige Beziehung entspricht einer Geradengleichung mit dem Ordinatenachsenabschnitt $A = 1/n_m C$ und der Steigung $B = C - 1/n_m C$. Aus der Zahl der in einer Monoschicht adsorbierten Teilchen n_m und dem Platzbedarf a eines adsorbierten Teilchens (tabelliert für die gängigsten Gasarten) kann die BET-Oberfläche bzw. mit der Masse der untersuchte Probe m_p die spezifische Oberfläche σ der untersuchten Probe ermittelt werden:

$$O = n_m a \qquad \sigma = \frac{O}{m_p} = \frac{n_m a}{m_p}$$

- O BET-Oberfläche der untersuchten Probe,
 n_m Zahl der Teilchen, die auf der Probe eine adsorbierte Monoschicht bilden,
 a Platzbedarf eines adsorbierten Teilchens in der Monoschicht,
 σ spezifische Oberfläche der untersuchten Probe,
 m_p Masse der untersuchte Probe.

Gültigkeit der BET-Gleichung

Der geforderte lineare Verlauf zeigt sich nur in einem eingeschränkten Bereich p/p_D . Üblicherweise erfolgt die Auswertung nur bei $0,01 < p/p_D < 0,3$. Die BET-Theorie kann außerdem nicht auf Proben angewandt werden, die enge Poren oder Flaschenhalsporen aufweisen, weil es dann zu störenden Phänomenen wie der Kapillarkondensation kommt. Der Messung zugänglich sind ausschließlich offene intrapartikuläre bzw. interpartikuläre Poren.

Isothermen werden mit steigendem (Adsorption) und fallendem Druck (Desorption) aufgenommen, wobei Desorptionsisothermen stabiler und weniger fehleranfällig sind. Deshalb werden Porengrößen gewöhnlich aus Desorptionsisothermen berechnet. In dieser Arbeit geht es um poröse Materialien aufgebaut aus kugel- bis plättchenförmigen Partikeln mit einem hohen Anteil an Mesoporen und zusätzlich vorhandenen Mikroporen. Diese Substanzen zeigen Isothermen des Typs IVb mit einer deutlichen Hysterese im Bereich $p/p_D = 0,4$ bis 1 und einem ausgeprägten Plateau vor dem Erreichen der Kondensation bei hohem p/p_D -Verhältnis. Adsorption und Desorption verlaufen in diesem Fall nicht nur versetzt, sondern auch mit unterschiedlicher Steigung, was auf das uneinheitliche Porensystem zurückzuführen ist.

Mikroporenanalyse:

Mikroporen werden anhand von sogenannten t- oder α_s -Diagrammen nach der Methode von [Lecloux und Pirard (1979)] ausgewertet. Dabei handelt es sich um Standardisothermen unterschiedlichster Adsorbenzien, welche als porenfreie Referenz genutzt werden. Für Einzelheiten dieses in der Kolloidchemie gängigen Verfahrens wird auf [Bojemüller (1998)] verwiesen.

Mesoporenanalyse:

Der Verlauf des Desorptionszweiges der Isotherme wird durch den Porenradius, die Oberflächenspannung des flüssigen Adsorbates und die herrschenden Kapillarkräfte in der Pore bestimmt. Die Kelvin-Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang:

$$\ln \frac{p}{p_D} = -\frac{2\gamma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_K} \quad \text{mit} \quad r_P = r_K + t.$$

- γ Oberflächenspannung des Adsorbates,
 V_L Molvolumen des Adsorbates,
 R, T Gaskonstante und absolute Temperatur,
 r_K Kelvin-Radius,
 r_P Porenradius,
 t Dicke der adsorbierten Sternschicht.

Nach der Methode von [Barett et al. (1951)] können Volumen, Oberfläche und Radius für zylinderförmige Mesoporen bestimmt werden.

Die Oberflächenbestimmungen und Porenanalysen dieser Arbeit wurden von E. Bojemüller am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel durchgeführt. Die Apparatur und das Auswertprogramm unter der Berücksichtigung der o. e. Methoden stammen von W. Ewald. Details hierzu finden sich in den Diplomarbeiten und Dissertationen von [Bojemüller (1998), (2003)] und [Ewald (1993), (1995)].

3.5 Untersuchung der Filmdichtheit nach der Druckanstiegsmethode mit einem Lecksucher

Die Dichtheit bzw. Durchlässigkeit der beschichteten Proben wurde mit einem Helium-Lecksucher der Firma Balzers überprüft. Es wurde kein Testgas eingesetzt, sondern die Probe in einer extra für diesen Zweck konzipierten Meßzelle gegen die Raumluft evakuiert. Der Druckanstieg in einem definierten Bezugsvolumen pro Zeiteinheit wird als Leckrate mit der Einheit [mbar l/s] bezeichnet und stellt die charakteristische Meßgröße zur Beurteilung bzw. zum Vergleich der Probenqualitäten dar. Der Leckraten-Anzeigebereich reicht von 10^{-11} - 10^{-2} mbar l/s. Die kleinste nachweisbare Leckrate ist laut Herstellerangabe für Luft $3 \cdot 10^{-11}$ mbar l/s. Detektiert werden in einem Massenspektrometer ^2He , ^3He und ^4He . Mit der verwendeten Meßzelle und einer als dicht definierten Referenzprobe konnte eine minimale Leckrate von ca. $2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s erreicht werden.

Folgendes Modell stand zur Verfügung:

Universal-Lecksucher HLT 160 von Balzers Instruments.

3.6 Überprüfung der Substratadhäsion von Filmen mit dem Scotch Tape Test

Bei dem sogenannten Scotch Tape Test handelt es sich um einen sehr einfachen Schältest zur Bestimmung der Haftung von Metallschichten auf Substraten. Dabei wird ein Klebefilm auf die Metalloberfläche aufgesetzt und senkrecht zu dieser Fläche ohne abzusetzen abgezogen. Ob und wieviel Material von der Metallschicht am Klebefilm haften bleibt, beschreibt dann qualitativ bzw. bei entsprechender Probenmenge und Probenfläche auch quantitativ die relative Haftung am Substrat. Notwendige Voraussetzung dafür ist, daß sich die Haftfestigkeit vom Metallfilm am Substrat und ihre Änderung in Abhängigkeit von unterschiedlichen Präparationsbedingungen und Behandlungen in derselben Größenordnung wie die Haftfestigkeit des Klebefilms am Metallfilm bewegen.

3.7 Oberflächencharakterisierung mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), ursprünglich ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ist ein weitverbreitetes Verfahren auf dem Gebiet der Oberflächenanalytik. Bei dieser Mitte der 60er Jahre von K. Siegbahn und seiner Forschungsgruppe entwickelten Methode [Siegbahn et al. (1967)] wird eine Probe durch Bestrahlung mit weichem, monochromatischem Röntgenlicht zur Emission von Elektronen (äußerer Photoeffekt) angeregt. Deren kinetische Energien bzw. die daraus zu berechnenden Bindungsenergien werden in einem Analysator gemessen und in einem Photoelektronenspektrum dargestellt. Details zur Interpretation bzw. zum Informationsgehalt eines derartigen Spektrums finden sich in Kapitel 3.7.4.

3.7.1 Wechselwirkung von Photonen mit Materie

Üblicherweise geschieht die Anregung durch MgK_{α} - bzw. AlK_{α} -Photonen, deren Primärenergien 1253,6 eV (Mg) bzw. 1486,6 eV (Al) betragen und die eine Durchstrahlungskraft (gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz) in der Größenordnung von 1-10 μm besitzen. Andere Möglichkeiten der Wechselwirkung von Photonen mit Materie, wie der Compton-Effekt oder die Paarerzeugung spielen bei den hier

verwendeten niedrigen Energien $< 100 \text{ keV}$ nur eine untergeordnete Rolle bzw. sind energetisch nicht möglich.

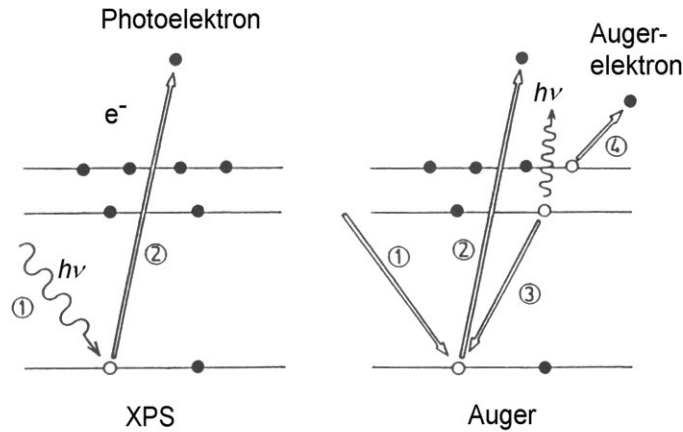


Abbildung 3-13: Erzeugung von Photoelektronen bzw. Augerelektronen [Chan (1994)].

Abbildung 3-13 zeigt die Entstehung von Photoelektronen bzw. die begleitende Augerelektronenfreisetzung. Der Fluß der Photoelektronen (Anzahl e^- pro Fläche und Zeiteinheit), welcher einem bestimmten Energieniveau eines Atoms zuzuordnen ist, wird durch den „Photoionisationsquerschnitt“ bestimmt. Diese Größe wird als Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für die Anregung eines einzelnen Photoelektrons aus einem Rumpfniveau definiert. Der Photoionisationsquerschnitt hängt von der verwendeten Röntgenstrahlung, der Ordnungszahl der Atome und der Probenorientierung relativ zum einfallenden Röntgenstrahl ab. [Scofield (1967)] hat diese Daten für 96 Elemente berechnet und tabelliert. Man benutzt diese Werte für die quantitative Auswertung von XP-Spektren.

3.7.2 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie

Während des Transportes der Photoelektronen durch den Festkörper können verschiedene Prozesse ablaufen. Man unterscheidet zwischen elastischer Streuung unter Beibehaltung der Energie des Elektrons und inelastischer Streuung unter Energieverlust. Der Weg, der im Mittel von einem Photoelektron im Festkörper zurückgelegt werden kann, ohne daß sich seine Energie ändert, wird durch die Abschwächungslänge – AL bzw. Attenuation Length genannt – oder die mittlere freie Weglänge – $IMFP$ bzw. Inelastic Mean Free Path genannt - beschrieben [Powell (1988)], [Jablonski und Ebel (1988)]. Während bei der AL ein direkter Weg des Elektrons ohne elastische Einflüsse

zwischen zwei inelastischen Stößen angenommen wird, schließt die IMFP die Möglichkeit von elastischen Stößen ein. Aus diesem Grund sind die tabellierten AL systematisch kleiner als die IMFP (vgl. [Seah und Dench (1979)]). Die Differenz zwischen AL und IMFP wird also durch die Häufigkeit der elastischen Stöße, beschrieben durch den sogenannten elastischen Stoßquerschnitt, bestimmt. Sowohl AL wie auch IMFP hängen von der kinetischen Energie der Photoelektronen sowie der Dichte des Festkörpers und dem Detektionswinkel ab.

Die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit der umgebenden Materie ist für Elektronen sehr viel größer als für Photonen. Aus diesem Grund sind nur oberflächennah (1-3 nm Tiefe) erzeugte Photoelektronen in der Lage, den Festkörper ohne Energieverlust zu verlassen. 95% der insgesamt detektierten Photoelektronen entstammen einer Tiefe von 3λ , entsprechend einer Schichtdicke von 3-10 nm. Analog zum Lambert-Beerschen Gesetz für die Absorption einfallender Strahlung in Materie, gilt für die Dämpfung der Intensität I_0 der Elektronen auf ihrem Weg z durch den Festkörper folgender exponentieller Zusammenhang:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right).$$

Betrachtet man die Photoelektronenemission als Einteilchenanregung und nimmt an, daß die im Festkörper verbleibenden Elektronen von der Anregung und Emission eines Photoelektrons nicht beeinflußt werden (Koopmannsches Theorem), so ergibt sich die kinetische Energie E_{Kin} eines emittierten Elektrons ohne Energieverlust durch inelastische Streuprozesse zu:

$$E_{Kin} = h\nu - E_B - \Phi_{sp}.$$

Abbildung 3-14 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Die kinetische Energie stellt die eigentliche Meßgröße dar, während die Bindungsenergie des Elektrons E_B die entscheidende Information trägt und gemäß obigem Zusammenhang berechnet und dargestellt wird.

Die Energie $h\nu$ der verwendeten Röntgenstrahlung (h Plancksche Konstante, ν Röntgenfrequenz) ist bekannt. Die Austrittsarbeit ϕ_{sp} trägt ebenfalls zur kinetischen Energie der Photoelektronen bei und hängt sowohl von der Probe wie auch vom Spektrometer ab. Die Austrittsarbeit muß anhand von Referenzproben mit bekannten Bindungsenergien in Vorversuchen bestimmt werden.

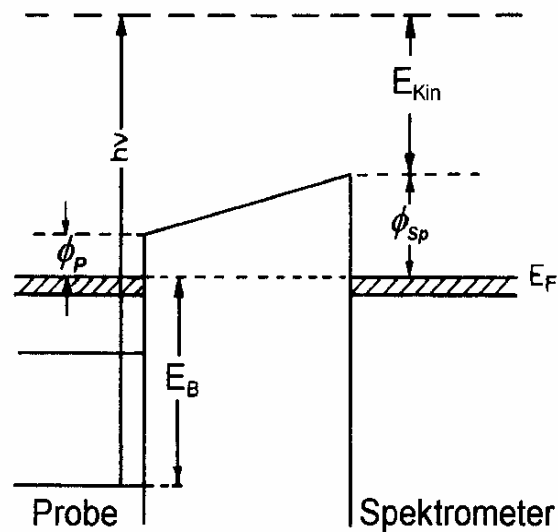


Abbildung 3-14: Photoionisationsprozeß bzw. Anregung eines Rumpfniveauelektrons in einem Festkörper: E_B = Bindungsenergie des Elektrons, E_F = Energie des Fermi-niveaus, E_{kin} = kinetische Energie des emittierten Elektrons, $h\nu$ = Energie des einfallenden Photons, ϕ_P und ϕ_{Sp} sind die Austrittsarbeiten von Probe und Spektrometer.

3.7.3 Aufbau eines Photoemissionsspektrums

Aus der Interpretation der in einem XP-Spektrum auftretenden Linien können unterschiedliche Informationen gewonnen werden. Abbildung 3-15 zeigt ein typisches Emissionsspektrum.

Primärstrukturen

Photoemissionslinien durch die Anregung von Rumpfelektronen

Photoemissionslinien entstehen durch die Anregung von kernnahen Photoelektronen. Emissionslinien, welche nicht auf s-Niveaus zurückzuführen sind (sondern p, d, ...), zeigen eine Doublett-Struktur aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung. Die Intensität der Linien hängt in erster Linie vom Photoionisationsquerschnitt ab.

Die Linienbreite oder Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum FWHM) setzt sich aus der natürlichen Linienbreite ΔE_n aufgrund der Struktur und Relaxation der Energieniveaus, der nicht perfekt monochromatischen Röntgenstrahlung ΔE_p und dem

endlichen Auflösungsvermögen des Energieanalysators ΔE_a gemäß $FWHM = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2 + \Delta E_a^2)^{1/2}$ zusammen.

Photoemissionslinien durch die Anregung von Valenzelektronen und Augerlinien

Zur Primärstruktur eines XP-Spektrum gehören weiterhin Valenzlinien, welche auf die Anregung von schwach gebundenen Elektronen aus delokalisierten bzw. bindenden Orbitalen zurückzuführen sind.

Außerdem können sogenannte Augerlinien von den Photoemissionslinien unterschieden werden (vgl. Abbildung 3-15). Die kinetische Energie der Augerelektronen ist im Gegensatz zur kinetischen Energie der Photoelektronen unabhängig von der Anregungsenergie der Röntgenstrahlung. Durch Variation der Röntgenwellenlänge (MgK_α oder AlK_α) können demnach die auftretenden Linien leicht zugeordnet werden.

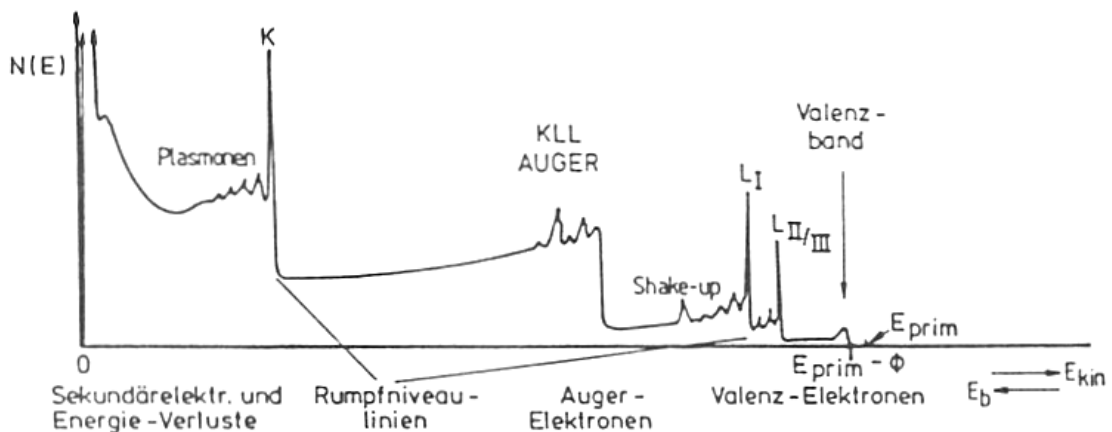


Abbildung 3-15: *Typisches Emissionsspektrum nach Anregung eines Festkörpers durch Photonen der Energie E_{prim} . Aufgetragen ist die Häufigkeit $N(E)$ der emittierten Elektronen als Funktion der kinetischen Energie, aus [Henzler und Göpel (1994)].*

Sekundärstrukturen:

Auftretende Sekundärstrukturen sind z. B. sogenannte Shake-up/Shake-off Satelliten aus Zweielektronenprozessen oder die Multiplettaufspaltung aufgrund von Spin-Spin- oder Spin-Bahn-Kopplung.

Untergrundbildung:

Sekundärelektronenemission und Bremsstrahlung formen den allgemein zu niedrigeren kinetischen Energien ansteigenden kontinuierlichen Untergrund. Der stufenförmige Verlauf mit Anstieg zur niedrigerenergetischen Seite der einzelnen Photoemissionslinien hängt mit inelastischen Streuprozessen zusammen. Es gibt verschiedene Methoden der Untergrundanpassung und Subtraktion, z. B. von [Tougaard (1990)] unter Berücksichtigung energieabhängiger Streuquerschnitte, oder von [Shirley (1972)]. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich das weniger aufwendige und eher empirische Verfahren nach Shirley angewendet. Für den Untergrund $U_s(E)$ gilt dann:

$$U_s(E) = \frac{(I_0 - I_U) \cdot \int_{E_U}^E I(E') dE'}{\int_{E_U}^{E_0} I(E') dE'}$$

I_0 ist die Intensität am oberen Ende der Energieskala E_0 , I_U die Intensität am unteren Ende der Energieskala E_U .

3.7.4 Informationsgehalt bzw. Interpretationsmöglichkeiten

- Qualitative Elementanalyse der Festkörperoberfläche durch Vergleich der experimentell beobachteten Rumpfniveaulinien mit tabellierten Werten für die charakteristischen Bindungsenergien von Elektronen in Atomen [Moulder (1992)].
- Quantitative Elementanalyse durch Vergleich der Intensitäten der einzelnen Emissionslinien. Die Intensität I einer Photoemissionslinie ist u. a. proportional zur Anzahl der erzeugenden Atome im Anregungsbereich N und zum Photoionisationsquerschnitt σ :

$$I = N \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T$$

N Anzahl der Atome des detektierten Elements im Austrittsvolumen der Photoelektronen,

f Fluß der primären Röntgenstrahlung,

- σ Photoionisationsquerschnitt oder relative Anregungswahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Energieniveau,
 - θ Faktor, der die Winkelabhängigkeit der Detektion relativ zum einfallenden Strahl der Photonen berücksichtigt,
 - y Wirkungsgrad bezüglich der Erzeugung von Photoelektronen mit der normalen (nicht durch Sekundärprozesse beeinflussten) Energie,
 - λ Mittlere freie Weglänge,
 - A Probenfläche, die vom Detektor erfaßt wird,
 - T Wirkungsgrad des Detektors beim Nachweises emittierter Elektronen.
- Aussagen über die chemische Umgebung (z. B. Oxidationszahl) der Atome/Moleküle anhand der „chemischen Verschiebung“ ΔE_{chem} . Die tatsächlich ermittelte Bindungsenergie $E_{B,eff}$ hängt von verschiedenen Termen ab:

$$E_{B,eff} = E_B(Atom) + \Delta E_{chem} + \Delta E_{mad} + \Delta E_{r,int} + \Delta E_{r,ext}.$$

Die ΔE_i fassen die Effekte, die den Grundzustand $E_B(Atom)$ beeinflussen, zusammen. Die ΔE_r ergeben sich aus Relaxationseffekten nach dem Ionisationsprozeß; der Madelungterm ΔE_{mad} spielt nur in Ionenkristallen eine Rolle. Die chemische Verschiebung kann mehrere eV betragen und ist für die einzelnen Elemente und ihre wichtigsten Verbindungen tabelliert [Moulder (1992)].

- Bestimmung von Kondensationskoeffizienten und Clustergrößen anhand des Intensitätsverhältnis verschiedener Photoemissionslinien. Photoelektronen unterschiedlicher kinetischer Energie werden auf ihrem Weg durch das umgebende Material unterschiedlich stark abgeschwächt, was sich in differierenden AL bzw. IMFP äußert. Das Ausmaß dieser Schwächung ist von der Dicke des umgebenden Materials – z. B. in Form eines Clusterradius beschreibbar – abhängig. Folgende Beziehungen können benutzt werden, um erstens zu beurteilen, ob Cluster(Insel)wachstum oder Lagenwachstum vorliegt und um gegebenenfalls die Clustergröße abzuschätzen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden alle oben beschriebenen Interpretationsmöglichkeiten genutzt. In Kapitel 4-6 werden nur kurz im wesentlichen rein qualitative Ergebnisse bezüglich der Reinheit der untersuchten Oberflächen erwähnt. In Kapitel 7 wird auf die

Auswertung und Interpretation von Photoemissionsspektren zur Beurteilung von Kondensationskoeffizienten bzw. zur Bestimmung des Aufwachsverhaltens und der Clustergröße von Cr auf Al₂O₃ näher eingegangen.

4 Dichte Silberfilme gestützt von porösen Al_2O_3 -Substraten - Thermisches Verdampfen

Im Rahmen dieser Dissertation bzw. des gemeinsamen Hochschulvorhabens mit dem GKSS-Forschungszentrum waren Silberfilme auf vorgefertigte Keramiksubstrate aufzubringen und im Hinblick auf Schichtdicke und Mikrostruktur zu optimieren. Die Permeationsgeschwindigkeit für Sauerstoff sollte bei gleichbleibend guter Selektivität maximiert werden und die mechanische und thermische Stabilität des gesamten Metall/Keramik-Verbundes dem späteren Einsatz als Gasseparationsmembran angemessen sein. Die Hauptaufgabe bestand zunächst darin, defektfreie dichte Silberfilme zu präparieren und zu charakterisieren. Die Bezeichnung „defektfrei“ bezieht sich auf das Fehlen makroskopischer Defekte, wie Poren oder Risse.

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Beschichtungsexperimente in weitestgehend chronologischer Reihenfolge präsentiert und hinsichtlich ihrer Ergebnisse separat diskutiert. Dieses Vorgehen ist deshalb sinnvoll, weil jedes Teilergebnis mitbestimmend für den nächsten Schritt war und der logische Fluß nur auf diese Weise deutlich wird. Einige der verwendeten Beschichtungsanlagen mußten aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse während der Arbeit modifiziert bzw. neu aufgebaut werden. In einem abschließenden Teil werden die Experimente und die daraus gewonnenen Erkenntnisse noch einmal zusammengefaßt.

Substratmaterialien	
Bezeichnung	Beschreibung
CeramTec Chip Resistor	Ersatzsubstrat für Vorversuche, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fläche annähernd quadratisch ca. 1 cm ² , Dicke 650 μm , gesintert, dicht.
HITK Keramiksubstrat	Asymmetrisch aufgebaute poröse Flachmembran aus makro,-mesoporösen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten und einer mikro,-mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht, gefertigt von HITK, zur Verfügung gestellt vom GKSS Forschungszentrum, Durchmesser 2 cm, kreisrund, Dicke 1 mm.
Aluminiumtri-sek-butylat	Vorstufe bei der Herstellung eines $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sols, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$, “zur Synthese”, Firma Merck, Bestellnummer 8.20054.0250.
Siliziumwafer	Ersatzsubstrat zum Kalibrieren, Fläche annähernd quadratisch ca. 1 cm ² .

Bezeichnung	Beschreibung
Silberdraht	Ausgangsmaterial für die Präparation thermisch aufgedampfter Silberfilme, Durchmesser 1,0 mm, Reinheit 99,99 + %, gegläht, Fa. Goodfellow, Katalognummer AG005160/28.
Silberfolie	Ausgangsmaterial für die Präparation gesputterter Schichten, Abmessungen 50x50 cm, Dicke 0,28 mm, Reinheit 99,99 %, gegläht, Fa. Alfa Aesar, Katalognummer 41451.
Silbertarget	Ausgangsmaterial für die Präparation gesputterter Schichten, Ag 99,99 %, Durchmesser 2", Dicke 5 mm, Fa. MaTecK, keine Bestellnummer.
Silbernitrat	Zusatz in AlO(OH)-Sol zur Verbesserung der Haftung gesputterter Silberfilme, Qualität Premion 99,9995 %, Fa. Alfa Aesar, Bestellnummer 10858.
Silber, kolloidal stabilisiert	Zusatz im AlO(OH)-Sol zur Steigerung der Haftung von Silberfilmen, Silberprotein mild, Fa. Sigma-Aldrich, Bestellnummer 29,824-7.
Chrom	Granulat zum thermischen Verdampfen, zur Verbesserung der Haftung gesputterter Silberfilme, Reinheit 99,99 + %, Fa. Goodfellow, Katalognummer CR006100/3.

In den beiden Tabellen sind die verwendeten Substrate, die Vorstufe (Prekursor) für die Herstellung eines AlO(OH)-Sols und die eingesetzten Metalle aufgelistet.

4.1 Vorversuche - Beschichtung von dichten Al₂O₃-Substraten (CeramTec)

Es wurde zunächst mit Versuchen an Ersatzsubstraten der Firma CeramTec begonnen, um die Aufdampfapparatur kennenzulernen und eine geeignete Routine bei der Herstellung der Schichten zu entwickeln. Die Substrate wurden unterschiedlich vorbehandelt - Reinigung im Ultraschallbad, verschiedene Temperschritte, Erzeugung verschiedener Rauheiten durch Oberflächenbehandlung. Insbesondere die Erzeugung ultraglatte Keramikoberflächen mittels einer aufwendigen Poliertechnik ermöglichte eine anschließende Untersuchung im Rasterkraftmikroskop (AFM), um einen ersten Anhaltspunkt bezüglich des Aufwachsverhaltens von Silber auf einer Al₂O₃-Keramik zu bekommen. Hierzu wurde mit Hilfe des AFM für unterschiedliche Substrattemperaturen die anfängliche Verteilung und Größe der sich bildenden Silbercluster ermittelt. Mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) sollte überprüft werden, ob bei den eingestellten Substrattemperaturen eine Beschichtung mit Silber möglich ist, oder ob

das Silber, anstatt an der Oberfläche zu kondensieren, wieder desorbiert wird. Die nachfolgende Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die Versuche und die Präparationsbedingungen – Substrattemperatur T [K], Aufdampfrate R [nm/min] und Schichtdicke d [nm]. Als Substrat diente polykristallines, hochglanzpoliertes α -Al₂O₃ (CeramTec Chip Resistor). Die vom GKSS Forschungszentrum zur Verfügung gestellten, porösen Substrate waren für die Untersuchung von Anfangsstadien aufgrund ihrer rauhen Oberflächen nicht geeignet. Läppen oder Polieren hätte die obersten Schichten vollständig abgetragen bzw. zerstört.

Probennummer	Parameter		
	T [K]	R [nm/min]	d [nm]
I.	623	0,45	0,25
II.	773	0,48	0,70
III.	923	0,48	-

Tabelle 4-1: Vorversuche - Substrattemperatur T [K], Aufdampfrate R [nm/min] und Schichtdicke d [nm].

Aus der Literatur sind verschiedene Wachstumsmoden für Silber bekannt. Bereits 1967 wiesen [Pilliar und Nutting (1967)] dreidimensionales Inselwachstum von Silber auf α -Al₂O₃ nach. Nach [Gotoh et al. (1995)] wächst Silber auf Graphitsubstraten ebenfalls inselartig, also im Volmer-Weber-Mode auf. Dagegen zeigten [Kasiviswanathan et al. (1996)] am Beispiel ITO (In₂O₃:Sn), daß Silber auch im Stranski-Krastanov-Mode wachsen kann. [Guenard et al. (1992)] und [Schaffner et al. (1998)] beobachteten Inselwachstum von Silber auf MgO(100). [Schaffner et al. (1998)] wiesen außerdem daraufhin, daß der Haftkoeffizient von Silber auf diesem Substrat bereits bei einer Temperatur von 500 K nahe Null liegt. [Didier und Jupille (1994)] beobachteten im Gegensatz zu den oben erwähnten Arbeiten Lagenwachstum von Silber auf im Vakuum gespaltenen MgO(100)-Flächen.

Diese Ergebnisse widersprechen einander nicht unbedingt, da das Aufwuchsverhalten von Silber nach [Zhukovskii et al. (1998)] nicht nur von den chemischen Eigenschaften der Substrate, sondern insbesondere auch durch deren strukturelle Defekte bzw. durch die Mikrogeometrie der Substratoberfläche bestimmt wird.

Die Auswertung der eigenen Experimente ergibt Inselwachstum für Silber auf polykristallinem α - Al_2O_3 . Während die Clusterdichte zwischen 623 K und 773 K von $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ abnimmt, steigt die Clustergröße von 4-6 nm auf 8-10 nm an. An der Oberfläche der Probe III., welche bei einer Substrattemperatur von 923 K bedampft wurde, kann mittels XPS kein Silber nachgewiesen werden [Zaporojtchenko (1999)]. Der Kondensationskoeffizient des Silbers ist in diesem Fall gleich null bzw. sehr klein. Das Silber ist wieder vollständig von der Substratoberfläche desorbiert. Aus diesen Experimenten kann abgeleitet werden, daß die Beschichtungen bis zur Umwandlungstemperatur des γ - Al_2O_3 (ca. 800 K) sicher durchgeführt werden können. Außerdem ist ersichtlich, daß dieser Temperaturbereich auch durch thermisch stabilere Al_2O_3 -Substrate nur noch geringfügig zu höheren Temperaturen ausgedehnt werden kann.

4.2 Weiterführende Versuche - Beschichtung von porösen Al_2O_3 -Substraten (HITK)

Die oben beschriebenen Vorversuche haben ergeben, daß Silber inselartig auf polykristallinem α - Al_2O_3 aufwächst und daß bei ca. 900 K die thermische Obergrenze für den Beschichtungsprozeß liegt. Die Versuche wurden in derselben Aufdampfanlage fortgesetzt. Bevor mit der systematischen Änderung der Parameter begonnen werden konnte, mußte zunächst die Anlage kalibriert und die Schichtdickengleichmäßigkeit untersucht werden. Zur Kalibrierung wurden ausschließlich Siliziumproben verwendet.

4.2.1 Aufdampfanlage 1 – kreuzförmiger Stahlrezipient

A. Proben­träger mit drehbarer Blende für Mehrfachbeschichtung

Abbildung 4-1 zeigt den schematischen Aufbau der Aufdampfanlage, des Tiegels und der verwendeten Blende. Der Abstand Substrat – Quelle beträgt ca. 15 cm. Es wird ein widerstandsbeheizter Molybdäntiegel der Höhe 23 mm mit einer Öffnung von 4,5 mm benutzt. Geheizt wird über einen Wolframdraht – Durchmesser 0,25 mm, etwa 12 Windungen. Eine Blende aus Edelstahl/Molybdän umschließt Tiegel und Wicklung. Sie stellt eine notwendige Isolation dar. Darüber hinaus wird an dieser Blende Wärmestrahlung zum Tiegel rückreflektiert. Ohne diese Blende müßte eine höhere

Energie aufgewandt werden, um vergleichbare Tiegeltemperaturen zu erzeugen und die Strahlungsverluste zu kompensieren.

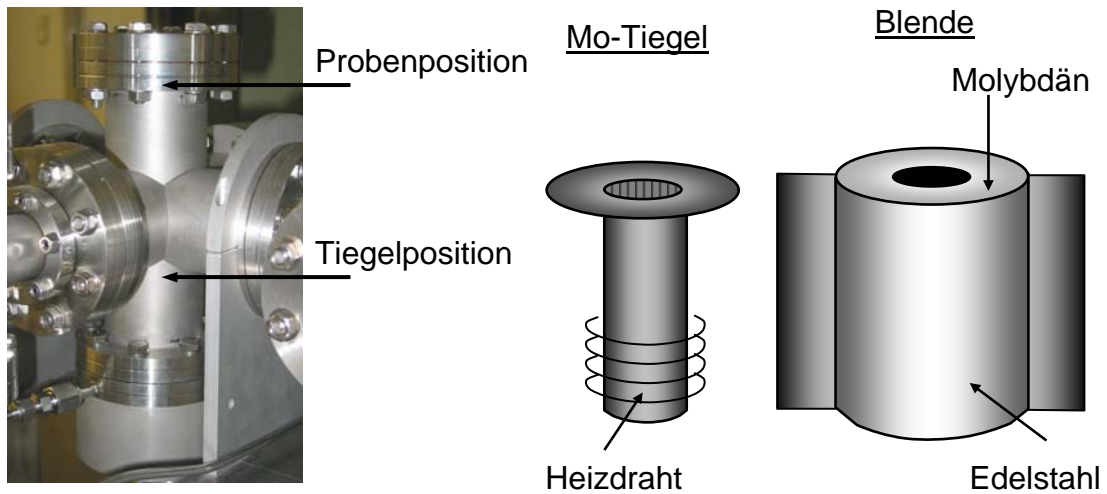


Abbildung 4-1: Skizze der Aufdampfanlage, des verwendeten Tiegels und der Blende.

Es wurden insgesamt sechs Siliziumproben radialsymmetrisch an der Unterseite des Probenträgers fixiert und mit Silber bedampft (vgl. Abbildung 4-2). Die Schmelztemperatur von Silber liegt bei 1235 K. Aufgedampft wurde bei ca. 1280 K (Dampfdruck des Silbers ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mbar, vgl. [Ohring (1992)] und [Smith (1995)]) bei Heizleistungen zwischen 23 und 34 W und Drücken im Bereich von 10^{-6} mbar. Die Aufdampfzeit wurde zwischen 10, 20 und 30 Minuten variiert. Tabelle 4-2 sind die Präparationsbedingungen zu entnehmen.

Probe	Heizspannung [V]	Heizstrom [A] Start - Ende	Arbeitsdruck [$\cdot 10^{-6}$ mbar]	Aufdampfzeit [min]
1	10	2,36 – 2,36	9,2	10
2	10	2,37 – 2,44	8,1	20
3	10	2,45 – 2,47	7,3	30
4	12	2,76 – 2,77	7,2	10
5	12	2,78 – 2,82	6,8	20
6	12	2,83 – 2,88	6,2	30

Tabelle 4-2: Präparationsbedingungen der Proben 1-6, der Heizstrom stieg während des Experiments an.

Anschließend wurde mit einem mechanischen Profilometer (Dektak 8000 der Fa. Veeco) die Schichtdicke bestimmt und daraus die Aufdampfrate berechnet. Probe 6 wurde verworfen, da aufgrund von Verunreinigungen eine exakte Schichtdickenmessung nicht möglich war.

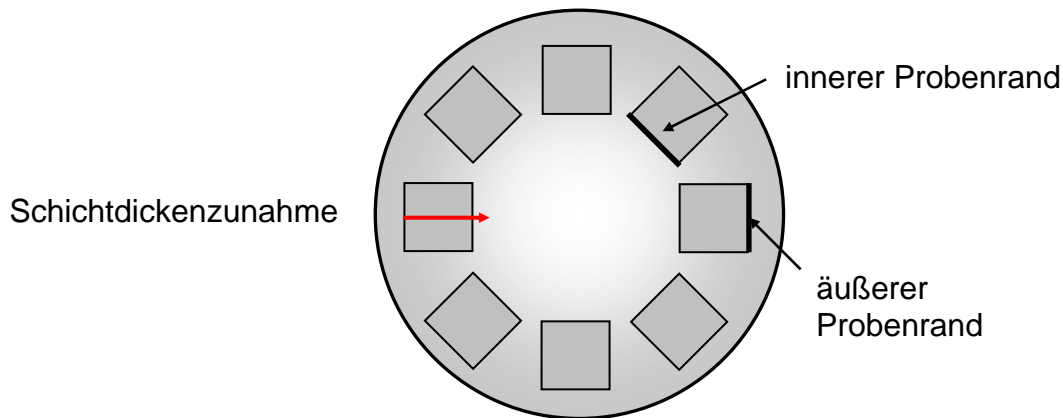


Abbildung 4-2: *Probenträger mit radialsymmetrisch befestigten Proben, asymmetrische Schichtdicke durch roten Pfeil angedeutet.*

Die Schichtdicke der restlichen fünf Proben ist sehr ungleichmäßig. Sie variiert um 9-16 % bezogen auf die mittlere Schichtdicke, und nimmt asymmetrisch vom äußeren Probenrand zum inneren Probenrand zu (vgl. Abbildung 4-2). Anders formuliert ergeben die Messungen, daß die Schichtdicke vom Minimalwert zum Maximalwert um bis zu 32 % zunimmt. Die aus der mittleren Schichtdicke nachträglich bestimmten Aufdampfraten lagen zwischen 1,4 und 7,8 nm/min. Die genauen Zahlenwerte zu den einzelnen Versuchen und Proben finden sich in Tabelle 1 im Anhang.

Damit steht für das weitere Vorgehen fest, daß die Proben auf jeden Fall mittig plziert werden müssen. Es ist zu überprüfen, wie ungleichmäßig die Schichtdicken in diesem Fall sind bzw. ob sich durch diese Anordnung eine signifikante Verbesserung der Schichtdickengleichmäßigkeit erzielen läßt.

B. Probenträger für jeweils eine mittig positionierte Probe

Vier Proben wurden nacheinander bei identischen Parametern (11,5 V, ≈ 30 W, ≈ 1280 K, 10 min, 10^{-6} mbar, Dampfdruck des Silbers $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ mbar) bedampft und profilometrisch untersucht. Die Proben waren mit zwei einander kreuzenden Tantaldrähten mittig fixiert. Diese Drähte dienten nicht nur der Befestigung der Proben, sondern lieferten zwei schmale, senkrecht zueinander angeordnete, scharf begrenzte,

silberfreie Bereiche zur Schichtdickenbestimmung. Abbildung 4-3 veranschaulicht, wie die Dicke der Silberschichten gemessen wurde.

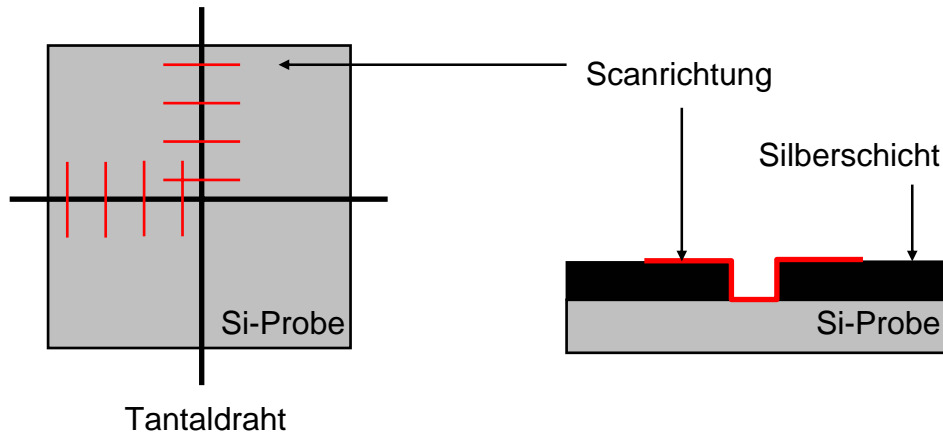


Abbildung 4-3: *Bedampfte Si-Probe zur Kalibrierung: Die Schichtdicke wird mit einem Profilometer in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen gemessen (—).*

Bei dieser Art der Messung verfälscht die Krümmung des Substrates nicht den Meßwert. Es wird die „wahre“ Schichtdicke gemessen. Dieses Verfahren wird bei allen folgenden Kalibrierungen beibehalten.

Das Diagramm in Abbildung 4-4 zeigt ein typisches Profil am Beispiel der Probe 1. Abgesehen von der Schichtdickenvariation (richtungsabhängig 5-17 %) erkennt man vor allem, daß die Bereiche der maximalen Schichtdicke von horizontaler und vertikaler Messung aus dem Zentrum heraus um mehrere Millimeter verschoben sind. Das bedeutet, daß Tiegel und Probenhalter während des Aufdampfens nicht exakt auf einer Achse lagen, sondern daß der Tiegel höchstwahrscheinlich leicht verkippt in seiner Wicklung lag und/oder die Blendenöffnung nicht exakt über der Tiegelöffnung saß. An der Tiegelöffnung und am Tiegelkragen wurde außerdem ein Silberspiegel beobachtet. Auch an der Blende oberhalb des Tiegels hatte sich Silber abgeschieden, so daß die Blendenöffnung nach dieser Versuchsreihe bereits stark verengt war (3 mm → 2 mm). Abbildung 4-4 ist außerdem zu entnehmen, daß die Aufdampftrate stark vom Füllstand des Tiegels abhängt. Sie nimmt von Probe 1 nach Probe 4 um etwa 40 % ab.

Der Kragen des Tiegels wurde daraufhin entfernt, und es wurden mehrere Windungen des Wolframdrahtes zusätzlich um den Tiegel gelegt. Dadurch sollte ein starker Temperaturgradient vom Tiegelboden zur Tiegelöffnung vermieden werden.

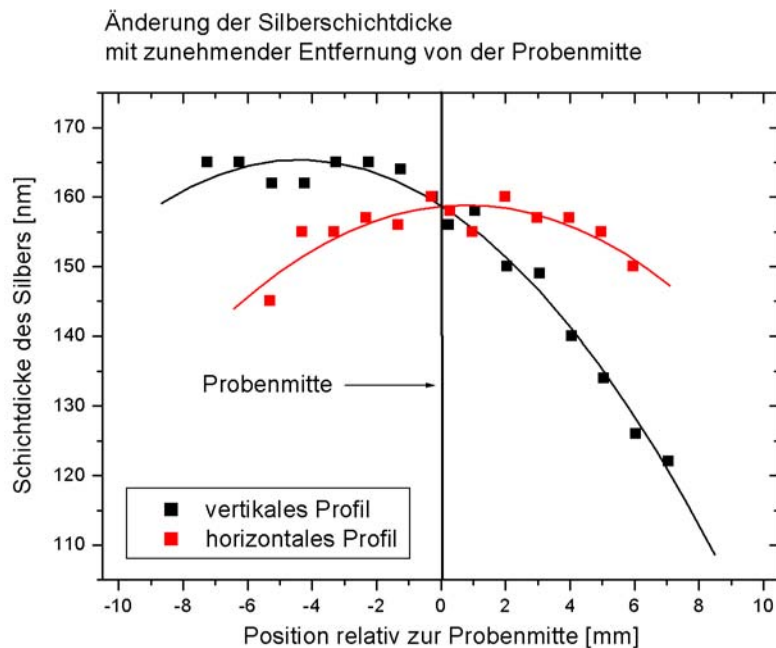


Abbildung 4-4: Änderung der in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen profilometrisch gemessenen Silberschichtdicke mit zunehmender Entfernung von der Probenmitte.

Eine entsprechend hohe Temperatur an der Tiegelöffnung sollte verhindern, daß dort verdampfendes Silber kondensiert.

Eine weitere Probe wurde mit Silber bedampft und die Schichtdicken mit dem Profilometer gemessen. Die Schichtdicke variiert vom Rand zur Probenmitte horizontal um 18 %, vertikal um 35 % (vgl. Abbildung 4-5, Zahlenwerte vgl. Tabelle 2 im Anhang). Die Schichtdickengleichmäßigkeit ist also erheblich schlechter geworden. Dazu kommt die Tatsache, daß trotz neu mit Silberdraht befüllten Tiegels die durchschnittliche Schichtdicke noch niedriger ist, als die zuletzt gemessene Schichtdicke der vierten Probe. Diese Beobachtung widerlegt die vorherige Annahme, daß der abnehmende Füllstand des Tiegels für die abnehmende Aufdampfrate verantwortlich ist. Die Ursache liegt statt dessen in der durch kondensierendes Silber noch weiter verengten Blendenöffnung. Dadurch wird nicht nur die Winkelverteilung der Teilchen über dem Verdampfertiegel geändert, sondern es wird auch die absolute Menge der Teilchen reduziert.

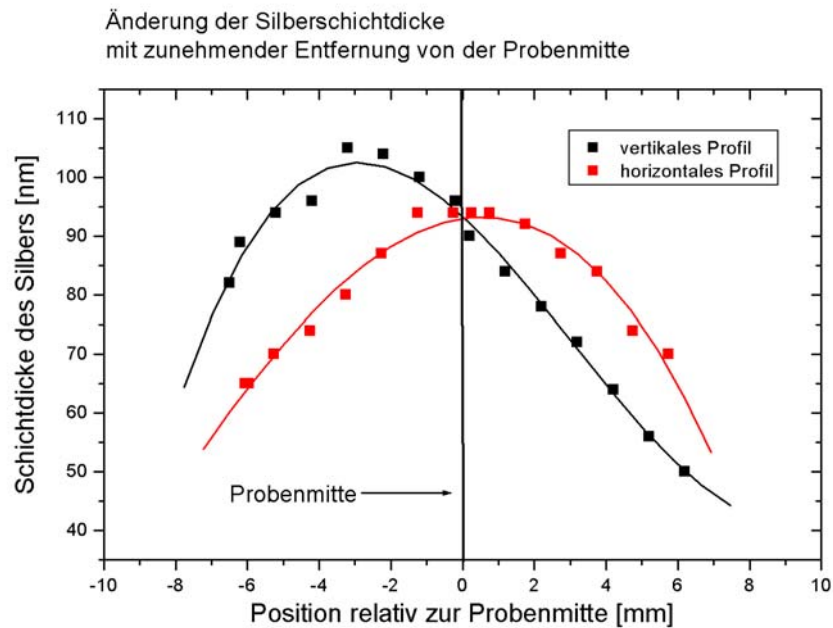


Abbildung 4-5: Änderung der in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen profilometrisch gemessenen Silberschichtdicke mit zunehmender Entfernung von der Probenmitte, nachdem die Tiegelgeometrie geändert wurde.

Die Blendenöffnung wurde deshalb auf 6 mm erweitert (Tiegelöffnung 4,5 mm). Die Abhängigkeit der Tiegeltemperatur von der gewählten Heizspannung bzw. der tatsächlichen Heizleistung wurde zusätzlich noch einmal mit einem Thermoelement bestimmt.

Heizspannung [V]	Heizstrom [A]	Heizleistung [W]	Temperatur [K]
11,5	2,81	32,32	1281,15
11,0	2,71	29,81	1257,15
10,5	2,69	28,25	1237,15
10,0	2,63	26,30	1214,15
9,5	2,68	25,46	1195,15

Tabelle 4-3: Abhängigkeit der Tiegeltemperatur von der eingestellten Heizspannung bzw. der resultierenden Heizleistung.

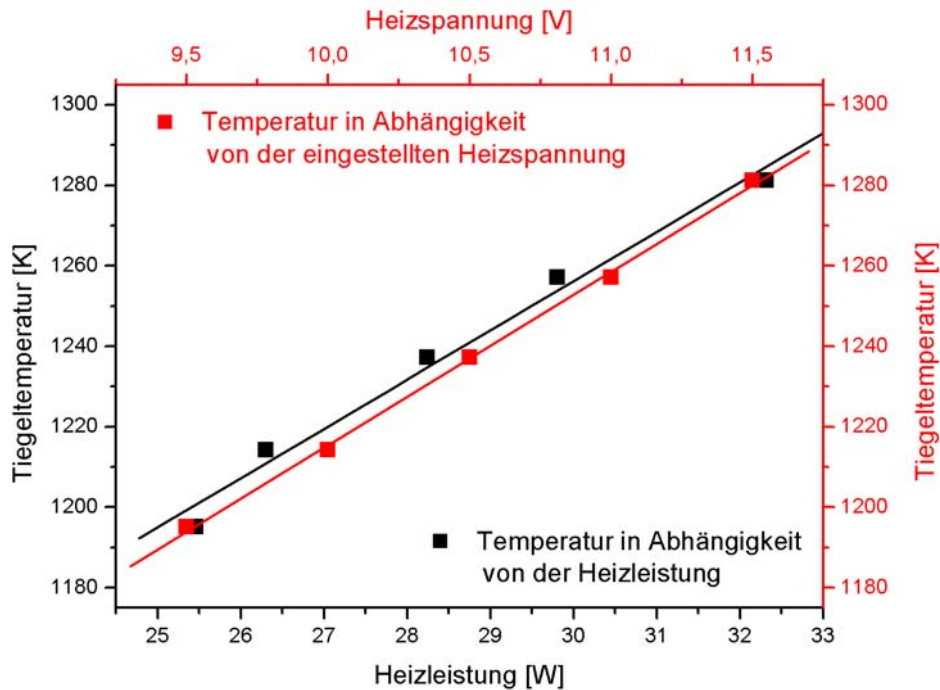


Abbildung 4-6: Abhängigkeit der Tiegeltemperatur von der eingestellten Heizspannung bzw. von der resultierenden Heizleistung.

Im beobachteten Versuch folgte die Tiegeltemperatur der Heizleistung annähernd linear (vgl. Abbildung 4-6 und Tabelle 4-3). Bevor Tiegel,- und Blendengeometrie geändert wurden, reichten 23 W aus um die Schmelztemperatur von Silber (1235 K) zu erreichen. Danach wird diese Temperatur erst bei einer Heizleistung von 25 W erreicht. Es muß also eine höhere Heizleistung aufgewendet werden, um dieselbe Temperatur im Tiegel zu erzeugen. Die Wärmeisolation des Tiegels durch die ihn umgebende Blende ist durch die Aufweitung der Blendenöffnung schlechter geworden.

Im Anschluß wurden insgesamt zehn Proben mit Silber bedampft, um die Auswirkung der veränderten Tiegel,- und Blendengeometrie auf die Schichtdickengleichmäßigkeit zu untersuchen und um die Aufdampfzeiten zu bestimmen. Neun der zehn Proben wurden nacheinander bedampft ohne Silber nachzufüllen. Die Spannung wurde von 10,5 bis 12,5 V in Schritten von 0,2 bzw. 0,3 V hochgeregelt; Proben temperatur (RT+), Druck (10^{-6} - 10^{-7} mbar) und Aufdampfzeit (15 min) wurden nicht verändert. Die Erwärmung der Proben während des Aufdampfens betrug 10 ± 1 K und war im Rahmen der hier gewählten Parameter unabhängig von der eingestellten Spannung bzw. der resultierenden Aufdampfzeit. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurde im Anschluß der Tiegel neu mit Silber befüllt und eine zehnte Probe bei 11 V

bedampft. Abbildung 4-7 faßt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zusammen. Die Erweiterung der Blendenöffnung hat eine signifikante Verbesserung der Schichtdickengleichmäßigkeit bewirkt. Durchschnittlich variiert die Schichtdicke um etwa 7,5 % zwischen Probenrand und Probenmitte. Im Rahmen der eingestellten Parameter steigt die Aufdampfrate linear mit der Heizleistung an.

Trotz der Tatsache, daß die Schichtdickengleichmäßigkeit verbessert wurde und die Aufdampfrate annähernd linear von der Heizleistung abhängt, ist es nach wie vor nicht möglich, Substrate mit einem Silberfilm *vorhersagbarer* Dicke zu beschichten. Es ist nicht möglich, eine bestimmte Heizleistung einzustellen, da erstens der Strom nicht proportional zur gewählten Spannung steigt (vgl. Abbildung 4-7 und Tabellen 3, 4 und 5 im Anhang) und zweitens der Strom während der Dauer des Beschichtungsvorgangs nicht konstant bleibt.

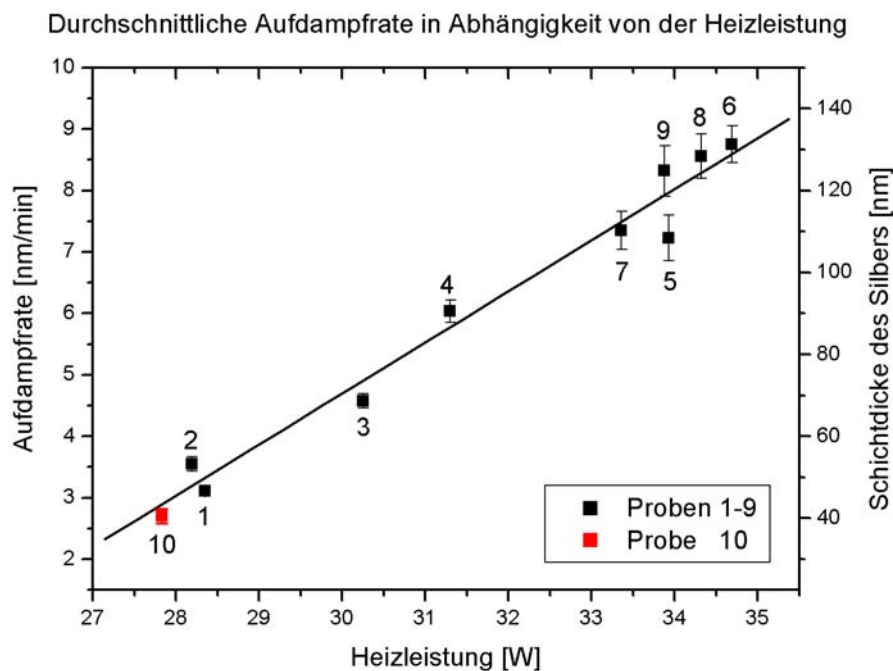


Abbildung 4-7: Abhängigkeit der Schichtdicke bzw. der Aufdampfrate von der Heizleistung. Die Numerierung zeigt die Reihenfolge der Proben während der Präparation an.

Bei konstanter Spannung ändern sich der Heizstrom und mit ihm die resultierende Heizleistung derart, daß die Aufdampfrate bereits während eines 15minütigen Experimentes um bis zu 8 % ansteigen kann. Eine nachträgliche profilometrische Schichtdickenbestimmung auf den Keramiksubstraten analog zu den bisher benutzten Siliziumproben scheidet als Kontrollmethode ebenfalls aus. Die Oberflächen der

Keramiksubstrate sind zu rau, um Schichtdicken im Bereich 100–500 nm mit hinreichender Genauigkeit zu messen.

Ein „indirektes“ Verfahren zur Schichtdickenbestimmung stellt die Gravimetrie dar. Dabei wird die Gewichtszunahme der Probe nach dem Aufdampfen bestimmt und daraus die Schichtdicke berechnet. Um die Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse zu überprüfen, wurden simultan glatte Referenzproben (Silizium) und rauhe Keramikproben mit Silber bedampft. An den Referenzproben wurde die Schichtdicke profilometrisch gemessen und mit der berechneten Schichtdicke auf den Keramikproben verglichen. Abbildung 4-8 zeigt die Anordnung der Proben auf dem Probenträger.

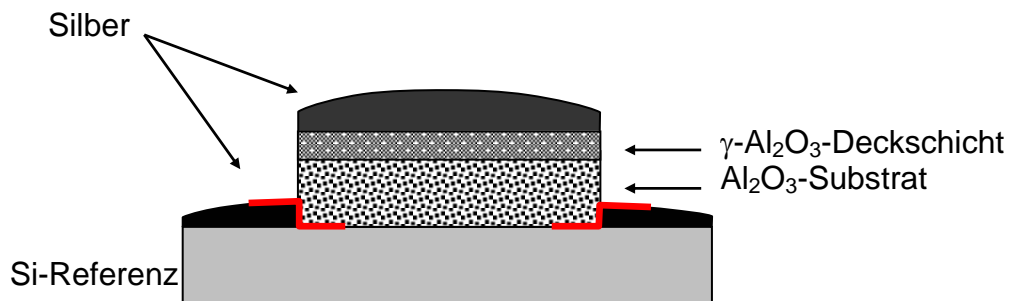


Abbildung 4-8: Probenanordnung bei der simultanen Beschichtung von Keramiksubstrat und Si-Wafer, Position und Richtung des Profilometerscans (—).

Die praktische Anwendbarkeit dieser Methode wurde mehrfach überprüft. Anhand der ersten Probe sollen kurz die Fehlerquellen und Schwierigkeiten aufgezeigt werden.

Tabelle 4-4 faßt die Berechnungen und Korrekturen zusammen. Nachdem die profilometrisch gemessenen und gravimetrisch berechneten Schichtdicken korrigiert worden sind, stimmen die Ergebnisse sehr gut überein. Dabei darf allerdings nicht außer acht gelassen werden, daß die Gewichtszunahme im Grenzbereich der Genauigkeit der benutzten Mikrowaage liegt (10^{-4} g) und bereits geringste Absplitterungen der Keramikprobe die Ergebnisse erheblich beeinflussen. Die Keramik ist nach dem Evakuieren extrem hygroskopisch und besitzt außerdem eine sehr große Oberfläche (rauh, porös). Luftfeuchteschwankungen und Waagendrift führen zu Gewichtsveränderungen, welche mit der Gewichtszunahme durch Bedampfen vergleichbar sind. Das „reale“ Gewicht der Keramikprobe ist daher sehr schwer zu bestimmen. Ein derartiges Ergebnis wie unten aufgeführt konnte nicht reproduziert werden. Kontrollversuche lieferten unbefriedigende Ergebnisse mit Abweichungen der gravimetrischen von der profilometrischen Schichtdicke von bis zu 20 %.

Silberschicht auf Referenzprobe (Silizium)	Silberschicht auf Keramiksubstrat
D_{Ag} Dicke der aufgedampften Silberschicht, gravimetrisch oder profilometrisch bestimmt bzw. korrigiert (grav., prof., korr1., korr2., korr) [\AA] V_{Ag} Volumen der aufgedampften Silberschicht [cm^3] A_{Ag} Fläche der bedampften Keramikprobe [cm^2] M_{Ag} Masse der aufgedampften Silberschicht [g] $\rho_{Ag}^{theor.}$ Theoretische Dichte von Silber = 10,5 [g/cm^3] r Radius der Keramikprobe = 1 [cm]	
Profilometrie: $D_{Ag}^{prof.} \approx 800 \text{ \AA}$	Gravimetrie: $D_{Ag}^{grav.} = \frac{V_{Ag}}{A_{Ag}} = \frac{M_{Ag} / \rho_{Ag}^{theor.}}{A_{Ag}}$ $\rho_{Ag}^{theor.} = 10,5 \text{ g/cm}^3$ $A_{Ag} = \pi r^2 = 3,1416 \text{ cm}^2$ $M_{Ag} = M_{Keramik}^{nach} - M_{Keramik}^{vor} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ g}$ $D_{Ag}^{grav.} = 637 \text{ \AA}$
Korrektur: Die Position des Profilometerscans auf der Referenzprobe entspricht dem Randbereich der Keramikprobe. Die Schichtdicke variiert durchschnittlich um 6 % vom Probenrand zur Probenmitte. Die mittlere Schichtdicke des Silbers wird mit 103 % gegenüber der Schichtdicke der Referenzprobe angenähert.	Korrektur 1: Der Gewichtsverlust der Probe durch Evakuieren und Tempern wurde mehrfach an Keramiksubstraten bestimmt und beträgt durchschnittlich: $5 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ $D_{Ag}^{korr1.} = 788 \text{ \AA}$
$D_{Ag}^{korr} = 825 \text{ \AA}$	Korrektur 2: Die Dichte der aufgedampften Schicht entspricht ca. 95 % der theoretischen Dichte von Silber. $D_{Ag}^{korr2.} = 829 \text{ \AA}$

Tabelle 4-4: Vergleich der profilometrischen Schichtdickenbestimmung an einem Si-Wafer und der gravimetrischen Schichtdickenbestimmung an einem Keramiksubstra., Beide Proben wurden simultan mit Silber bedampft.

Zusammenfassung

Es ist mit der vorhandenen apparativen Ausstattung nicht möglich, über die Heizspannung bzw. Leistung eine definierte Aufdampfrate einzustellen und zu gewährleisten, daß diese Aufdampfrate für die Dauer des Experimentes konstant bleibt. Es ist weder profilometrisch noch gravimetrisch möglich, auf den vorgesehenen Al_2O_3 -Substraten *nachträglich* die exakte Schichtdicke zu bestimmen.

Fazit

Systematische Versuche können nur dann durchgeführt werden, wenn die Aufdampfrate in situ über einen Quarz-Ratenmonitor kontrolliert wird. Der Einbau eines solchen Quarzes in die bisher genutzte Anlage ist aus geometrischen Gründen nicht möglich. Daher werden die Aufdampfversuche in einer bereits mit einem Ratenmonitor ausgestatteten Aufdampfanlage fortgesetzt.

4.2.2 Aufdampfanlage 2 – zylinderförmiger Glasrezipient

Im vorangehenden Kapitel wurde auf Tiegel- und Blendenkonstruktion eingegangen, und es wurden verschiedene Möglichkeiten der Schichtdickenbestimmung vorgestellt. Die Verdampfergeometrie wurde dabei so weit optimiert, daß eine hinreichende Schichtdickengleichmäßigkeit auf Proben von 20 mm Durchmesser, entsprechend dem Durchmesser der Keramiksubstrate, gewährleistet werden konnte. Problematisch bleibt allerdings weiterhin die Tatsache, daß es nicht möglich ist, eine Aufdampfrate *vorhersagbar* einzustellen und für die Dauer des Experimentes konstant zu halten. Es wurde ebenfalls gezeigt, daß eine direkte Schichtdickenbestimmung auf den rauhen Keramiksubstraten nicht möglich ist. Deshalb werden die Aufdampfversuche in einer Anlage fortgesetzt, die eine ähnliche Geometrie aufweist (Tiegel, Blende, Abstand des Verdampfertiegels zur Probe), jedoch mit einem Quarz-Ratenmonitor ausgestattet ist (Abbildung 4-9). Metallverdampfer und Probenträger liegen auf einer Achse. Der Ratenmonitor (STM-100 von Fa. SYCON Instruments) befindet sich einige Zentimeter versetzt neben dem Probenträger. Weitere Details zu dieser Aufdampfanlage sind in [Behnke (2000)] beschrieben.

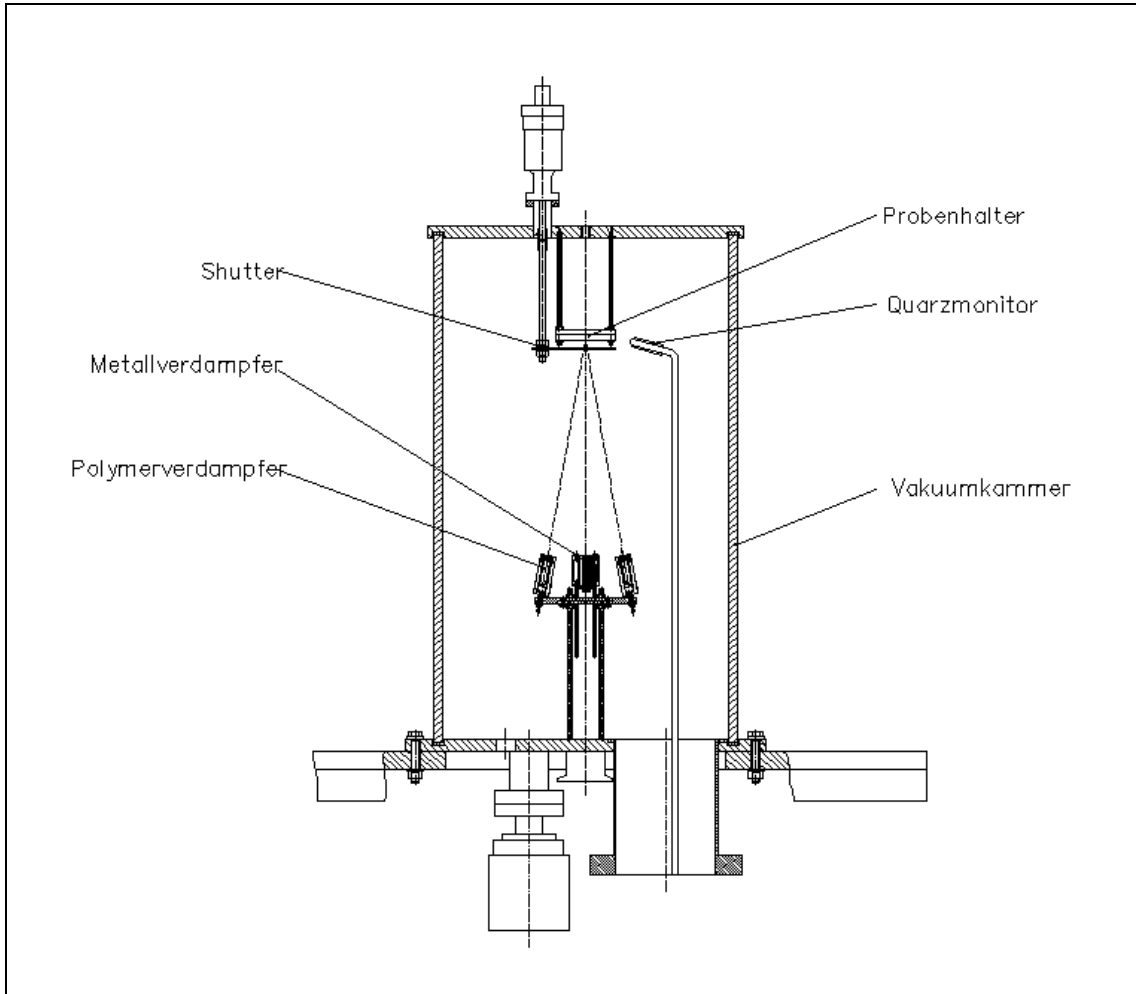


Abbildung 4-9: Skizze der Aufdampfanlage, zylinderförmiger Glasrezipient, mehrere Verdampferpositionen für unterschiedliche Materialien, Ratenmonitor [Behnke (2000)].

Ein Ratenmonitor nutzt die Änderung der Resonanzfrequenz eines Quarzkristalls während der Abscheidung eines Films auf dessen Oberfläche, um über eine bekannte Beziehung die Schichtdicke des deponierten Films zu berechnen. Zur Kalibrierung dieses Ratenmonitors werden drei Parameter benötigt – die theoretische Dichte des abgeschiedenen Materials, der sogenannte Z-Faktor und der Toolingfaktor. Die Dichte von Silber beträgt $10,5 \text{ g/cm}^3$. Der Z-Faktor lässt sich aus den theoretischen Dichten und den Schermoduln von Quarz und abgeschiedenem Material berechnen. Diese Werte sind für die gängigsten Elemente und Verbindungen in der Betriebsanleitung für den Ratenmonitor tabelliert. Für Silber beträgt der Z-Faktor 0,529. Der Toolingfaktor ergibt sich aus der Anordnung von Quarzmonitor und Probenposition relativ zum Verdampfer bzw. zur Quelle. Gemäß der im Theorieteil beschriebenen Strahlcharakteristik ist die abgeschiedene Materialmenge stark ortsabhängig. Für gewöhnlich befinden sich der

Quarzmonitor und die Probe nicht an geometrisch äquivalenten Orten. Der Toolingfaktor beschreibt das Verhältnis der Filmdicke auf der Probe zur angezeigten Filmdicke des Ratenmonitors in Prozent. Bevor mit den eigentlichen Experimenten begonnen wird, muß dieser Faktor an Referenzproben aus Silizium über eine alternative Methode der Schichtdickenmessung (Profilometer, Interferometer) ermittelt werden. Auf die aufwendige Präparation dieser Referenzproben und die Ermittlung des Toolingfaktors für diese und alle folgenden Beschichtungsanlagen, in denen Ratenmonitore verwendet wurden, wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

Im weiteren Verlauf wurde an sieben Keramiksubstraten systematisch der Einfluß von Substrattemperatur und Schichtdicke auf Filmstruktur und Dichtheit untersucht.

Die mittels Sol-Gel-Technik aufgebraachte γ -Al₂O₃-Deckschicht der Keramiksubstrate reagierte äußerst empfindlich auf eine Reinigung im Ultraschallbad. Statt dessen wurden die Keramiken vor dem Aufdampfprozeß innerhalb der bereits evakuierten Anlage (10^{-5} - 10^{-6} mbar) bei 673 K für 30 Minuten getempert, um adsorbierte flüchtige Substanzen (Wasser, Kohlenwasserstoffverbindungen) zu desorbieren. Eine Überprüfung mittels XPS ergab, daß die Oberflächen schon nach dem einfachen Tempersschritt weitestgehend frei von Verunreinigungen waren.

Probe	Zeit [min]	Aufdampftrate [nm/min]	Temperatur [K]	Schichtdicke [nm]
1	45	2,4	473	100
2	48,5	2,4	573	100
3	46	2,4	673	100
4	93	2,4	473	200
5	51	6	473	300
6	53	6	573	300
7	50,5	6	673	300

Tabelle 4-5: *Parameter der ersten systematischen Experimente zum Einfluß der Substrattemperatur und der (nominellen) Schichtdicke auf die Schichteigenschaften von aufgedampften Silberfilmen auf porösen Keramiksubstraten.*

Die Substrattemperaturen während des Aufdampfens betragen 473 K, 573 K und 673 K. In Abhängigkeit von der angestrebten Schichtdicke (100 nm oder 300 nm) wurden zwei unterschiedliche Aufdampfzeiten eingestellt.

Die dünneren Filme wurden mit einer Rate von 2,4 nm/min aufgedampft, die dickeren Filme dagegen mit 6 nm/min. Die höhere Aufdampfzeit wurde gewählt, um die Präparationszeit zu beschränken. Es wurde anfangs davon ausgegangen, daß eine Steigerung der Rate von 2,4 nm/min auf 6,0 nm/min die Morphologie der Silberfilme nicht signifikant beeinflußt. Ein anschließender Vergleich der Silberfilme zeigte aber, daß die Abhängigkeit der Morphologie von der Aufdampfzeit stärker als erwartet ist.

Die benötigte Präparationszeit, die Aufdampfzeiten, Temperaturen und Schichtdicken sind Tabelle 4-5 zu entnehmen. Für die Dauer des Experiments wurde die Aufdampfzeit durch Nachregeln des Heizstroms konstant gehalten.

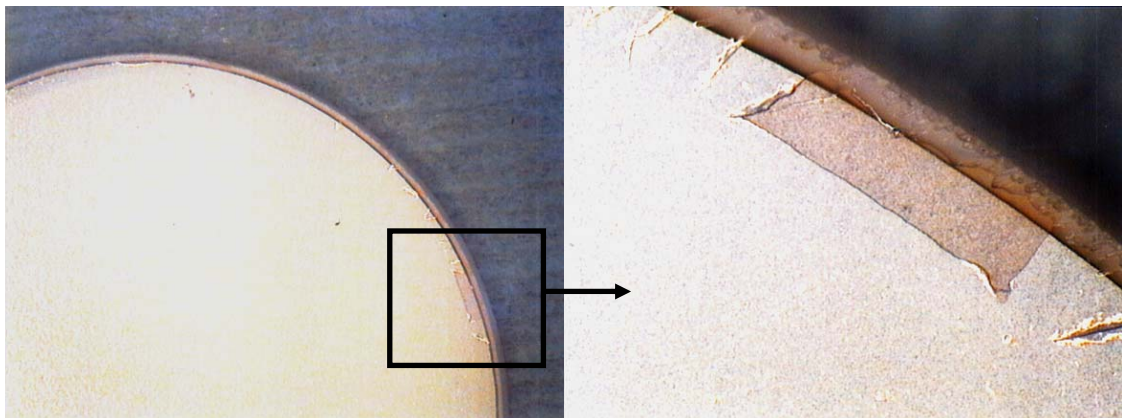


Abbildung 4-10: Links - Aufnahme des mit Silber bedampften Keramiksubstrates: Am rechten Rand ist ein Defekt erkennbar, Vergrößerung ca. 2,5x.

Rechts - Detailaufnahme des Defektes: Im Randbereich des Substrates kommt es häufig zu Absplitterungen der mikroporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht. Der Silberfilm wird an diesen Stellen ebenfalls abgelöst und unbeschichtetes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kommt zum Vorschein, Vergrößerung ca. 15,5x.

Mit bloßem Auge betrachtet erscheinen die Silberschichten homogen und defektfrei. Weder Poren noch Risse sind zu erkennen, und auch die Variation von Substrattemperatur und Schichtdicke zeigt keinen erkennbaren Effekt auf die Schichtstruktur.

Abbildung 4-10 (links) zeigt eine derartige Probe. Am rechten Rand ist ein Defekt erkennbar, der in Abbildung 4-10 (rechts) noch einmal vergrößert dargestellt ist.

Unter einem Auflichtmikroskop können einzelne Silberpartikel unterschieden werden. Form und Größe dieser Partikel ändern sich mit zunehmender Substrattemperatur. Die Abbildungen 4-11 (links, rechts) zeigen die Oberflächen zweier Keramikproben – Nr. 1 und 3, vgl. Tabelle 4-5 – welche bei 473 K und bei 673 K bedampft worden sind. Die einzelnen Silberpartikel sind aufgrund ihres hohen Reflexionsvermögens gut voneinander zu unterscheiden. Die unterschiedlichen Graustufen beinhalten die Höheninformation. Zur Verdeutlichung sind im mittleren Bereich beider Aufnahmen Silberpartikel jeweils schwarz umrandet und weiß ausgefüllt.

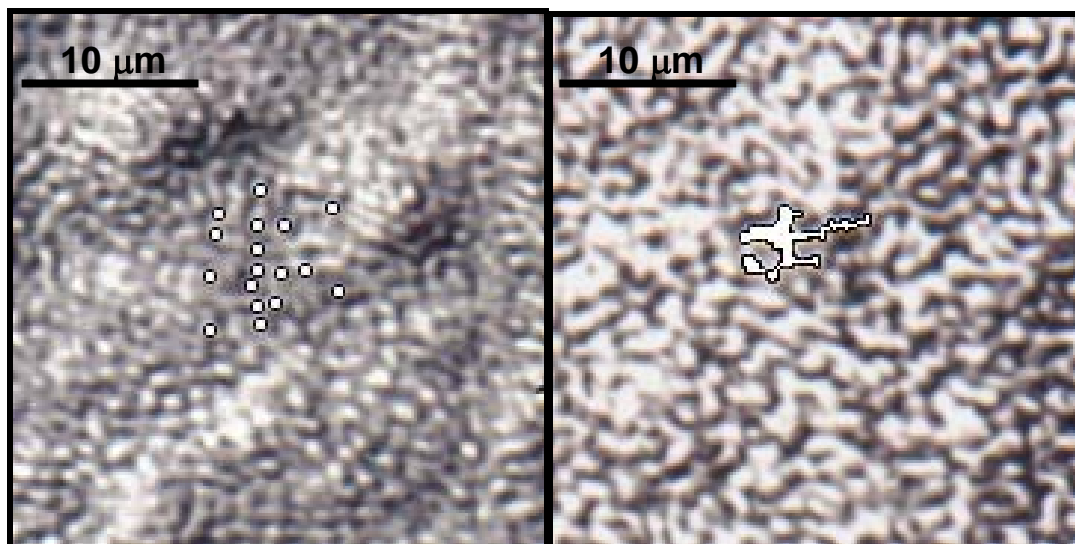


Abbildung 4-11: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen der mit Silber bedampften Keramikproben, Vergrößerung ca. 2300x.

Links - Probe Nr. 1: Substrattemperatur 473 K, Schichtdicke 100 nm.

Rechts - Probe Nr. 3: Substrattemperatur 673 K, Schichtdicke 100 nm - Übergang von isolierten Partikeln zu größeren Aggregaten.

Der Durchmesser der annähernd runden Partikel in Abbildung 4-11 (links) beträgt etwa 530 nm. Die einzelnen Silberpartikel scheinen hier durch schmale Dämme miteinander verbunden zu sein, wie an den schwach reflektierenden hellgrauen Bereichen zwischen den hellen Silberpartikeln zu erkennen ist. Abbildung 4-11 (rechts) ist kontrastreicher und zeigt klar voneinander getrennte helle und dunkle Bereiche. Die Silberpartikel sind länglich geformt, teils kompliziert verzweigt bzw. gewunden. Ihre durchschnittliche Breite beträgt etwa 530 nm, vergleichbar mit dem Partikeldurchmesser in

Abbildung 4-11 (links). Vermutlich handelt es sich hier um einen durch höhere Substrattemperaturen verursachten Agglomerationseffekt. Die gesteigerte Mobilität der Silberatome läßt die kleineren Partikel zu größeren Partikeln zusammenwachsen. Die schlechte Tiefenschärfe der lichtmikroskopischen Aufnahmen läßt eine endgültige Interpretation nicht zu, deshalb werden die Silberfilme mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

In Abbildung 4-12 werden die wesentlichen Erkenntnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung der bedampften Keramikproben Nr. 1 - 7 zusammengefaßt. Die mit Doppelpfeilen verbundenen Aufnahmen werden im Text verglichen. Die Numerierung gibt an, welche Beobachtung welchem Aufnahmepaar zuzuordnen ist. Größenangaben beziehen sich auf die durchschnittlichen Korndurchmesser und sind auch in diesem Fall nur Abschätzungen.

1. Vergleich der Proben 1 und 3

Aufdampftrate/Schichtdicke identisch, Substrattemperatur 473 K → 673 K

Der Vergleich der Proben 1 und 3 zeigt, daß eine Erhöhung der Substrattemperatur von 473 K auf 673 K zur Ausbildung größerer Silberpartikel führt. Die durchschnittliche Partikelgröße beträgt für Probe 1 430 nm. Für Probe 3 wurde eine minimale Partikelgröße von 400 nm und eine maximale Partikelgröße von 1000 nm bestimmt, wobei der überwiegende Volumenanteil der Schicht von den größeren Partikeln eingenommen wird. Der Vergleich von Proben 5 und 7 führt zu einem ähnlichen Ergebnis und wird daher nicht extra aufgeführt.

Zwischen den einzelnen sehr großen Silberpartikeln sind Poren bzw. Löcher in der Silberschicht entstanden, vgl. auch Abbildung 4-13. Nach Mitteilung von H. Kamusewitz war in Vorversuchen von Mitarbeitern des GKSS-Forschungszentrums festgestellt worden, daß Silber die Tendenz zeigt, durch bevorzugte Anlagerung und Wachstum entlang von Porenwänden die komplizierte Porenstruktur der γ -Al₂O₃-Deckschicht aufzunehmen und fortzusetzen. Das würde bedeuten, daß mit erheblichen Problemen bei der Herstellung dichter Silberfilme auf porösen Substraten zu rechnen ist. Die Poren in der γ -Al₂O₃-Deckschicht haben laut Hersteller (HITK) einen Durchmesser zwischen 1-10 nm. Sie bilden ein feines Rißsystem resultierend aus der Aneinanderlagerung der rundlichen γ -Al₂O₃-Partikel.

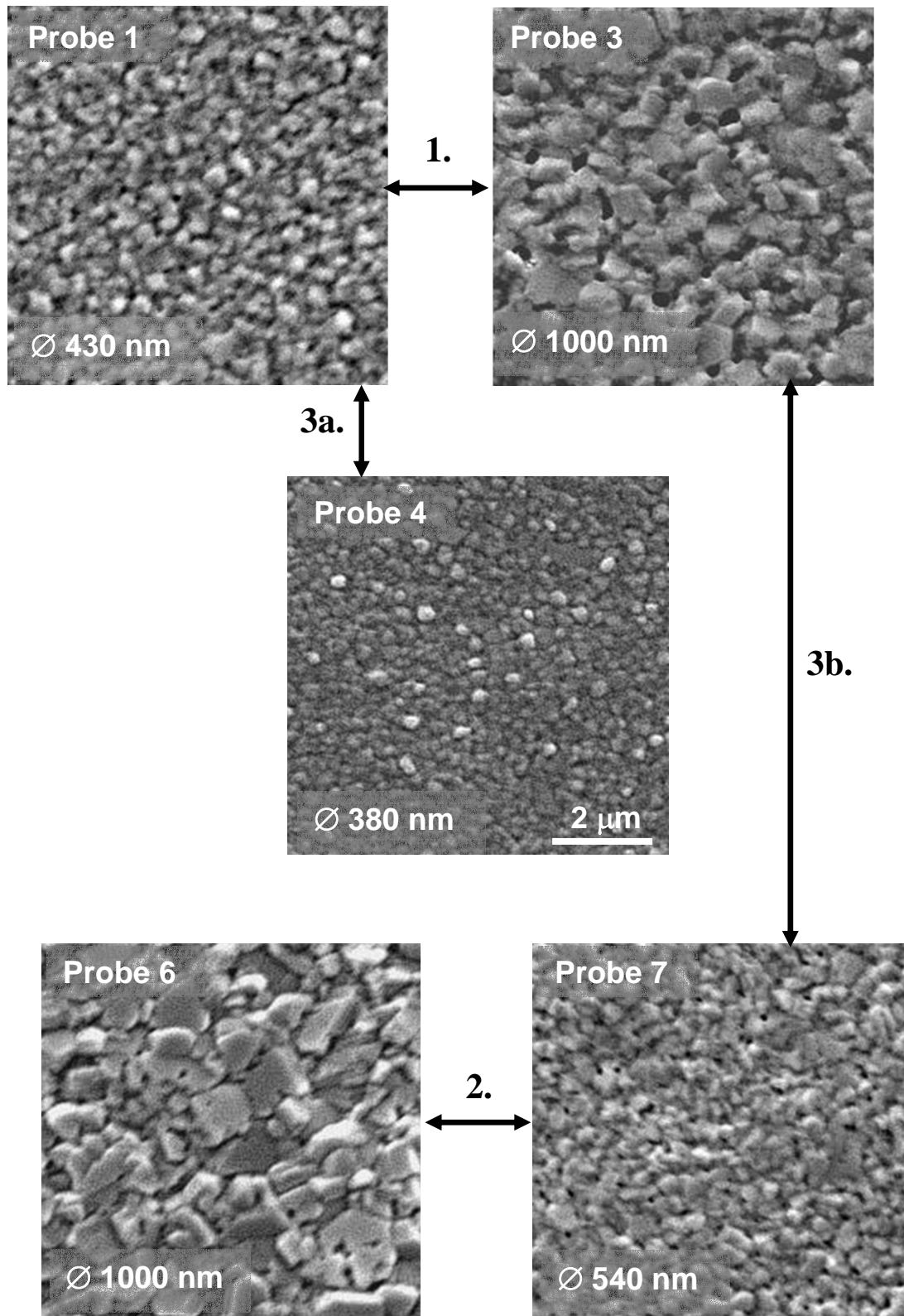


Abbildung 4-12: REM-Aufnahmen von bedampften Keramikproben: Oben links befinden sich die Probennummern. Die Präparationsbedingungen können Tabelle 4-5 entnommen werden. Die numerierte Pfeile entsprechen den im Text beschriebenen Vergleichen, Vergrößerung ca. 5000x, Maßstab gilt für alle Einzelbilder.

Nähere Informationen hierzu finden sich in dem Kapitel 2.4.3 über Sol-Gel-Technik bzw. bei der Beschreibung der Präparation von γ - Al_2O_3 -Deckschichten aus einem Sol in Kapitel 6.

Die untersuchten Poren haben einen Durchmesser von etwa 250 nm. Ihre Form ist teils rundlich, teils länglich-gestreckt. Sie treten im Bereich der Korngrenzen auf und sind nicht miteinander zu einem Porensystem verbunden. Im Zentrum dieser Poren finden sich häufig kleine Silberpartikel, welche vermutlich Relikte ehemals größerer Teilchen sind. Aufgrund der Form und Größe der Poren kann davon ausgegangen werden, daß diese Poren in keinem Zusammenhang mit den in der Al_2O_3 -Deckschicht bereits vorhandenen Poren stehen. Stattdessen könnte es sich um einen Wachstumseffekt handeln, bei dem größere Kristallite durch Aufzehrung kleinerer Kristallite wachsen.



Abbildung 4-13: *Hochaufgelöste REM-Aufnahme von Probe 2: Die Präparationsbedingungen sind Tabelle 4-5 zu entnehmen. Benachbarte große Silberpartikel schließen Poren mit kleinen Silberpartikeln in ihrem Zentrum ein - durchschnittliche Porengröße ca. 250 nm, Vergrößerung 50.000x.*

2. Vergleich der Proben 6 und 7

Aufdampftrate/Schichtdicke identisch, Substrattemperatur 573 K \rightarrow 673 K

Die Probe 6 weist mit ca. 1000 nm Korndurchmesser eine deutliche größere Struktur auf als Probe 7 mit ca. 540 nm Korndurchmesser. Tatsächlich wurde jedoch Probe 6 bei einer mit 573 K niedrigeren Substrattemperatur aufgedampft als Probe 7 mit 673 K. Nach dem Vergleich von Probe 1 und 3 sollten die Silberpartikel der Probe 7 größer sein, als die Silberpartikel der Probe 6.

Allgemein deutet die Ausbildung großer Körner auf eine hohe Mobilität der deponierten Spezies nach erfolgter Adsorption an der Substratoberfläche hin. Hervorgerufen wird eine derartige Mobilität z. B. durch hohe Substrattemperaturen. Die Teilchen besitzen in diesem Fall die nötige kinetische Energie um per Oberflächendiffusion energetisch

günstigere Positionen auf dem Substrat zu erreichen. Niedrige Depositionsraten können bei ausreichender Temperatur ebenfalls die Ausbildung großer Körner begünstigen. Nach [Ohring (1991)] werden ab ca. $T_s/T_m = 0,3$ Korngrenzen zunehmend mobil, und es kommt durch Korngrenzenbewegung zur Ausbildung größerer Kristallite. Zusätzlich relaxieren eingebaute Versetzungen. Fehlstellen und Spannungen können durch die Temperung abgebaut werden.

Die Deposition erfolgte bei Probe 6 in zwei Schritten, da während des Aufdampfens der Tiegel neu befüllt werden mußte. Die Probe wurde bei 10^{-5} mbar auf RT abgekühlt, der normalen Atmosphäre ausgesetzt, erneut bei 10^{-5} mbar auf 573 K aufgeheizt und mit einer zweiten Schicht Silber bedampft, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht war. Bei 573 K befindet man sich im Fall von Silber im Bereich $T_s/T_m = 0,32$. Die Silberschicht wurde also einer zusätzlichen Wärmebehandlung unterzogen, während derer Kornwachstum ablaufen kann.

Es ist nicht damit zu rechnen, daß beim zweiten Präparationsschritt Silber auf Silberoxid aufgedampft wurde. Oberhalb von ca. 473 K wird Silberoxid thermisch zersetzt (vgl. Kapitel 6).

3a. Vergleich der Proben 1 und 4

Aufdampfrate/Substrattemperatur identisch, Schichtdicke 100 nm → 200 nm

Die Proben 1 und 4 wurden bei gleicher Aufdampfrate von 2,4 nm/min bedampft. Ihre Schichtdicken betragen 100 nm bzw. 200 nm. Die Korngrößen liegen bei ca. 430 nm für Probe 1 bzw. 380 nm für Probe 4. Im Rahmen der Genauigkeit und in den hier vorliegenden experimentellen Grenzen gilt demnach, daß die Korngröße von der gesamten Schichtdicke nicht signifikant bzw. nur gering beeinflusst wird.

3b. Vergleich der Proben 3 und 7

Substrattemperatur identisch, Aufdampfrate 2,4 nm/min → 6 nm/min

Schichtdicke 100 nm → 300 nm

Ein Vergleich von Probe 3 und Probe 7 ergibt einen deutlichen Rückgang der durchschnittlichen Korngröße von 1000 nm auf etwa 540 nm. Da unter 3a. bereits

festgestellt wurde, daß die Schichtdicke keinen Einfluß auf die Korngröße hat, muß die erhöhte Aufdampfrate die Ursache für die Kornverfeinerung darstellen.

Eine notwendige Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit eines Metall/Keramikverbundes als Membran ist die Präparation dichter defektfreier Filme. Nach der morphologischen Untersuchung der aufgedampften Schichten mittels Auflichtmikroskop und REM erfolgte deshalb eine Überprüfung der Dichtheit der Proben mit einem He-Lecksucher.

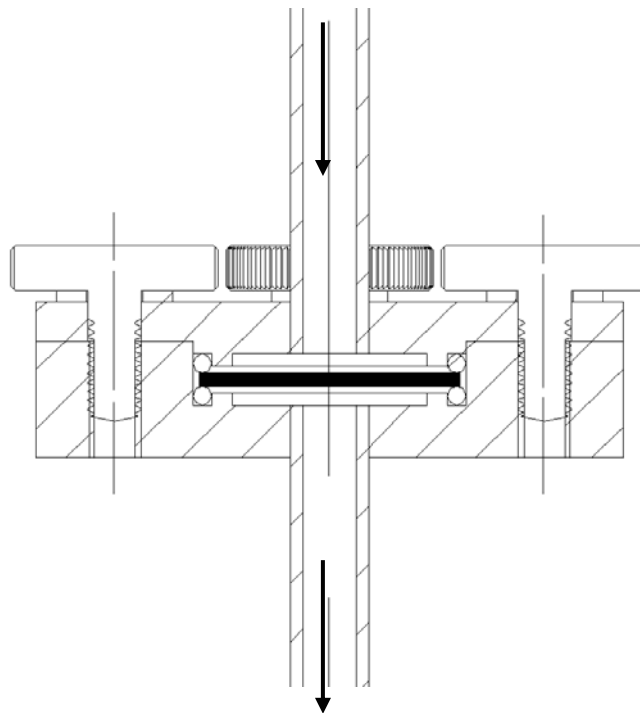


Abbildung 4-14: Meßzelle des Lecksuchers: Im Inneren liegt die durch zwei O-Ringe zu den Seiten abgedichtete, beschichtete Keramik (schwarz). Der obere Teil der Meßzelle wird mit vier Schrauben auf dem unteren Teil befestigt. Die Pfeile geben die Richtung des Gasflusses an.

In den Abbildungen 4-14 und 4-15 wird schematisch gezeigt, wie die beschichteten Keramikproben in der Meßzelle des Lecksuchers positioniert wurden. Als dichte Referenzprobe dient ein Metallplättchen. Die daran gemessene minimale Leckrate von ca. $2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s gilt als Nachweisgrenze des Gerätes und stellt den Zielwert für die beschichteten Keramikproben dar. Während die Ergebnisse der Permeationsmessungen an 100 nm dicken Silberschichten noch außerhalb des Leckratenbereichs des Lecksuchers lagen, lieferten die 200 nm dicken Schichten bereits eine erheblich verbesserte Gasdichtheit ($\approx 5 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s). Auch die 300 nm dicken Schichten wiesen

eine verbesserte Dichtheit auf. Im Vergleich zu den 200 nm dicken Schichten war jedoch nur eine schwache Steigerung zu verzeichnen.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur von 472 K auf 673 K führt tendenziell zu einer Verschlechterung der Dichtheit. Sowohl bei 100 nm wie auch bei 200 nm dicken Silberschichten wird die niedrigste Leckrate bei der niedrigsten Aufdampftemperatur gemessen.

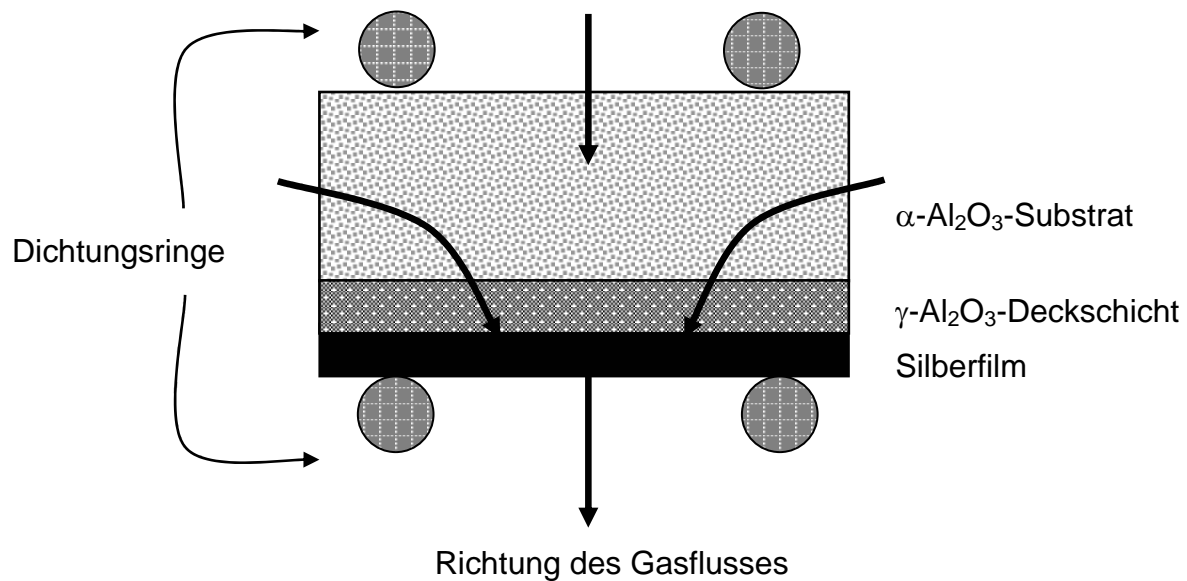


Abbildung 4-15: Probenposition in der Meßzelle, Ausrichtung upside-down - Silberfilm „unten“. So ist gewährleistet, daß ausschließlich der Gasfluß durch den Silberfilm gemessen wird. Die Dichtungsringe haben einen Innendurchmesser von 11 mm. Der Probendurchmesser beträgt 20 mm, die Probendicke beträgt 1 mm (+ Silberfilm).

Ein großes Problem stellt die ungenügende mechanische Stabilität des Silber/Keramikverbundes bzw. die schwache Haftung der Filme an den Substraten dar. Abbildung 4-16 zeigt die Aufnahme einer mit Silber bedampften Keramik, nachdem eine Permeationsmessung an ihr durchgeführt wurde. Der untere, auf der Silberschicht aufliegende Dichtungsring (vgl. Abbildung 4-15) haftet nach der Messung an der Oberfläche der Silberschicht. Beim Ablösen des Dichtungsringes lösen sich Teile der Silberschicht großflächig mit ab. Dort, wo die Silberschicht entfernt wurde, kommt die freie Keramikoberfläche zum Vorschein.

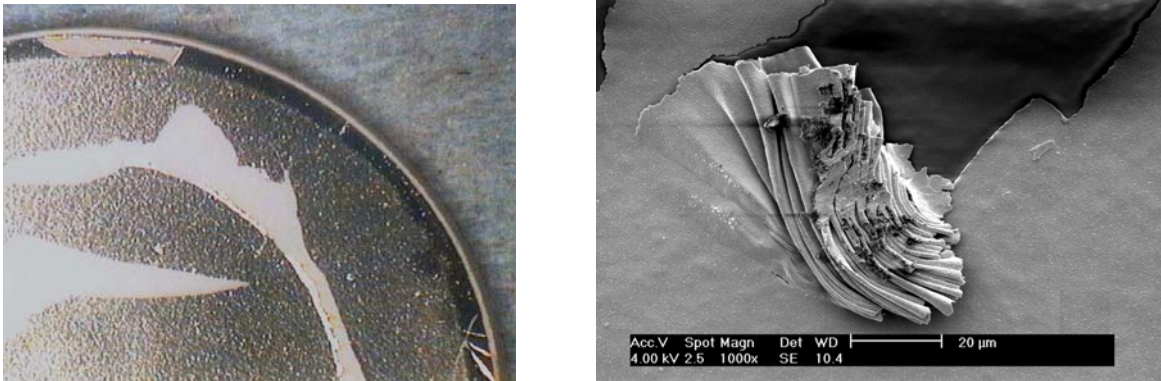


Abbildung 4-16: Links - Aufnahme einer mit Silber bedampften Keramikprobe nachdem ein Lecktest an ihr durchgeführt wurde. Im Bereich des aufgesetzten Dichtungsringes hat sich die Silberschicht von dem Keramiksubstrat abgelöst. Vergrößerung 2,5x.

Rechts - REM-Aufnahme derselben Probe. Die weiche Silberschicht löst sich rückstandsfrei von der Keramikoberfläche und wird teilweise zu feinen Falten zusammengeschoben, Vergrößerung 1000x.

Zusammenfassung

Um auf den zur Verfügung gestellten porösen Keramiksubstraten geschlossene, relativ dichte Silberfilme zu präparieren, müssen Schichten von mindestens 200 nm Dicke abgeschieden werden. Tendenziell wird die Dichte der Silberfilme durch eine feinere Kornstruktur begünstigt. Feinere Kornstrukturen werden durch niedrige Substrattemperaturen bei gleichzeitig hoher Aufdampftrate erreicht. Rekristallisation und damit verbunden Kornwachstum durch wiederholtes Tempern ist zu vermeiden. *Aufgedampfte* Filme zeichnen sich durch eine sehr schlechte Haftung auf dem porösen Keramiksubstrat aus.

Fazit

Die Aufdampfexperimente werden zugunsten eines anderen Depositionsverfahrens – der Kathodenzerstäubung – nicht weiter verfolgt. Beim Sputtern bzw. Kathodenzerstäuben werden Teilchen mit einer sehr viel höheren Energie als beim Aufdampfen auf dem Substrat abgeschieden. Es ist eine Haftungsverbesserung zu erwarten. Im folgenden Kapitel werden systematische Versuche zur Präparation von Silberfilmen mittels Kathodenzerstäubung vorgestellt.

5 Dichte Silberfilme gestützt von porösen Al₂O₃-Substraten - Kathodenzerstäubung (DC-Sputtern)

Zielsetzung dieser Arbeit war es, dünne Silberfilme durch geeignete Verfahren auf poröse Keramiksubstrate aufzubringen und diese Filme im Hinblick auf ihre Dichtheit zu optimieren. Im vorangehenden Kapitel wurden Vorversuche zum Aufwuchsverhalten von aufgedampftem Silber auf polykristallinem Aluminiumoxid beschrieben. Außerdem wurden an verschiedenen Anlagen systematische Aufdampfexperimente durchgeführt und auf Schwierigkeiten bzw. Möglichkeiten bei der Präparation und Charakterisierung von Silberfilmen hingewiesen. Geschlossene, verhältnismäßig dichte Silberfilme werden ab einer Schichtdicke von 200 nm erreicht. Feinkörnige Schichten sind tendenziell dichter als grobkörnige Schichten.

Entscheidend für die Funktionsfähigkeit einer Gasseparationsmembran aus einem Metall/Keramik-Verbund ist nicht nur die Dichtheit des Metallfilms sondern darüber hinaus auch eine ausreichende Haftung des Metallfilms auf dem Keramiksubstrat. Aufgedampfte Silberfilme haften sehr schlecht auf der rauhen porösen Keramikoberfläche und lösen sich während der Leckratenmessung ab.

Ein denkbarer Ansatz, um dieses Problem zu lösen, ist der Übergang zu einem anderen Depositionsverfahren. Die Kathodenzerstäubung, im weiteren Verlauf auch als „Sputtern“ bezeichnet, gilt insbesondere bei kompliziert strukturierten Oberflächen (vgl. Kapitel 2.5.1) als vorteilhaft. Da die Metallatome in Folge zahlreicher Streuprozesse mit den Argonatomen (Prozeßgas) in Form einer diffusen Wolke abgeschieden werden, entstehen bei diesem Depositionsverfahren auch auf stark zerklüfteten Oberflächen homogene Metallschichten. Abschattungseffekte werden selbst bei sehr rauhen Proben minimiert. Außerdem ist bekannt, daß gesputterte Schichten oftmals eine bessere Substrathaftung als aufgedampfte Schichten zeigen. Die kondensierenden Atome haben eine sehr viel höhere kinetische Energie: $E_{\text{sputt}} = 2 - 30 \text{ eV}$, im Vergleich zu thermisch verdampften Atomen: $E_{\text{evap}} = 0,1 \text{ eV}$. Überdies sind gesputterte Schichten tendenziell feinkörniger als aufgedampfte Schichten, was hauptsächlich auf die durchschnittlich höheren Depositionsraten zurückzuführen ist.

5.1 Vorversuche zum Sputtern von Silber

Die nachfolgend beschriebenen Vorversuche zur Deposition von Silber wurden an einem kommerziellen Sputtergerät der Firma Balzers – Typ SCD 050 – durchgeführt. Der eigentliche Verwendungszweck dieses sehr einfach konzipierten Gerätes ist die Herstellung leitender Schichten auf Proben, welche für die Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop vorgesehen sind. Als Prozeßgas wurde Argon verwendet. Die genaue Dosierung konnte über ein Gaseinlaßventil geregelt werden. In der vorhandenen Ausführung ohne beheizbaren Probenstisch konnten die Proben weder getempert noch bei Temperaturen oberhalb 298 K beschichtet werden. Es war kein Ratenmonitor vorhanden; das Gerät mußte also vorher kalibriert werden. Einen Anhaltspunkt bezüglich der zu wählenden Parameter lieferten die in der Betriebsanweisung enthaltenen Diagramme für das Sputtern von Gold und Gold/Palladium. Als Target diente eine, mit einem Klemmring auf einem Gold/Palladium-Target befestigte, Silberfolie. Die Sputterzeit wurde über einen Timer eingestellt; nach Ablauf der gewählten Zeit belüftete die Anlage automatisch. Die maximal einstellbare Dauer betrug 900 Sekunden. Bei dem gewählten Glimmstrom (Sputterstrom) von 20 mA war es deshalb nötig, 200 nm dicke Silberschichten in zwei Arbeitsschritten und 300 nm dicke Silberschichten in drei Arbeitsschritten herzustellen. Dabei mußte in Kauf genommen werden, daß die Proben zwischen den einzelnen Sputterschritten kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt waren.

Zur Kalibrierung der Anlage wurden zunächst Silberschichten auf Siliziumproben (ca. 1 cm²) abgeschieden. Die Schichtdicken wurden anschließend optisch mit einem Profilometer (Laserfocus UBM) und gravimetrisch mit einer Präzisionswaage bestimmt. Die gravimetrische Schichtdickenbestimmung analog Kapitel 4.2.1 lieferte verhältnismäßig zuverlässige Werte, da Silizium eine atomar glatte Oberfläche besitzt, die verwendeten Wafer eine definierte Dicke haben und nicht hygroskopisch sind. Die Sputterzeit wurde zwischen 3 Minuten und 16 Minuten variiert, der Sputterstrom auf 20, 40 und 60 mA eingestellt. Die Kalibrierung der Anlage erfolgte zunächst bei niedrigem Argondruck ohne Nachregelung während des Sputtervorgangs. Anschließend wurde die Kalibrierung bei einem höherem Gasdruck ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar Argon) und manueller Nachregelung über das Gaseinlaßventil wiederholt. Aufgrund der höheren Dichte an Gasteilchen im Rezipienten und damit einer höheren Kollisions-

wahrscheinlichkeit der Silberatome mit diesen Gasteilchen fallen die Depositionsraten bei der zweiten Kalibrierung niedriger aus.

Abbildung 5-1 faßt die Ergebnisse der Kalibrierung zusammen (Werte in Tabelle 6 im Anhang). Die Schichtdicken wurden im Randbereich und in der Probenmitte gemessen. Die Zunahme der Schichtdicke vom Rand zur Probenmitte liegt unter 3 %.

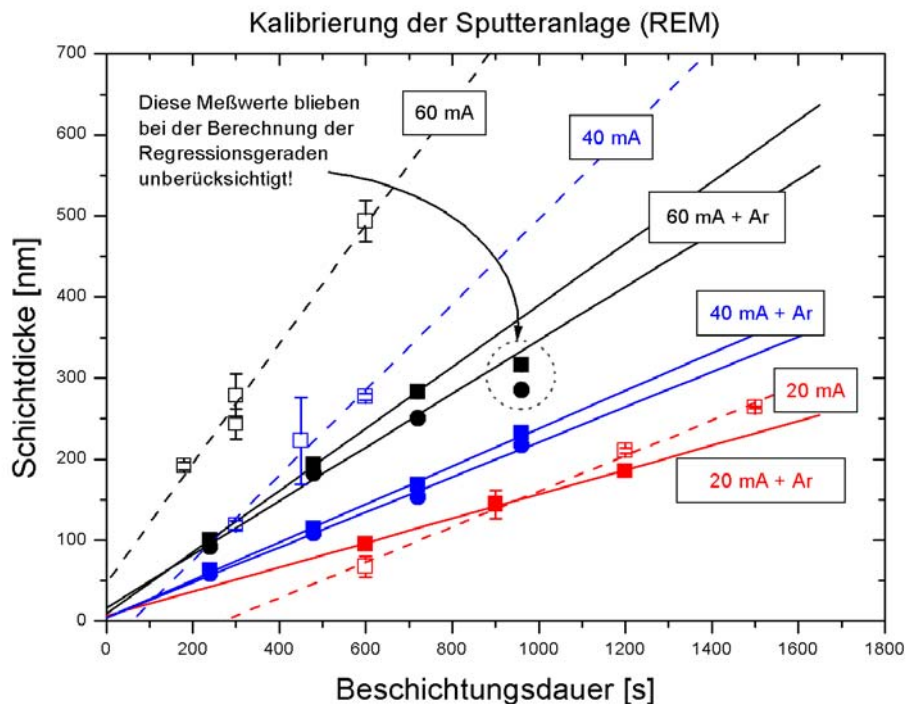


Abbildung 5-1: *Abhängigkeit der Schichtdicke von der Beschichtungsdauer: Offene Symbole = niedriger, unregelter Ar-Druck; geschlossene Symbole = $5 \cdot 10^{-2}$ mbar Ar geregelt, nicht sichtbare Fehlerbalken \leq Symbolgröße, Quadrate = profilometrisch gemessene Schichtdicke, Kreise = gravimetrisch bestimmte Schichtdicke.*

Offene Symbole in Abbildung 5-1 kennzeichnen die Proben, welche bei niedrigem Argondruck ($< 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) ohne Nachregelung des Druckes beschichtet wurden. Sowohl der statistische Fehler wie auch die Streuung der Werte um die Regressionsgerade sind hier verhältnismäßig hoch. Dieses Ergebnis wird so interpretiert, daß die Depositionsrate infolge des abnehmenden Ar-Druckes während des Sputtervorganges nicht konstant war. Die gefüllten Symbole repräsentieren die Proben, welche bei höherem Argondruck mit Silber beschichtet wurden. Der statistische Fehler der profilometrisch und gravimetrisch bestimmten Schichtdicken ist erheblich geringer. Die Fehlerbalken befinden sich im Größenbereich der verwendeten Symbole. Auch die

Streuung der Werte um die Regressionsgerade ist sehr gering, was auf eine reproduzierbare und konstante Sputterrate schließen läßt. Die gravimetrische Schichtdickenbestimmung liefert systematisch niedrigere Werte als die profilometrische Schichtdickenbestimmung. Die Genauigkeit wurde dennoch als ausreichend angesehen, da es sich bei den folgenden Experimenten in erster Linie um Vorversuche handelte. Es sollte mit diesen Experimenten geklärt werden, ob sich das Depositionsverfahren generell eignet, um Silberfilme auf poröse Keramiksubstrate abzuscheiden, und ob diese Silberfilme eine verbesserte Haftung gegenüber aufgedampften Silberfilmen zeigen.

Im Anschluß an die Kalibrierung wurden drei Keramiksubstrate mit Silber beschichtet. Der Sputterstrom betrug 20 mA, die Sputterrate lag bei 9,2 nm/min und der Arbeitsdruck wurde auf $5 \cdot 10^{-2}$ mbar Argon geregelt. Der Wärmeeintrag durch den bei Raumtemperatur ablaufenden Sputtervorgang konnte vernachlässigt werden. Probe und Target befanden sich während der Beschichtung in einem Arbeitsabstand von 50 mm zueinander.

Tabelle 5-1 sind Sputterzeiten und nominelle Schichtdicken (Schichtdicke nach Kalibrierung) zu entnehmen. Zum Vergleich mit den im vorangehenden Kapitel beschriebenen bedampften Proben werden auch hier Silberschichten von 100, 200 und 300 nm präpariert. Die Anzahl der Sputterschritte hängt mit der maximal einstellbaren Sputterzeit zusammen.

Probe	Sputterzeit [min, s]	nominelle Schichtdicke [nm]	Anzahl der Sputterschritte
1	10 min 50 s	100	1
2	21 min 40 s	200	2
3	32 min 30 s	300	3

Tabelle 5-1: *Vorversuche zur Sputterdeposition von Silber auf porösen Keramiksubstraten - Präparationsbedingungen.*

Die Charakterisierung der gesputterten Silberschichten im Hinblick auf ihre Schichteigenschaften erfolgte analog zu den bedampften Silberschichten zunächst optisch, dann elektronenmikroskopisch im REM. Abschließend wurde die Dichtigkeit der Proben mit dem Lecktester überprüft.

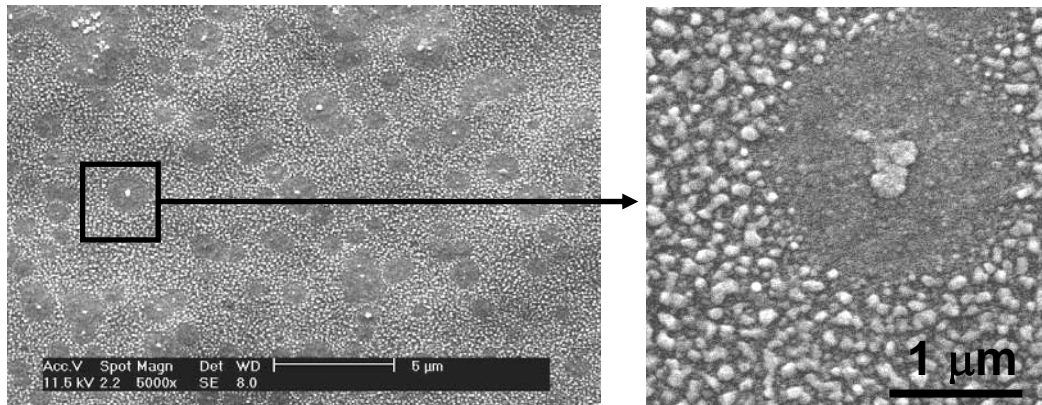


Abbildung 5-2: REM-Aufnahme der Probe 1, Übersicht (links) und vergrößertes Detail (rechts). Die bevorzugte Anlagerung von Silberteilchen (hell) an Verunreinigungen verursacht den Dekorationseffekt. Die dunklen, feinkörnigeren Bereiche sind ebenfalls mit Silber bedeckt, Vergrößerung 5000x.

Die optische (lichtmikroskopische) Inspektion der Proben ergibt zunächst keine morphologischen Unterschiede. Die Schichten wirken homogen, und es sind keine makroskopischen Defekte in Form von Rissen sichtbar. Im Auflichtmikroskop können bei entsprechend hoher Vergrößerung einzelne Partikel unterschieden werden (ohne Abbildung). Abbildung 5-2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche von Probe 1 und eine Ausschnittsvergrößerung. Es sind dunkle, annähernd kreisförmige Bereiche mit einem minimalen Durchmesser von ca. 1 μm und einem maximalen Durchmesser von 2 μm zu erkennen. Im Mittelpunkt dieser dunklen Partien gibt es ca. 300 nm bis 400 nm große, helle Zentralteilchen. Um die dunklen Bereiche herum befinden sich homogen verteilt hellere Partikel von ca. 150 nm Größe. Es handelt sich um einen sogenannten Dekorationseffekt, bei dem sich Silberatome bevorzugt an Verunreinigungen anlagern. Der optische Eindruck darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß trotzdem die gesamte Keramikoberfläche mit Silber bedeckt ist. Unbedeckte Keramikbereiche würden bei der gewählten Beschleunigungsspannung auf jeden Fall durch Aufladungseffekte markiert werden. Der beschriebene Effekt wurde ausschließlich bei Probe 1, und nicht bei den Proben 2 und 3 beobachtet. In allen weiterführenden Experimenten standen Anlagen zu Verfügung, welche ein Ausheizen der Proben erlaubten. Dadurch war es möglich, organische Verunreinigungen der Keramikoberfläche vor der Beschichtung weitestgehend zu entfernen.

Die Silberschichten der Proben 2 und 3 weisen eine homogene und sehr feinkörnige Struktur auf (vgl. Abbildung 5-3).

Ihre Oberfläche wirkt auch bei stärkerer Vergrößerung geschlossen. Wenige mit dem Rasterelektronenmikroskop auflösbare Inhomogenitäten in der Silberschicht markieren Defekte, welche bereits *vor* dem Beschichtungsprozeß an der Keramikoberfläche vorhanden waren. Diese Defekte sind weder beim Depositionsvorgang entstanden noch sind sie charakteristisch für die Mikrostruktur der Silberschichten.

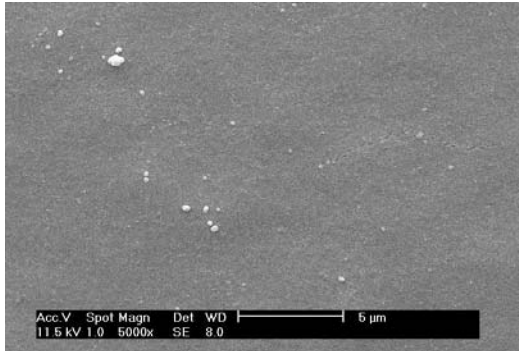


Abbildung 5-3: *REM-Aufnahme der Probe 3: Homogene, feinkörnige Silberschicht mit hell aufgeladenen Verunreinigungen und Staubpartikeln, ähnliche Dichtigkeit wie Probe 1 trotz dreifacher Schichtdicke, Vergrößerung 5000x.*

Im Anschluß an die morphologische Untersuchung wurde die Dichtigkeit der Silberschichten mit dem He-Lecktester überprüft. Dazu wurden an den Proben 1–3 zwei Meßreihen mit unterschiedlicher Meßroutine durchgeführt und pro Probe und Meßreihe jeweils neun Leckraten aufgenommen:

Meßroutine 1

Vorlaufzeit zur Stabilisierung des Gerätes		30 min
Einsetzen einer beschichteten Keramikprobe in die Meßzelle		-
Evakuierung der Meßzelle	Meßzyklus wird an jeder Probe dreimal wiederholt.	1 min
Aufnahme der reproduzierbar niedrigsten 1. Leckrate		30 s
Belüftung der Meßzelle		15 s
Probenwechsel	3 Meßzyklen á 3 Proben	-

Meßroutine 2

Vorlaufzeit zur Stabilisierung des Gerätes		60 min
Einsetzen einer beschichteten Keramikprobe in die Meßzelle		-
Evakuierung der Meßzelle	Meßzyklus wird an jeder Probe dreimal wiederholt.	1 min
Aufnahme der reproduzierbar niedrigsten 1. Leckrate		30 s
Belüftung der Meßzelle	3 Meßzyklen á 3 Proben	-
Probenwechsel		-

In Abbildung 5-4 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen der Einzelmessungen aufgetragen. Als Referenz diente ein per definitionem dichtes Metallplättchen. Die an dieser Probe meßbare Leckrate ($\approx 2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s) wird als Nachweisgrenze des Gerätes bzw. „Eigenleckrate“ der verwandten Meßzelle angesehen. Sie ergibt sich z. B. aus den nur bedingt gasdicht abschließenden Dichtungsringen auf Ober- und Unterseite des Metallplättchens (vgl. Abbildung 4-15).

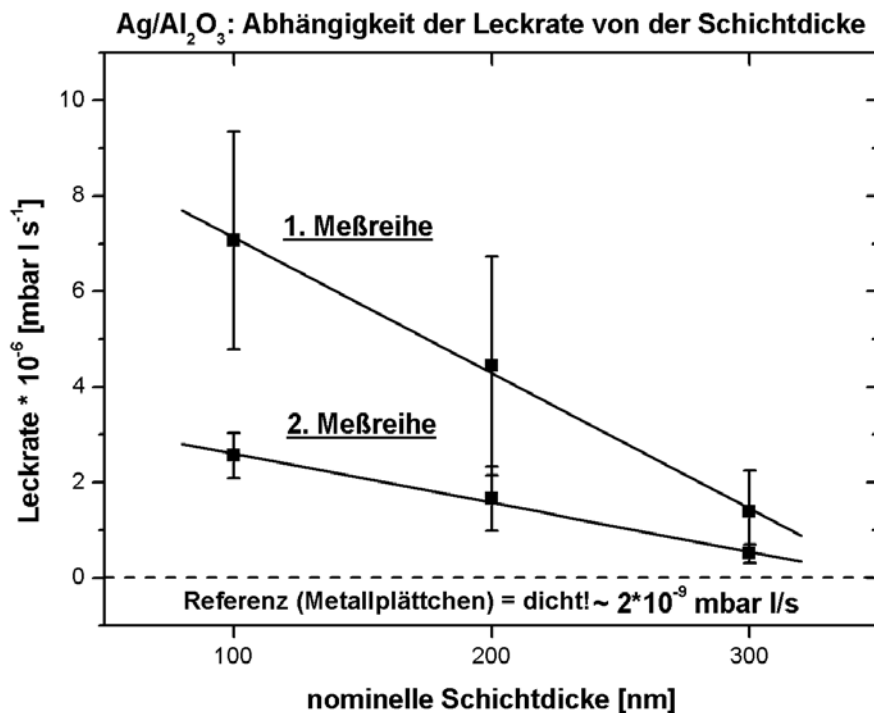


Abbildung 5-4: Abhängigkeit der Leckrate von der Silberschichtdicke: Die zweite Meßreihe wird als zuverlässiger angesehen. Die an einer dichten Referenz meßbare minimale Leckrate der Meßzelle stellt den Zielwert für die Silber/Keramikverbunde dar.

Abbildung 5-4 sind folgende Informationen zu entnehmen:

- A. Lineare Abnahme der Leckrate mit zunehmender Schichtdicke innerhalb der experimentellen Grenzen.
- B. Die Meßwerte der zweiten Meßreihe sind im Vergleich zu den Meßwerten der ersten Meßreihe systematisch zu niedrigeren Leckraten verschoben – Faktor 0,37.
- C. Lineare Abnahme der Differenz der Leckraten der ersten und der zweiten Meßreihe mit zunehmender Silberschichtdicke.

D. Trotz des homogenen, feinkörnigen und weitestgehend defektfreien Erscheinungsbildes erweisen sich die *besputterten* Keramiken als durchlässiger ($\approx 2,5 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ mbar l/s) als mit Silber vergleichbarer Dicke *bedampfte* Keramiken ($\approx 5 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s).

Der Vergleich der ersten und der zweiten Meßreihe zeigt, daß eine gewisse Vorlaufzeit zur Stabilisierung des Gerätes eingehalten werden muß, und daß die Meßzelle während eines Meßzyklus nicht belüftet werden darf. Die Werte der zweiten Meßreihe sind realistischer. Die Zahlenwerte zu den präsentierten Permeationsmessungen befinden sich in Tabelle 7 im Anhang.

Diskussion der linearen Abhängigkeit zwischen Leckrate und Silberschichtdicke

Aus Kapitel 4.2.2 ist bekannt, daß die Silberschichten zwar einen geschlossenen Eindruck machen, jedoch in Abhängigkeit von der Substrattemperatur zwischen den einzelnen Silberkörnern kleine Poren existieren (vgl. Abbildung 4-13). Eine vergleichbare Struktur wird für die Silberschichten der zuletzt beschriebenen Versuchsreihe angenommen. Anzahl und Durchmesser der Poren sind nicht bekannt. Es ist jedoch anzunehmen, daß die Poren der bei Raumtemperatur aufgesputterten Silberschichten kleiner sind als die in Abbildung 4-13 (< 250 nm) gezeigten Poren. Eine Berechnung der Strömungsleitwerte für diese Poren soll klären, ob die gemessenen Leckraten tatsächlich auf das Vorhandensein derartiger Poren zurückgeführt werden können. Falls hier ein Zusammenhang besteht, so müssen sich die Strömungsleitwerte bezüglich der Schichtdicke analog zu den Leckraten verhalten.

Eine Voraussetzung für diese Berechnung ist, daß sich die Probe und das darin befindliche Restgas im Bereich der sogenannten Molekularströmung befinden. Kennzeichnend für diesen Bereich ist eine Knudsenzahl $K_n < 1$. Die Knudsenzahl berechnet sich wie folgt: $K_n = D/\lambda$, mit dem Durchmesser D [cm] des durchströmten Systems (Poren z. B.) und der mittleren freien Weglänge λ [cm] des verwandten Gases. Anders formuliert muß die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle groß gegenüber dem Querschnitt des durchströmten Systems sein. Der Betriebsanleitung des He-Lecksuchers ist zu entnehmen, daß der Druck unterhalb der Probe während der Leckratenbestimmung bis in den Hochvakuumbereich abgesenkt wird. Nach [Henzler

und Göpel (1994)] beginnt der Hochvakuumbereich bei $p \leq 10^{-7}$ mbar. Für dieses Druckregime gibt [Ohring (1992)] eine mittlere freie Weglänge λ von 10^5 cm für Luft bei Raumtemperatur an. Bei einer Systemdimension $\leq 10^5$ cm ist damit die Bedingung für Molekularströmung erfüllt. Die folgenden Berechnungen beziehen sich auf einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 200 nm.

Nach [Smith (1995)] wird der gesamte Strömungsleitwert L [l/s] aus dem Öffnungsleitwert $L_{\text{ö}}$ [l/s] und dem Strömungsleitwert L_L [l/s] wie folgt berechnet:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{L_{\text{ö}}} + \frac{1}{L_L} \quad \text{mit} \quad L_{\text{ö}} = \frac{\bar{c}}{4} \cdot A \quad \text{und} \quad L_L = \frac{4 \cdot \bar{c}}{3} \cdot \frac{A^2}{l \cdot u}$$

\bar{c} Mittlere Teilchengeschwindigkeit [m/s],

l Länge der durchströmten Leitung, entspricht der Silberschichtdicke [m],

A Querschnitt der Leitung, entspricht dem hypothetischen Porendurchmesser [m²],

u Umfang der Vakuumleitung, entspricht dem hypothetischen Porenumfang [m].

Die mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{c} [m/s] berechnet sich nach: $\bar{c} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}}$

R Allgemeine Gaskonstante 8314,51 [J/K·kmol],

T Absolute Temperatur [K],

M Molare Masse des Gases [kg/kmol].

Für Luft ergibt sich eine mittlere Teilchengeschwindigkeit \bar{c} von 463 m/s. Vereinfacht gilt dann für den Öffnungsleitwert $L_{\text{ö}}$ und den Strömungsleitwert L_L :

$$L_{\text{ö},\text{Luft},RT} = 36,3 \cdot r^2 \text{ [l/s]} \quad \text{und} \quad L_{L,\text{Luft},RT} = 96,8 \cdot \frac{r^3}{l} \text{ [l/s]}$$

Ergebnisse für Porendurchmesser 200 nm und Schichtdicken 100 nm, 200 nm, 300 nm:

$$\begin{array}{lll} L_{\text{ö}} = 3,63 \cdot 10^{-9} \text{ l/s} & L_{100} = 9,68 \cdot 10^{-9} \text{ l/s} & L = 2,64 \cdot 10^{-9} \text{ l/s} \\ & L_{200} = 4,84 \cdot 10^{-9} \text{ l/s} & L = 2,07 \cdot 10^{-9} \text{ l/s} \\ & L_{300} = 3,23 \cdot 10^{-9} \text{ l/s} & L = 1,71 \cdot 10^{-9} \text{ l/s.} \end{array}$$

Leckraten können nach [Pfeiffer Vakuum GmbH: Informationsblatt zu Turbopumpen] in Gasmengen pro Zeiteinheit umgerechnet werden. So gilt für die Leckrate 1 mbar l/s der Faktor $4,41 \cdot 10^{-5}$ für die Umrechnung in die Gasmenge mol/s. Nach dem idealen Gasgesetz $pV = nRT$ nimmt 1 Mol eines Gases wiederum ein bestimmtes Volumen ein. Das Standardmolvolumen bei 298,15 K, 101325 Pa beträgt 24,465 l.

Umrechnung der gemessenen Leckraten in Volumina zum Vergleich mit den berechneten Strömungsleitwerten:

100 nm Silberschichtdicke: $2,56 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s \rightarrow $2,76 \cdot 10^{-9}$ l/s
 200 nm Silberschichtdicke: $1,65 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s \rightarrow $1,78 \cdot 10^{-9}$ l/s
 300 nm Silberschichtdicke: $0,50 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s \rightarrow $0,54 \cdot 10^{-9}$ l/s.

In Abbildung 5-5 sind die berechneten Strömungsleitwerte und die umgerechneten Leckraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen.

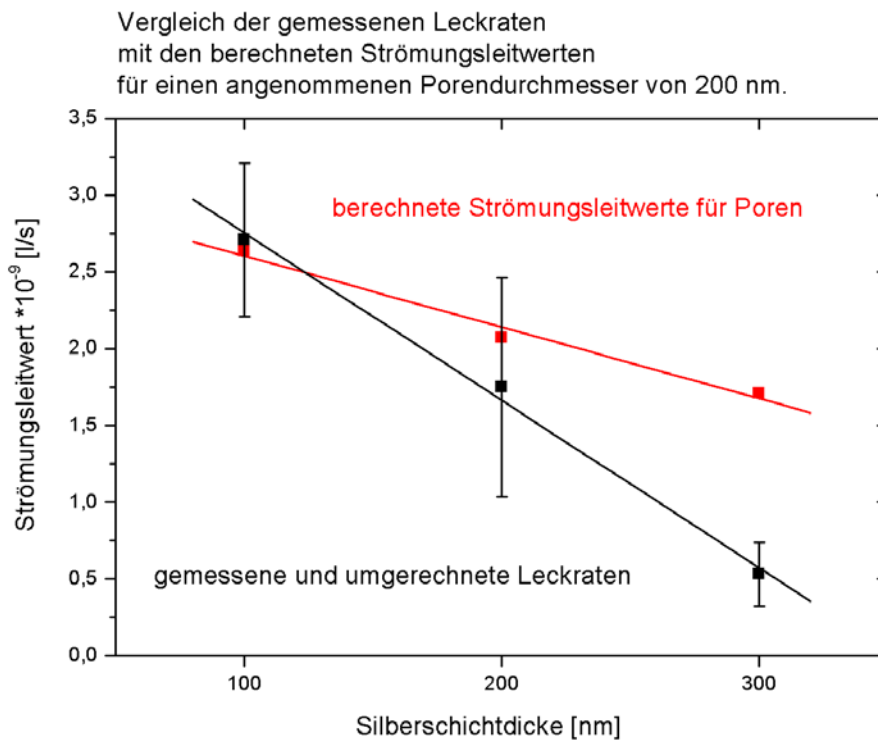


Abbildung 5-5: Vergleich der berechneten Strömungsleitwerte mit den gemessenen Leckraten.

Die berechneten Strömungsleitwerte stimmen trotz der vereinfachenden Annahmen sehr gut mit den umgerechneten Leckraten überein und erklären damit den linearen Zusammenhang zwischen den Schichtdicken und den Leckraten. Mit zunehmender Schichtdicke liefert die Abschätzung der Leckrate anhand von Strömungsleitwerten im Vergleich zu den gemessenen Leckraten zu hohe Werte. Bei den beschriebenen Berechnungen wurde nicht berücksichtigt, daß die Filmmorphologie bzw. die Porengeometrie ebenfalls schichtdickenabhängig sein können. Mit zunehmender Schichtdicke werden Poren teilweise verschlossen bzw. kann sich der „Nettoweg“ eines Gases durch die Silberschicht durch Verzweigung oder Verwindung der Poren verlängern.

Eine Verdreifachung der Schichtdicke führt zu einer Abnahme der Leckrate um $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s. Aus diesem Grund kann die bloße Erhöhung der Schichtdicke keine geeignete Methode sein, um eine ausreichend niedrige Leckrate zu erreichen. Statt dessen muß die Mikrostruktur der Silberfilme so verändert werden, daß ihre Dichtheit nicht durch vorhandene Poren beeinträchtigt bzw. bestimmt wird.

Positiv fiel die vergleichsweise hohe mechanische Belastbarkeit des Metall-Keramik-Verbundes auf. Die Silberfilme wurden unabhängig von ihrer Schichtdicke während des Permeationstests nicht beschädigt oder abgelöst (vgl. Abbildung 5-6).



Abbildung 5-6: Aufnahme einer mit Silber besputterten Keramikprobe nachdem ein Lecktest an ihr durchgeführt wurde. Es sind keine Beschädigungen erkennbar. Vergrößerung 2,5x.

Zusammenfassung

Trotz der sehr einfachen Versuchsbedingungen haben die Vorversuche gezeigt, daß sich die Sputtertechnik zur Beschichtung der Keramiksubstrate mit Silberfilmen eignet. Die Ergebnisse in bezug auf eine Haftungsverbesserung sind vielversprechend. Die Leckraten der *gesputterten Schichten* sind jedoch im Vergleich zu den *aufgedampften*

Schichten verhältnismäßig hoch. Zwischen der Silberschichtdicke und der Leckrate wurde im untersuchten Schichtdickenbereich von 100–300 nm ein linearer Zusammenhang festgestellt. Anhand von Strömungsleitwertberechnungen und unter der Annahme einer bestimmten Porengeometrie konnte dieser Zusammenhang erklärt werden.

Fazit

Es ist notwendig, die Vorversuche in einer besser ausgestatteten Anlage fortzusetzen. Um die Desorption von flüchtigen Adsorbaten zu gewährleisten und den Einbau von Fremdatomen durch zu hohe Restgasanteile zu minimieren, müssen ein heizbarer Probenhalter und ein bis 10^{-7} mbar evakuierbarer Rezipient zur Verfügung stehen. Ein Ratenmonitor wäre von Vorteil, obwohl die Kalibrierung einer Sputteranlage durch die sehr konstanten Depositionsraten verhältnismäßig unkompliziert ist. Neben der Schichtdicke müssen insbesondere die Substrattemperatur und die Depositionsrate variiert werden, und deren Auswirkungen auf die Mikrostruktur und die Dichte der Filme untersucht werden. Eine derartige Anlage ist zum Zeitpunkt der geplanten Experimente an der Technischen Fakultät in Kiel nicht vorhanden.

5.2 Weiterführende Versuche - Beschichtung von porösen Al_2O_3 -Substraten (HITK)

5.2.1 Experimente am Institut für Materialphysik, Universität Göttingen

Im vorangehenden Kapitel wurden Vorversuche zur Sputterdeposition von Silber auf porösen Keramiksubstraten beschrieben. Um systematische Experimente an die Vorversuche anzuschließen, wurde eine Anlage benötigt, welche ein Ausheizen der Proben erlaubt bzw. die Deposition bei höheren Substrattemperaturen ermöglicht. Eine derartige Beschichtungsanlage stand am Institut für Materialphysik in Göttingen zur Verfügung. Anlagenkalibrierung sowie Probenbeschichtung wurden von J. Hoffmann durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden Präparation und Charakterisierung von Silberfilmen unterschiedlicher Dicke bei erhöhter Substrattemperatur beschrieben und die wesentlichen Ergebnisse in bezug auf Filmmorphologie und Dichte zusammengefaßt.

Sechs Keramiksubstrate wurden auf einem rechteckigen Probenträger (10 cm x 6 cm) in zwei Reihen zu je drei Proben angeordnet und mit einer Blende fixiert. Der Arbeitsabstand des Silbertargets (2,3") vom Probenträger betrug 23 cm. Sputterquelle und Probenträger waren in dieser Anlage horizontal angeordnet. Quellenachse und Probenträgerachse schlossen einen Winkel von 20° ein. Seitlich am Probenträger war eine Blende angebracht. In der halb geschlossenen Stellung deckte diese Blende nur die drei Proben der rechten Reihe ab. Zur Kalibrierung der Anlage wurden Si-Proben mit Silber besputtert und profilometrisch vermessen. Aus der Anordnung von Probenträger und Sputterquelle resultiert ein Schichtdickengradient über die Länge des Probenträgers. Dieser Gradient ermöglichte die Präparation unterschiedlich dicker Silberfilme in nur einem Arbeitsschritt. In Abbildung 5-7 sind Probenträger und Probenposition, prozentuale Schichtdicke bezogen auf Position 1 und nominelle Schichtdicke schematisch dargestellt.

Bei einer nominellen Silberschichtdicke von 700 nm auf Position 1 wurden simultan ca. 580 nm Silber auf Position 2 und 450 nm Silber auf Position 3 abgeschieden. Die Silberschichtdicken der Proben auf den Positionen 4–6 verhielten sich analog. Bei einer nominellen Silberschichtdicke von ca. 690 nm auf Position 4 wurden simultan ca. 560 nm Silber auf Position 5 und 450 nm Silber auf Position 6 abgeschieden.

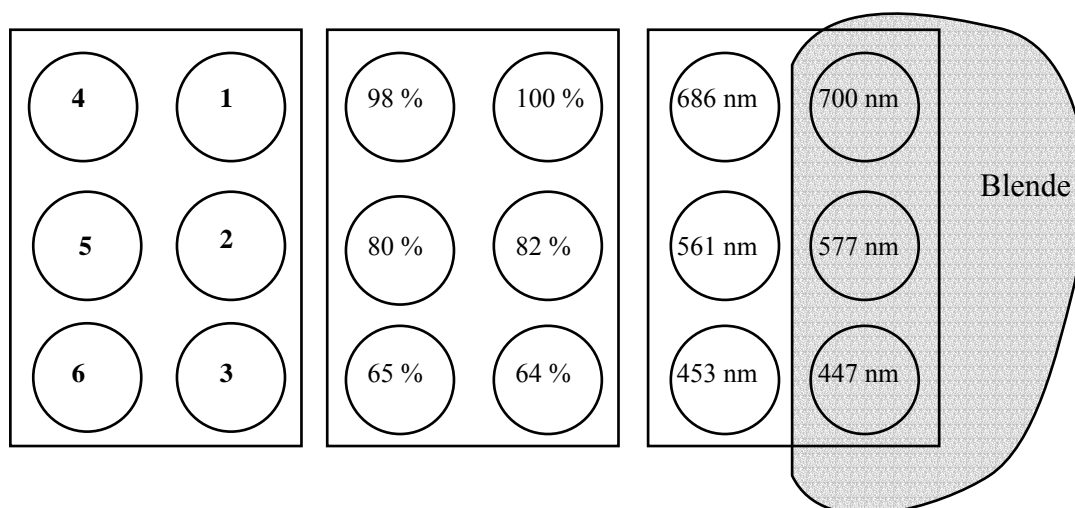


Abbildung 5-7: Schematische Darstellung des Probenträgers: Probenpositionen mit Probennummern (links), Probenpositionen mit kalibrierten Schichtdicken in Prozent (mitte), Probenpositionen mit nominellen Silberschichtdicken nach dem Sputtervorgang (rechts). Rechts ist außerdem die Blende abgebildet.

Vor der Beschichtung wurden die Proben etwa 1 h bei 673 K und 10^{-7} mbar ausgeheizt. Die Sputterzeit betrug für die Proben 1 – 3 und die Proben 4 – 6 jeweils 10 min. Die Sputterrate bezogen auf Position 1 betrug 70 nm/min; für die anderen Positionen war sie entsprechend niedriger. Als Prozeßgas diente Argon mit einem Fluß von 20,0 cm³/s verwendet. Zwei Substrattemperaturen wurden vorgegeben (vgl. Tabelle 5-2): Während der Beschichtung der Proben 1 – 3 betrug die Temperatur des Probenträgers 673 K, während der anschließenden Beschichtung der Proben 4 – 6 betrug sie 473 K. Da sich alle sechs Proben während des gesamten Vorganges auf dem Träger befanden, mußte eine nachträgliche Temperung der Proben 1 – 3 bei 473 K während des zweiten Sputterschrittes in Kauf genommen werden.

Probe	kalib. Schichtdicke [%]	nomielle Schichtdicke [nm]	Substrattemperatur [K]
1	100	700	673
2	82	577	673
3	64	447	673
4	98	686	473
5	80	561	473
6	65	453	473

Tabelle 5-2: *Präparationsbedingungen der Proben 1-6, die Schichtdicke variiert nur aufgrund der unterschiedlichen resultierenden Sputterraten auf den einzelnen Positionen des Probenträgers.*

Nach einer ersten optischen Inspektion wurden die Proben röntgenographisch und elektronenmikroskopisch untersucht. Abschließend erfolgte die Überprüfung der Dichtheit im Lecktester.

Die Proben 1 - 3 besitzen mattweiße Oberflächen im Gegensatz zu den Proben 4 - 5, deren stark reflektierende Oberflächen den typischen metallischen Glanz von Silber zeigen (Abbildung 5-8). Der Gesamteindruck ist homogen; einige Defekte im Randbereich lassen sich auf Beschädigungen während des Probenausbaus zurückführen.

Am jeweils linken Rand der in Abbildung 5-8 gezeigten Proben ist ein schmaler Streifen der Substratoberflächen nicht mit Silber bedeckt. Dort waren die Proben mit einer Blende am Probenträger fixiert.

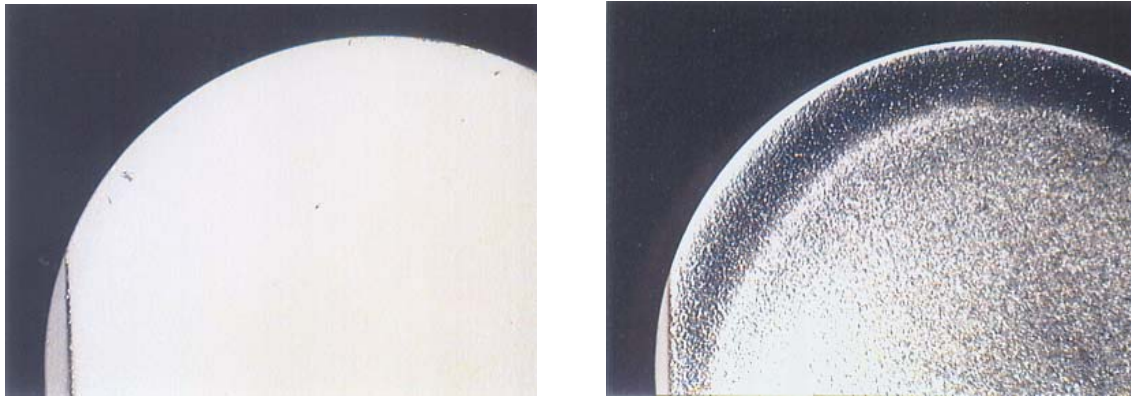


Abbildung 5-8: Links - Aufnahme von Probe 3, Keramiksubstrat + ca. 450 nm Silber, Substrattemperatur 673 K, mattweiße Oberfläche, wenige Defekte im Randbereich, am linken Probenrand kommt die unbeschichtete Keramik zum Vorschein.

Rechts - Aufnahme von Probe 6, Keramiksubstrat + ca. 450 nm Silber, Substrattemperatur 473 K, intensiver Metallglanz, am linken Probenrand kommt die unbeschichtete Keramik zum Vorschein, Vergr. beider Aufnahmen 4,5x.

Elektronenmikroskopische Charakterisierung der Silberfilme

Analog zu den vorangegangenen Kapiteln wurden auch diese Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Abbildungen 5-9 und 5-10 zeigen Aufnahmen der Silberoberflächen der Proben 1, 3 und 6. Die Silberschichten der Proben 1 und 6 wurden bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden und sind außerdem unterschiedlich dick. Ein Vergleich ist trotzdem möglich. Bereits in Kapitel 4.2.2 wurde an aufgedampften Proben der Einfluß von Temperatur und Schichtdicke auf die Ausbildung der Silberpartikel untersucht. Es war festgestellt worden, daß die Schichtdicke keinen bzw. nur einen schwachen Einfluß auf die Partikelgröße hat. Höhere Substrattemperaturen bewirken hingegen eine deutliche Zunahme der Partikelgröße bei *aufgedampften* Silberfilmen. Analog zur Abbildung 4-12 nimmt auch die Partikelgröße bei *gesputterten* Silberfilmen mit steigender Substrattemperatur zu. Vergleichbar mit den Ergebnissen in Kapitel 4.2.2 wird die Partikelgröße bei Erhöhung der Temperatur von 473 K auf 673 K mehr als verdoppelt.

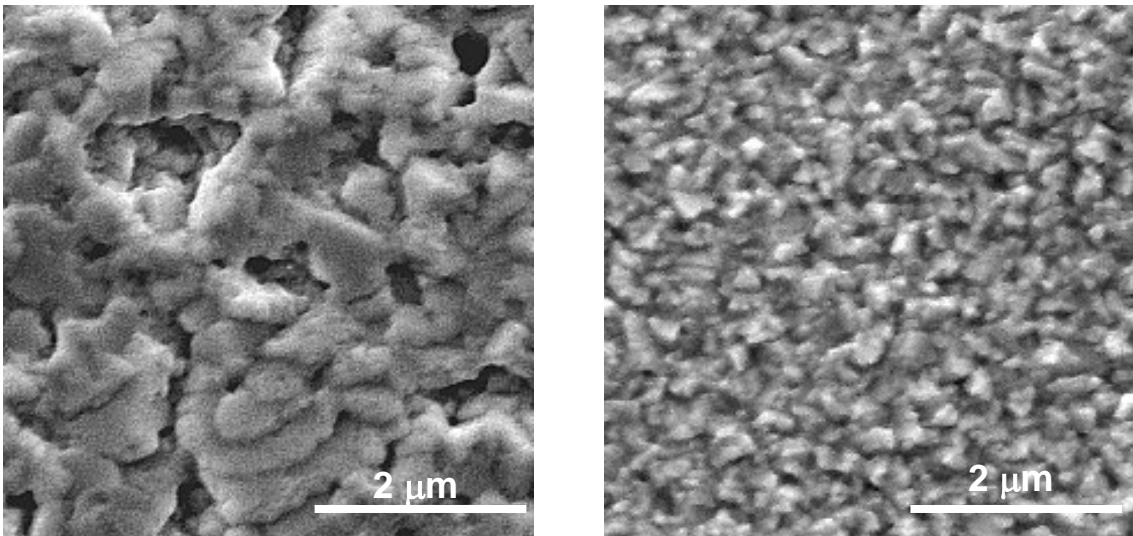


Abbildung 5-9: Links - REM-Aufnahme von Probe 1, Silberschicht ca. 700 nm dick, Substrattemperatur 673 K, große Silberpartikel zu Aggregaten zusammengewachsen. Rechts - REM-Aufnahme von Probe 6, Silberschicht ca. 450 nm dick, Substrattemperatur 473 K, kleine Silberpartikel.

Die genaue Ausdehnung der Silberpartikel ist schwer zu bestimmen, da es sich um komplizierte Aggregate handelt, welche in Schichten übereinander angeordnet sind (Abbildung 5-9).

An dieser Stelle soll noch einmal auf die Defektproblematik hingewiesen werden. In Abbildung 5-10 wird deutlich, auf welche Weise eine Verunreinigung die Bildung eines bis zu 10 μm großen Defektes in der Silberschicht verursachen kann. Ein Fremdkörper an der Oberfläche des Keramiksubstrates konnte weder durch Temperung noch durch Druckluft entfernt werden und wurde demzufolge ebenfalls mit einer Silberschicht überzogen. Nach der Filmpräparation kann sich ein solches Teilchen wieder ablösen und hinterläßt einen unbeschichteten Bereich auf der Keramikoberfläche.

Die oben beschriebenen Proben bzw. Silberschichten zeigen eine deutlich verminderte Gasdurchlässigkeit im Lecktester. In den Leckratenbereich der „dichten“ Referenzprobe ($2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s) gelangt man jedoch nicht, solange die Bildung derartiger Defekte nicht vermieden wird.

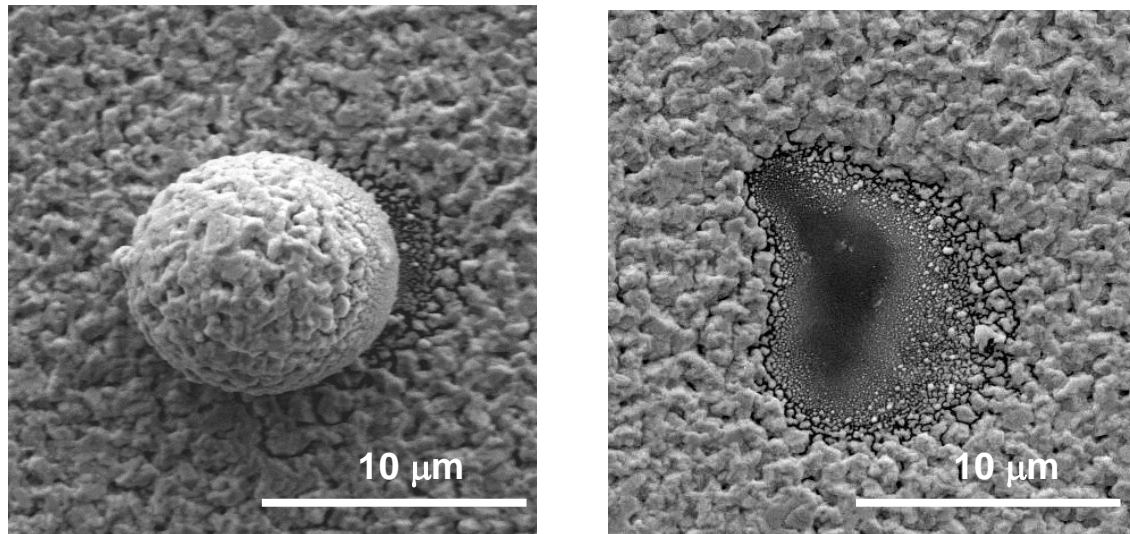


Abbildung 5-10: Links - REM-Aufnahme von Probe 3: Abgebildet ist ein ca. 10 μm großes Staubkorn. Es befand sich während des Sputtervorganges auf der Keramikoberfläche und wurde teilweise mit Silber beschichtet. Am rechten Rand des Staubkornes ist ein Schatten erkennbar. Hier wurde kein Silber abgeschieden. Rechts - REM-Aufnahme von Probe 1: Ein ähnliches Staubkorn hat sich nach dem Sputtervorgang von der Oberfläche gelöst. Ein ca. 10 μm großer Defekt ist das Resultat.

Röntgenographische Charakterisierung der Silberfilme

Die Diffraktogramme wurden mit einem Gerät der Firma Seifert, Modellbezeichnung XRD 3003, aufgenommen. Folgende Einstellungen wurden für die in diesem Kapitel beschriebenen Proben, sowie für alle folgenden diffraktometrischen Untersuchungen in weiterführenden Versuchen beibehalten:

Bragg-Brentano-Geometrie

Anodenmaterial: Kupfer, Wellenlänge: Cu-K $_{\alpha}$ (1,5418 Å)

Beschleunigungsspannung: 40 kV

Heizstrom: 40 mA

Stepscan Mode

Schrittweite: 0,01 °, 4 sec/Schritt

Winkelbereich: 2 Theta 20-80 °

Sekundärmonochromator

Folgende Datensätze wurden zur Indizierung benutzt:

PDF-No: 43-1484 Synthetischer Korund (1991),

PDF-No: 04-0783 Silber (1953).

Für die Abschwächung von Cu-K α -Strahlung in Silber gilt (vgl. Kapitel 3.3.1):

$I_x / I_0 = 0,1$ nach $x = 10 \mu\text{m}$,

und für die Abschwächung von Cu-K α -Strahlung in Al $_2$ O $_3$:

$I_x / I_0 = 0,1$ nach $x = 43 \mu\text{m}$.

Demnach werden also nicht nur die Silberschichten diffraktometrisch erfaßt, sondern auch die darunterliegenden Keramiksubstrate bzw. die α -Al $_2$ O $_3$ -Schichten. Die nanokristallinen γ -Al $_2$ O $_3$ -Deckschichten sind nur 2-3 μm dick und liefern auch bei streifendem Einfall nur sehr schwache, breite Reflexe, welche weder indiziert noch ausgewertet werden können. Die folgenden Abbildungen beziehen sich ausschließlich auf den {111}-Reflex von Silber. Es wurden die *Filmorientierung* und die *Domänengröße* (Diffraktionsdomäne) untersucht.

1. Filmorientierung

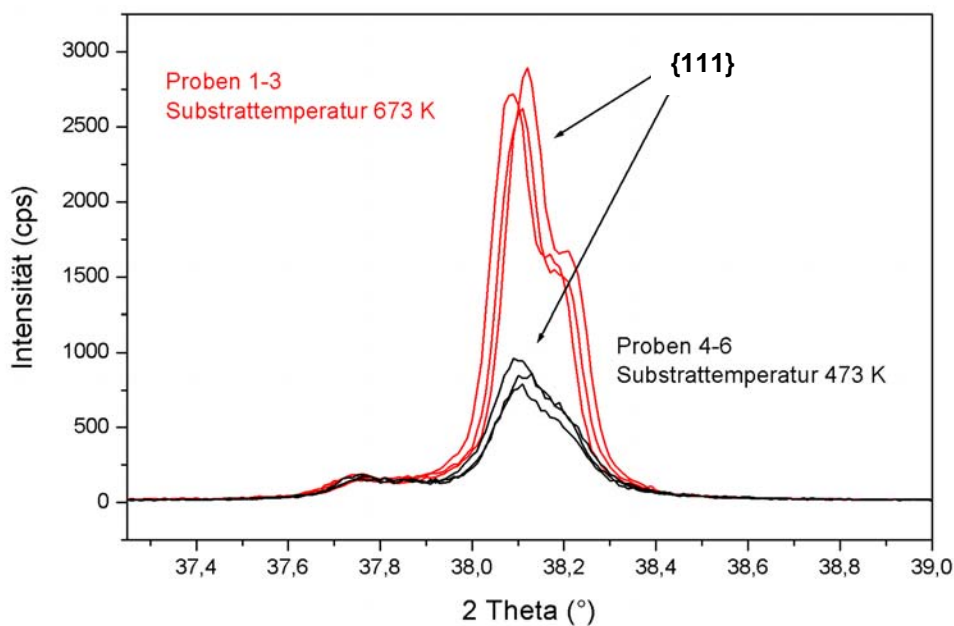


Abbildung 5-11: Intensität des {111}-Reflexes von Silber in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

In Abbildung 5-11 ist die Intensität des {111}-Reflexes von Silber in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt. Die Silberschichten der Proben 1 - 3 wurden bei 673 K präpariert, die Silberschichten der Proben 4 - 6 dagegen bei 473 K. Die Intensität des {111}-Reflexes der Proben 1 - 3 ist im Vergleich zu den Proben 4 - 6 ca. dreiermal höher. Höhere Temperaturen begünstigen demnach die Ausbildung der energetisch bevorzugten {111}-Orientierung der Silberfilme.

2. Teilchengrößenberechnung nach Scherrer [Cullity(1978)]

Die Halbwertsbreite bzw. die Linienverbreiterung in einem Röntgendiffraktogramm kann dazu benutzt werden, unter Verwendung der Scherrer-Formel die Teilchengröße bzw. den Durchmesser der Domänen senkrecht zur untersuchten Oberfläche bzw. zu den beugenden Netzebenen zu bestimmen. Die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität (Halbwertsbreite oder full-width-at-half-maximum = FWHM) ist nach P. Scherrer gegeben durch:

$$FWHM = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{D \cdot \cos \theta} \quad \text{Scherrer-Formel}$$

- K Konstante (Formfaktor) - je nach Kristallgestalt 0,89 - 1,39, näherungsweise wird diese Konstante vielfach mit $K = 1$ festgesetzt,
- D Mittlere Primärteilchengröße senkrecht zur reflektierenden Netzebene,
- θ Beugungswinkel,
- λ Verwendete Röntgenwellenlänge,
- 57,3 Umrechnungsfaktor bei Messung von FWHM in Winkelgraden.

$$FWHM^2 = FWHM_p^2 - FWHM_R^2$$

Die Linienverbreiterung ergibt sich aus der Differenz der Quadrate der Linienbreiten von Referenz R und Probe P . Als Referenz wurde ein Siliziumpulverstandard (SRM 640b) verwendet.

Höhere Substrattemperaturen führen zur Ausbildung von schärferen Reflexen. Die aus der Linienverbreiterung berechnete Domänengröße ist in Abbildung 5-12 in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Substrattemperatur aufgetragen. Zwei

Hauptaussagen lassen sich diesem Diagramm entnehmen. Sowohl höhere Temperaturen als auch höhere Schichtdicken führen zu einer Domänenvergrößerung.

- Eine Steigerung der Substrattemperatur von 473 K auf 673 K bewirkt eine Zunahme der durchschnittlichen Domänengröße um etwa 30% (≈ 20 nm).
- Eine Steigerung der Silberschichtdicke von 450 nm auf 650 nm bewirkt hingegen eine Zunahme der durchschnittlichen Domänengröße um lediglich 3% ($\approx 2,5$ nm).

Die Proben 2 und 5 weichen beide um vergleichbare Beträge von den erwarteten Domänengrößen zu niedrigeren Domänengrößen ab (verdeutlicht durch Sichtlinien und Pfeile in Abbildung 5-13). Dafür verantwortlich ist höchstwahrscheinlich ein Temperaturgradient auf dem verhältnismäßig großen Probenträger. Die Proben 2 und 5 befanden sich beide im mittleren Bereich des Probenträgers (vgl. Abbildung 5-7).

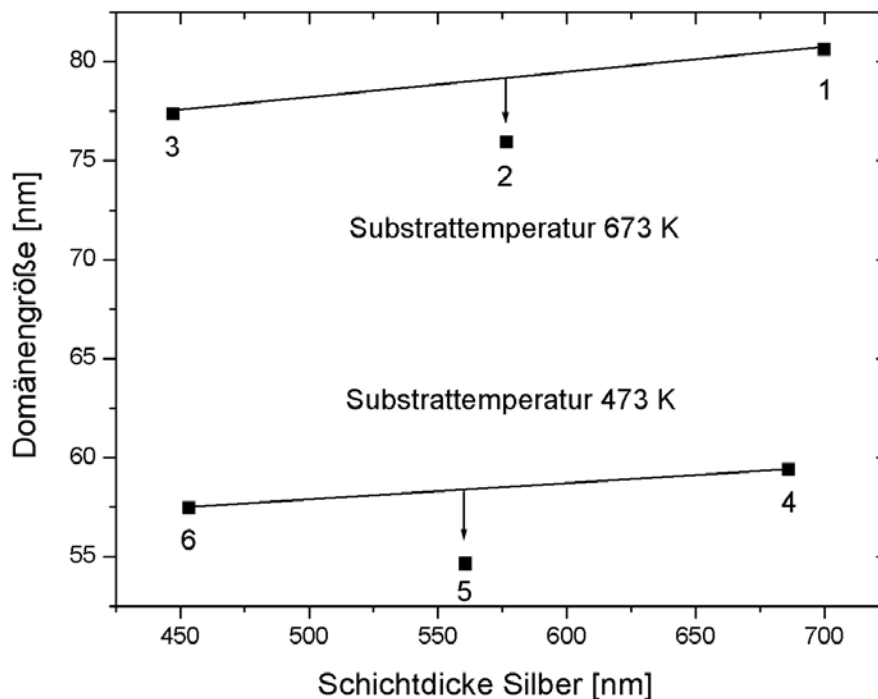


Abbildung 5-12: Zunahme Primärteilchengröße mit steigender Substrattemperatur und Silberschichtdicke.

Setzt man innerhalb der experimentellen Grenzen einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Substrattemperatur voraus, so ergibt sich eine Abweichung von der Soll-Temperatur von 20-30 K.

Überprüfung der Dichtheit der Proben mit dem He-Lecktester:

Eine Erhöhung der Schichtdicke verbessert die Dichtheit der Proben 1 - 3 (673 K) und der Proben 4 - 6 (473 K) im Rahmen der experimentellen Grenzen nur gering:

Proben 1 - 3	Schichtdicke	450 nm	→	700 nm,
	Leckrate	$3 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s	→	$8 \cdot 10^{-7}$ mbar l/s,
Proben 4 - 6	Schichtdicke	450 nm	→	700 nm,
	Leckrate	$5 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s	→	$3 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s.

Ein Vergleich der durchschnittlichen Leckraten der Proben 1 - 3 und 4 - 6 ergibt dagegen, daß bei niedrigeren Substrattemperaturen erheblich dichtere Filme abgeschieden werden. Dieses Ergebnis entspricht der in Kapitel 4.2.2 bereits beschriebenen Beobachtung an *aufgedampften* Silberfilmen. Niedrigere Substrattemperaturen führen zur Ausbildung feinkörnigerer Filme, welche eher geeignet sind, die mikro- bis mesoporöse Deckschicht der Keramiksubstrate abzudichten und somit als Sauerstoffmembran zu dienen.

Darüberhinaus haften die bei höheren Substrattemperaturen präparierten Silberschichten schlechter an den Keramikoberflächen. Abbildung 5-13 zeigt die Oberfläche von Probe 6 nach der Leckratenbestimmung. Die Silberschicht hat sich dort, wo der Dichtungsring während der Messung auflag, flächig abgelöst.

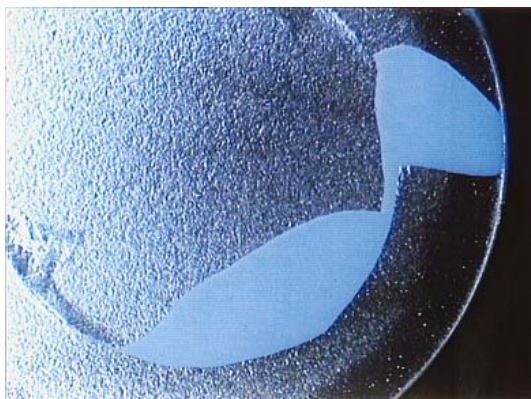


Abbildung 5-13: Aufnahme von Probe 6, Keramiksubstrat mit ca. 450 nm Silber. Die Substrattemperatur betrug 473 K. Beim Ausbau der Probe aus der Meßzelle wurde die Silberschicht durch den an ihr leicht haftenden Dichtungsring erheblich geschädigt bzw. großflächig abgelöst, Vergrößerung 4,5x.

Zusammenfassung

Die Sputterexperimente des aktuellen Kapitels sowie die in Kapitel 5.1 beschriebenen Vorversuche lieferten folgende Ergebnisse.

Eine Erhöhung der Substrattemperatur von 473 K auf 673 K begünstigt die Ausbildung der energetisch bevorzugten (111)-Orientierung der Silberfilme. Außerdem werden eine Steigerung der Domänengröße um ca. 30 % und eine Steigerung der lateralen (REM) Partikelgröße um > 100 % bewirkt.

Substrattemperaturen von 298 K und 673 K führen zu Silberfilmen mit verhältnismäßig hohen Leckraten um 10^{-6} - 10^{-7} mbar l/s. Die niedrigsten Leckraten um 10^{-8} mbar l/s finden sich bei einer mittleren Substrattemperatur von 473 K.

Die Haftfestigkeit der Silberfilme an den Keramikoberflächen ist bei Substrattemperaturen von 298 K und 473 K höher als bei 673 K.

Eine weitere Steigerung der Schichtdicke ist nicht geeignet, die Dichtheit der Silberfilme entscheidend zu verbessern. Die nach wie vor zu hohe Leckrate ist auf das Vorhandensein weniger, teils sehr großer Defekte (μm -Bereich) zurückzuführen. Derartige Defekte können auch durch dickere Silberschichten nicht verschlossen werden.

Fazit

Die *Schichtdicke* der Silberfilme wird nicht weiter variiert, sondern auf 500 nm festgelegt. Die Abhängigkeit der Mikrostruktur bzw. Filmdichtheit von der *Sputtertemperatur* wird an einer umgerüsteten Vakuumanlage am Kieler Lehrstuhl weiter untersucht. Außerdem muß der Einfluß unterschiedlicher *Depositionsraten* auf die Haftfestigkeit und die Durchlässigkeit der Silberfilme geklärt werden.

5.2.2 Experimente an der Technischen Fakultät, Universität Kiel

In Vorversuchen und weiterführenden Experimenten konnte gezeigt werden, daß die Sputterdeposition ein geeignetes Verfahren darstellt, Silberschichten auf poröse Keramiksubstrate abzuschneiden. Der Einfluß von Substrattemperatur und Schichtdicke wurde untersucht. Es stellte sich heraus, daß niedrigere Substrattemperaturen um 473 K die Ausbildung dichter, gut haftender Silberfilme begünstigen. Zur Fortführung dieser

Experimente mußte am Lehrstuhl für Materialverbunde in Kiel eine Vakuumanlage mit Sputterquelle/Kühlung, Ratenmonitor und heizbarem Probenträger ausgestattet werden. Als Prozeßgas diente Argon. Der Druck wurde über ein Gaseinlaßventil geregelt und betrug während der Beschichtung der Substrate $5 \cdot 10^{-3}$ mbar. Probe und Quelle waren vertikal angeordnet und lagen auf einer Achse (vgl. Abbildung 4-1). Die Entfernung Quelle-Probe betrug ca. 25 cm. Bei allen nachfolgend beschriebenen Experimenten wurden nominell 500 nm dicke Silberschichten präpariert bzw. charakterisiert.

Probe	Sputterzeit [h, min, s]	Substrattemperatur [K]	Sputterrate [nm/min]
Ki-01-1	1 h 19 min 22 s	473	6
Ki-01-2	0 h 8 min 20 s	473	60
Ki-01-3	0 h 16 min 32 s	473	30
Ki-01-4	0 h 16 min 32 s	673	30
Ki-01-5	0 h 16 min 32 s	673	30
Ki-01-6	0 h 16 min 32 s	673	30
Ki-01-7	0 h 16 min 32 s	373	30
Ki-01-8	0 h 16 min 32 s	573	30
Ki-01-9	0 h 5 min 32 s	473	90
Ki-01-10	0 h 16 min 32 s	423	30
Ki-01-11	sputtern + 60 min tempem, 2X	423	6

Tabelle 5-3: *Präparationsbedingungen der Proben Ki-01-1-11: Grau unterlegte Felder markieren Proben, bei denen während der Beschichtung Unregelmäßigkeiten hinsichtlich Substrattemperatur oder Druck auftraten. Diese Proben wurden bei der Auswertung der Versuche nicht berücksichtigt.*

Der Einfluß der Substrattemperatur wurde in kleineren Schritten als bisher überprüft. Als zusätzlicher Parameter wurde die Depositionsrate (synonym: Sputterrate) systematisch variiert und ihr Einfluß auf die Schichteigenschaften untersucht. Zur Kalibrierung bzw. zur Festlegung des Toolingfaktors wurden Si-Proben analog zu früheren Experimenten beschichtet und profilometrisch untersucht. Die Kalibrierung

wird hier nicht im Detail beschrieben. Die Sputterraten hängen linear vom Sputterstrom ab und können reproduzierbar und für die Versuchsdauer konstant eingestellt werden. Die porösen Keramiksubstrate wurden vor der Beschichtung mit Silber eine Stunde bei 673 K getempert, um organische Verunreinigungen bzw. flüchtige Adsorbate zu entfernen. Die nominelle Schichtdicke aller Silberfilme betrug wie bereits erwähnt 500 nm. Probenbezeichnungen, Substrattemperaturen und Depositionsraten können Tabelle 5-3 entnommen werden.

Nach der optischen Betrachtung wurden die Oberflächen der Silberfilme mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Anschließend folgte die röntgenographische Charakterisierung im Hinblick auf eine mögliche Vorzugsorientierung der Kristallite und die Domänengröße. Zum Schluß wurde die Dichtheit der Proben im Lecksucher überprüft. Die optische Inspektion lieferte keine neuen Ergebnisse. Deshalb wird in diesem Kapitel darauf nicht näher eingegangen. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 5-4 die untersuchten Schichteigenschaften und die eingesetzten Methoden zusammengefaßt.

Untersuchte Eigenschaft / Parameter	REM	AFM	XRD
laterales Kornwachstum / Substrattemperatur	×	×	
Aktivierungsenergie für laterales Kornwachstum		×	
vertikales Kornwachstum / Substrattemperatur		×	
Aktivierungsenergie für vertikales Kornwachstum		×	
Domänenwachstum / Substrattemperatur			×
Aktivierungsenergie für Domänenwachstum			×
laterales Kornwachstum / Sputterrate	×	×	
vertikales Kornwachstum / Sputterrate		×	
Domänenwachstum / Sputterrate			×
Textur der Silberschicht / Substrattemperatur			×
Textur der Silberschicht / Sputterrate			×

Tabelle 5-4: Überblick über die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen und die angewandten Methoden.

Abbildung 5-14 verdeutlicht die begriffliche Trennung von lateraler bzw. vertikaler Partikelgröße und Domänengröße.

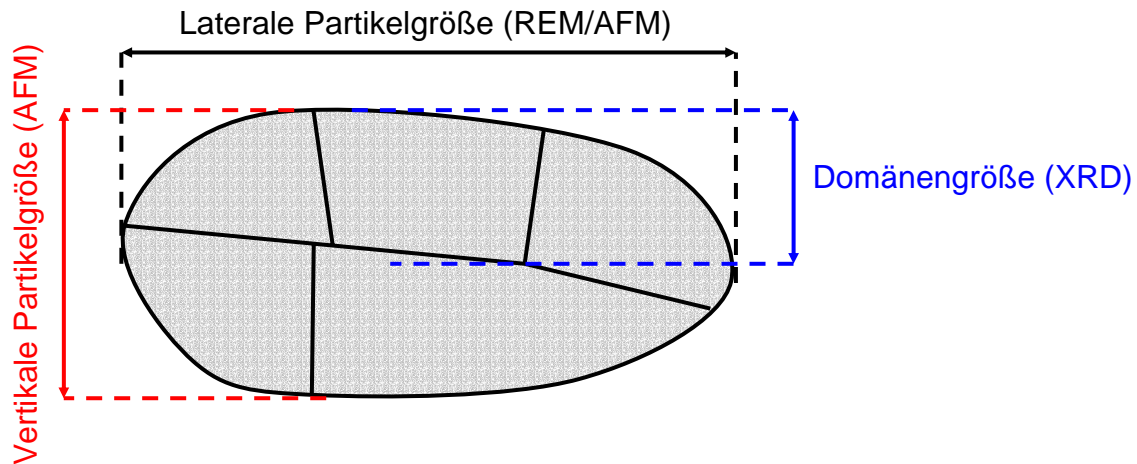


Abbildung 5-14: Schematische Darstellung eines Silberpartikels: Die laterale und die vertikale Partikelgröße beziehen sich auf die äußeren Abmessungen des Teilchens und werden mikroskopisch (REM/AFM) untersucht. Die Domänengröße beschreibt die Ausdehnung einer kohärent streuenden Domäne senkrecht zum einfallenden Strahl und wird röntgendiffraktometrisch bestimmt. Es ist nicht möglich, anhand dieser Untersuchungen Aussagen über das Vorhandensein von Kleinwinkelkorngrenzen zu treffen bzw. zu entscheiden, ob die untersuchten Silberpartikel durch die Agglomeration kleinerer Silberpartikel entstanden sind.

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung werden in Abbildung 5-15 und Abbildung 5-16 zusammengefasst. Die Substrattemperatur wurde in Schritten zu je 100 K von 373 K bis 673 K variiert. Die Sputterrate betrug für diese Proben 30 nm/min. Der Effekt auf die Filmmorphologie wird in Abbildung 5-15 deutlich. Die laterale Partikelgröße nimmt kontinuierlich zu. Bei 373 K sind die Silberpartikel etwa 300 nm groß, bei 673 K erreichen sie einen Durchmesser von etwa 1500 nm. Analog zur Substrattemperatur wurden vier verschiedene Depositionsraten von 6 nm/min bis 90 nm/min eingestellt. Die Substrattemperatur dieser Proben betrug jeweils 473 K. In Abbildung 5-16 werden die Oberflächen derart präparierter Silberfilme gegenübergestellt. Mit zunehmender Sputterrate bildet sich eine feinere Kornstruktur aus. Bei der niedrigsten Sputterrate bilden sich Partikel mit einem Durchmesser um 520 nm, die höchste Sputterrate führt zu Partikeln von etwa 170 nm Durchmesser.

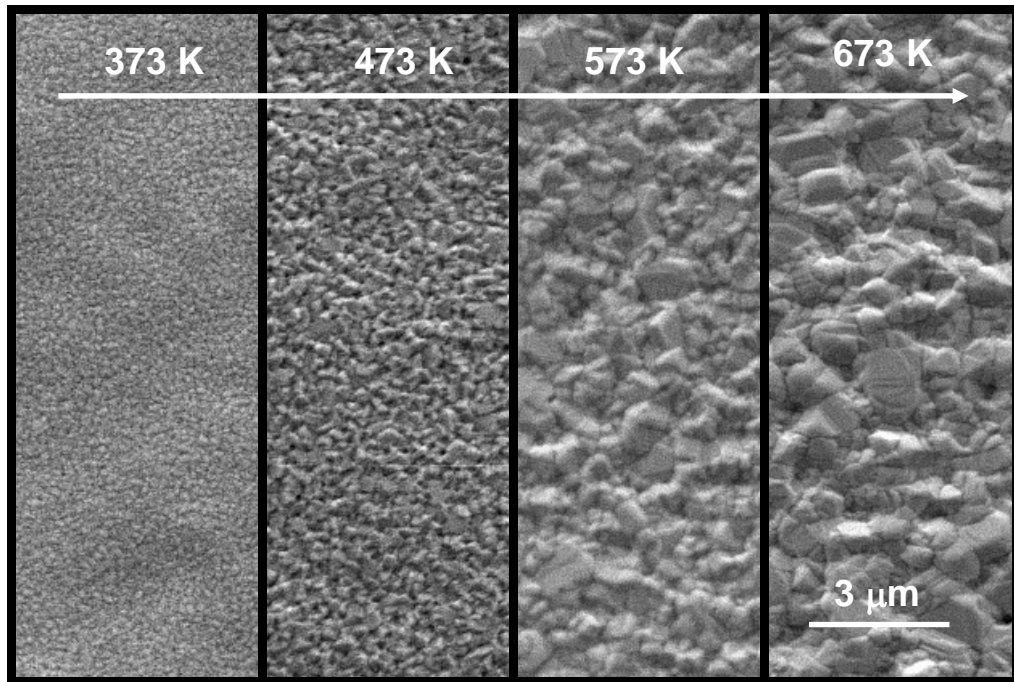


Abbildung 5-15: REM-Aufnahmen der Oberfläche gesputterter Silberfilme. Oben ist die Zunahme der Substrattemperatur angegeben. Sputterrate 30 nm/min, Filmdicke 500 nm, Vergrößerung ca. 5000x.

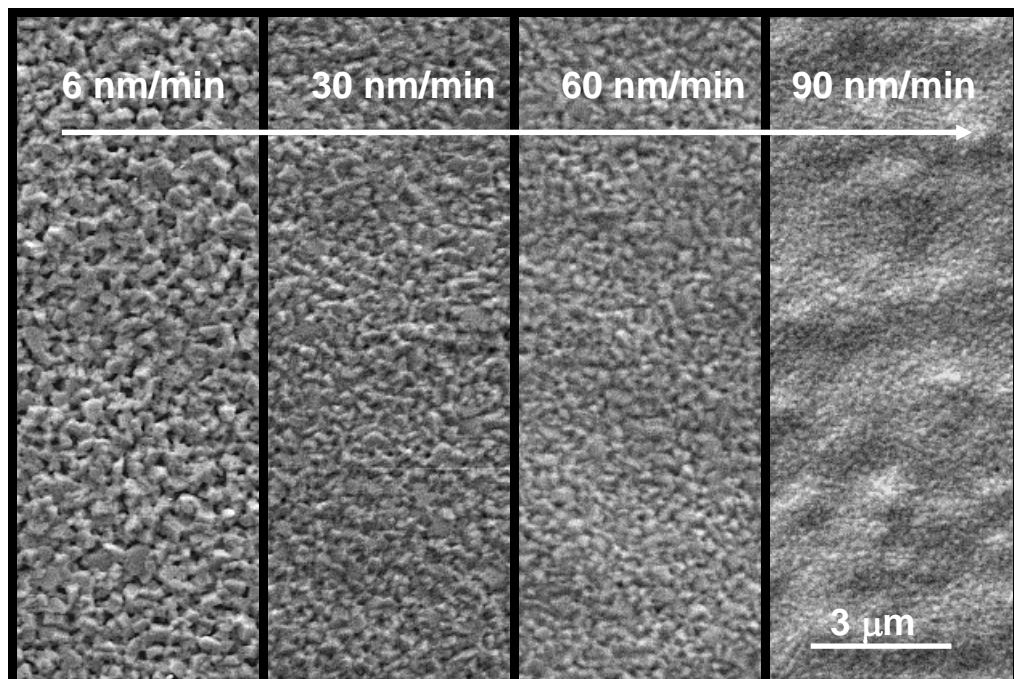


Abbildung 5-16: REM-Aufnahmen der Oberfläche gesputterter Silberfilme. Oben ist die Zunahme der Sputterrate angegeben. Substrattemperatur 473 K, Filmdicke 500 nm, Vergrößerung ca. 5000x.

Auch an dieser Stelle soll noch einmal auf die Defektproblematik hingewiesen werden. Verschiedene Defekte beeinträchtigen die Dichtheit des Metall/Keramik-Verbundes. Für die Entstehung dieser Defekte kommen unterschiedliche Ursachen in Frage. In den vorangegangenen Kapiteln wurden bereits Spannungsrisse, Kratzer bzw. Staubteilchen als mögliche Defekte oder Defektursachen aufgeführt. Abbildung 5-17 zeigt eine weitere Möglichkeit der Defektbildung. In diesem Fall handelt es sich um eine Inhomogenität in der γ - Al_2O_3 -Deckschicht.

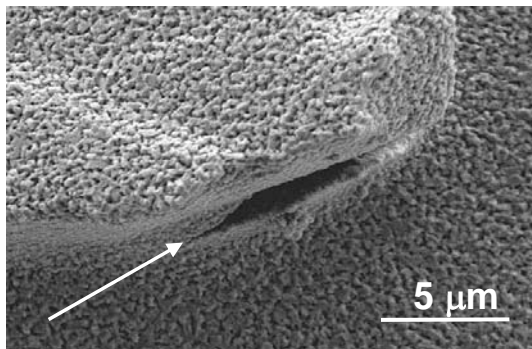


Abbildung 5-17: REM-Aufnahme der mit Silber besputterten Oberfläche von Probe Ki-01-1. Durch Unregelmäßigkeiten in der γ - Al_2O_3 -Deckschicht kommt es zur Bildung von Hohlräumen, welche die Dichtheit des Silberfilmes beeinträchtigen.

Ein unregelmäßiger Auftrag des Böhmit-Sols während der Präparation der γ - Al_2O_3 -Deckschichten führt zum Einschluß von Hohlräumen bzw. zur Bildung von Spalten. Diese Spalten sind mehrere Mikrometer lang und können nicht von den 500 nm dicken Silberschichten überdeckt bzw. verschlossen werden. Daraus resultieren mehrere bis 5 μm lange Defekte in der Silberschicht. Die Ergebnisse von Permeationsmessungen werden durch derartige Fehler im Silber-Keramikverbund verfälscht. Die tatsächliche Leckrate der Silberschichten kann erheblich niedriger sein.

Aufgrund der statistischen Verteilung der Defekte und dem daraus resultierenden konstanten Beitrag zur Leckrate der Proben ist es aber trotzdem möglich, Aussagen über Verbesserung oder Verschlechterung der Dichtheit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Präparationsbedingungen zu machen.

Charakterisierung der Silberfilme mit Rasterkraftmikroskop und Röntgendiffraktometer

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Ergebnisse kraftmikroskopischer und diffraktometrischer Untersuchungen gegenübergestellt und verglichen. Die Effekte unterschiedlicher Substrattemperaturen und Sputterraten auf die lateralen und vertikalen Teilchengrößen bzw. auf die Domänengrößen werden separat in Teil A und Teil B diskutiert. Außerdem werden die Silberfilme qualitativ und quantitativ auf eine

mögliche Texturierung überprüft. Zur besseren Übersicht folgt eine kurze Auflistung der Unterkapitel von Teil A und B.

Aufbau Teil A: Einfluß der Substrattemperatur

1. Laterale und vertikale Teilchengröße AFM
2. Domänengröße XRD
3. Textur XRD

Aufbau Teil B: Einfluß der Sputterrate

1. Laterale und vertikale Teilchengröße AFM
2. Domänengröße XRD
3. Textur XRD

Informationen zum Röntgendiffraktometer und dessen Einstellungen sowie zum Rasterkraftmikroskop finden sich in den Kapiteln 5.2.1 und 3.2.

Der eigentlichen Beschreibung und Auswertung der Meßergebnisse sollen an dieser Stelle noch kurz einige Bemerkungen zur Abbildungsproblematik von Oberflächen durch Rasterkraftmikroskopie vorangestellt werden. In Abbildung 5-18 wird beispielhaft ein mit dem AFM aufgenommenes Höhenprofil gezeigt.

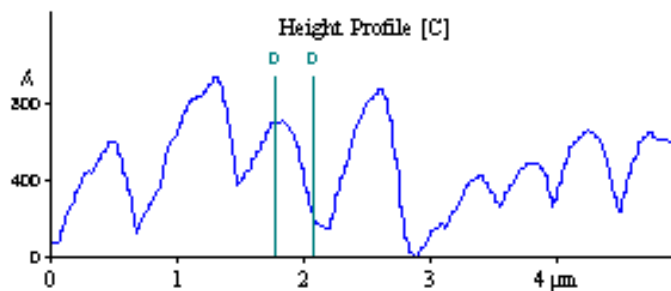


Abbildung 5-18: *Beispiel für ein mit dem Rasterkraftmikroskop aufgenommenes Höhenprofil. Anhand dieser Profile wurden laterale und vertikale Partikelgrößen abgeschätzt.*

Ein Vergleich der (anhand der Linienverbreiterung) berechneten Domänengrößen mit den, aus der Auswertung von AFM-Höhenprofilen stammenden, vertikalen Partikelgrößen zeigt, daß Höhenunterschiede kleiner 80 nm mit dem AFM signifikant unterschätzt werden (vgl. Kapitel 3.2.2). Deshalb werden vertikale Partikelgrößen kleiner 80 nm durch die entsprechenden Daten aus der XRD-Analyse korrigiert. Damit

wird jedoch nur die *Mindestgröße bzw. -höhe* der Silberteilchen festgelegt. Diese Korrektur impliziert die Annahme, daß sich die vertikalen Partikelgrößen analog zu den lateralen Partikelgrößen linear mit der Temperatur und der Depositionsrate ändern. Die lateralen Partikelgrößen müssen nicht korrigiert werden. Ein Vergleich der AFM-Messungen mit den an entsprechenden REM-Aufnahmen abgeschätzten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung.

Teil A: Einfluß der Substrattemperatur

1. Laterale und vertikale Teilchengröße - AFM

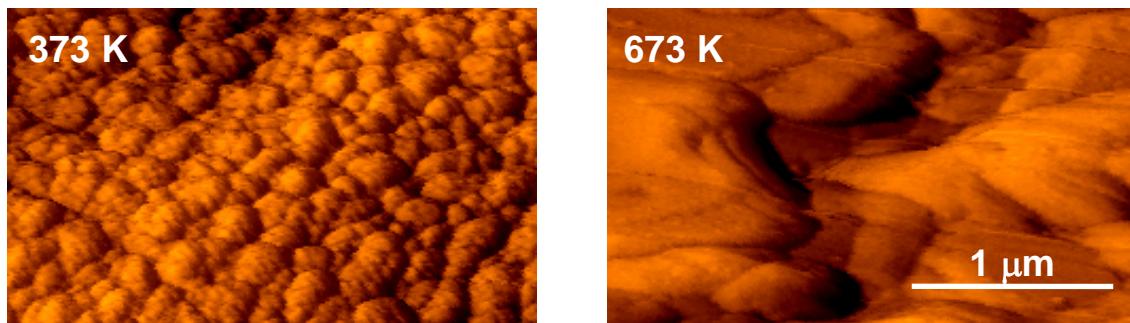


Abbildung 5-19: *AFM-Aufnahmen der Oberfläche gesputterter Silberfilme: Silberschichtdicke 500 nm, Sputterrate 30 nm/min, Substrattemperatur links 373 K, rechts 673 K. Bei höheren Substrattemperaturen bilden sich größere Silberpartikel aus. Die Ergebnisse der Auswertung von AFM-Höhenprofilen stimmen hinreichend gut mit den an REM-Aufnahmen (Abbildung 5-15) abgeschätzten lateralen Partikelgrößen überein.*

In Abbildung 5-19 werden Ausschnitte aus AFM-Aufnahmen der bei 373 K und 673 K präparierten Silberfilme gezeigt. Deutlich ist der Größenunterschied zwischen den einzelnen Silberpartikeln zu erkennen. Ein Vergleich mit den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-15 zeigt eine gute Übereinstimmung der lateralen Partikelgrößen.

In Abbildung 5-20 sind die aus jeweils drei bzw. sechs Einzelmessungen gemittelten Partikelgrößen gegen die Substrattemperatur aufgetragen. Mit zunehmender Substrattemperatur bilden sich größere Silberteilchen. Das Kristallwachstum folgt innerhalb der experimentellen Grenzen von 373 K bis 673 K einem annähernd linearen Zusammenhang. Zur Verdeutlichung wurden jeweils Sichtlinien an die Daten angelegt. Die verhältnismäßig großen Fehlerbalken bzw. die großen Abweichungen der Einzelwerte

von den jeweiligen Mittelwerten kommen durch die unregelmäßige Anordnung der Teilchen zustande. Die (entscheidende) Streuung der Mittelwerte um die Sichtlinien ist jedoch gering, so daß die Werte trotz der hohen Standardabweichungen als zuverlässig gelten können. Eine Zunahme der Temperatur um 300 K bewirkt eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser um den Faktor 4,5 und eine Zunahme der Partikelhöhen um den Faktor 3,5. Rot eingezeichnet ist die bereits erwähnte XRD-Datenkorrektur.

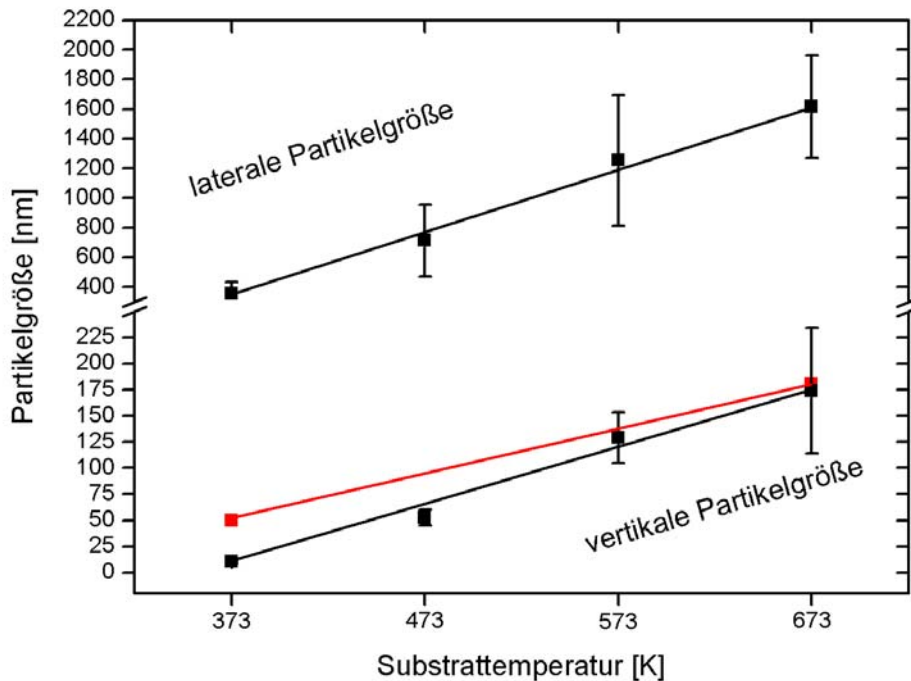


Abbildung 5-20: Linearer Anstieg der lateralen und vertikalen Partikelgröße von gesputterten Silberfilmen (Silberschichtdicke 500 nm, Sputterraten 30 nm/min) mit steigender Substrattemperatur. Schwarze Symbole und Linien kennzeichnen die aus AFM-Höhenprofilen gewonnenen Daten. Rot eingezeichnet ist die XRD-Datenkorrektur.

Die hohe kinetische Energie der sputterdeponierten Silberteilchen hat einen signifikanten Einfluß auf die an der Keramikoberfläche ablaufenden Keimbildungs- und Wachstumsprozesse. Aus diesem Grund erscheint es fraglich, der thermisch aktivierten Oberflächendiffusion eine dominierende Rolle bei der morphologischen Entwicklung der Silberfilme zuzusprechen. Trägt man den Logarithmus der Partikelgrößen in einem Arrheniusdiagramm gegen $1/T$ [K] auf, so können die Aktivierungsenergien für das Partikelwachstum in lateraler und vertikaler Richtung bestimmt werden. Dabei erhält man Werte von ca. 0,09 eV, welche um den Faktor 3-4 von den aus der Literatur [Landolt-Börnstein (1990)] und [Pedemonte et al. (2002)] bekannten Werten

abweichen. Die erwarteten Werte für die Oberflächen-Selbstdiffusion von Silber liegen bei 0,3-0,4 eV.

2. Domänengröße - XRD

Die Abbildung 5-21 ermöglicht den direkten Vergleich der Diffraktogramme von vier mit Silber beschichteten Keramiksubstraten. Rechts sind die Substrattemperaturen der Proben aufgetragen. Die roten Kreuze markieren die Linien/Reflexe, welche zu den Silberfilmen gehören und dementsprechend indiziert sind. Alle nicht gekennzeichneten Linien stammen vom α - Al_2O_3 . Deutlich erkennbar ist der überproportionale Anstieg der Intensität des {111}-Reflexes mit zunehmender Substrattemperatur (Hinweis auf Texturierung des Filmes). Die Intensität der übrigen Reflexe bleibt im Vergleich dazu annähernd konstant.

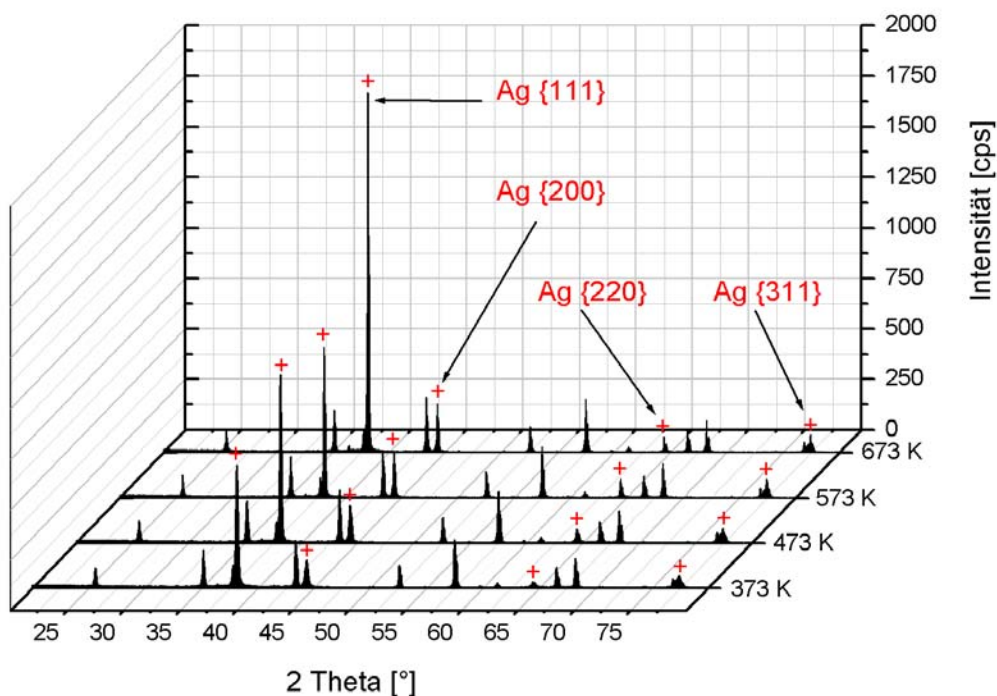


Abbildung 5-21: Röntgendiffraktogramme von beschichteten Keramiksubstraten: Silberschicht 500 nm, Sputterrate 30 nm/min. Indiziert sind ausschließlich Silberreflexe. Nicht-indizierte Reflexe stammen vom α - Al_2O_3 -Körper der Substrate. Die Reflexintensitäten der dünnen, nanokristallinen γ - Al_2O_3 -Deckschicht sind zu gering und werden vom Untergrund überlagert. Substrattemperaturen oberhalb von 573 K führen zu einer überproportionalen Zunahme der Intensität des Ag{111}-Reflexes.

Mit Hilfe der Scherrer-Formel werden aus den Linienverbreiterungen der Reflexe Domänengrößen berechnet. In Abbildung 5-22 sind diese Domänengrößen gegen die Substrattemperatur aufgetragen. Die einzelnen Datenpunkte sind durch eine Sichtlinie verbunden. Es liegt kein linearer Zusammenhang wie bei der lateralen und vertikalen Partikelgröße vor. Die anfänglich starke Zunahme der Domänendurchmesser verringert sich zu höheren Temperaturen hin und scheint in eine Sättigung zu laufen. Die Domänen vergrößern sich zwischen 373 K und 673 K um den Faktor 1,7.

Ein Vergleich der XRD-Daten mit den AFM-Daten zeigt einen Widerspruch auf. Bei 373 K und 473 K ist der berechnete Domänendurchmesser größer, als die aus dem Höhenprofil der AFM-Daten abgeschätzte mittlere Höhe eines Silberteilchens. Der Domänendurchmesser wird als Mindestteilchengröße definiert und zur Korrektur der AFM-Daten benutzt (vgl. Abbildung 5-20).

Trägt man den Logarithmus der Domänengrößen in einem Arrheniusdiagramm gegen $1/T$ [K] auf, so erhält man auch hier eine zu niedrige Aktivierungsenergie von 0,039 eV.

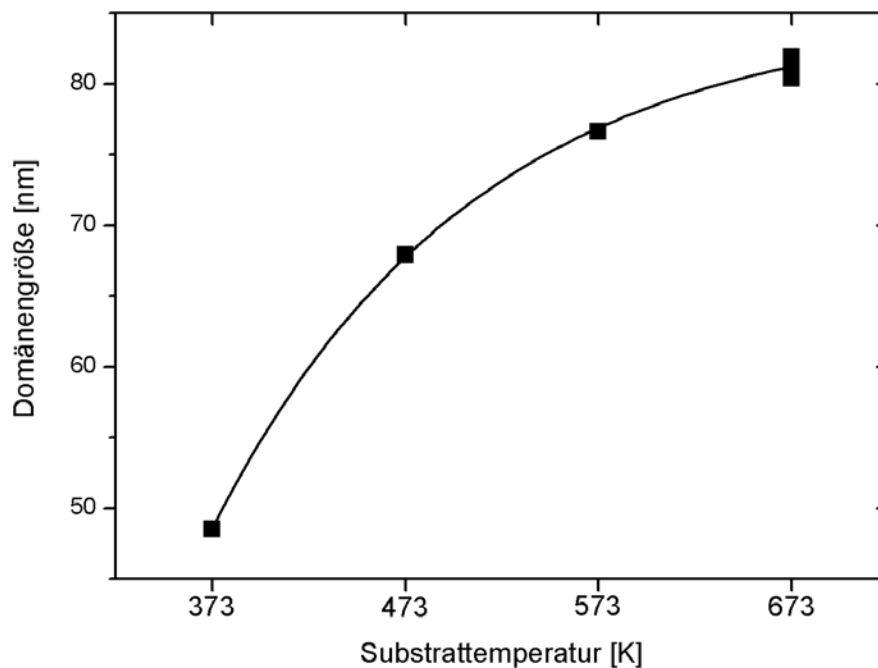


Abbildung 5-22: Abhängigkeit der Domänengröße von der Substrattemperatur. Diese Daten dienen der Korrektur der in Abbildung 5-20 dargestellten AFM-Messungen und werden als Mindestteilchenhöhe der Silberpartikel bzw. als minimale vertikale Partikelgröße angesehen (Silberschichtdicke 500 nm, Sputterrate 30 nm/min).

3. Textur - XRD

Zur Beurteilung der Filmtexturierung wurden die integralen Intensitäten der beiden stärksten Reflexe berechnet und gegen die Substrattemperatur aufgetragen. In die integralen Intensitäten der Röntgenreflexe gehen die über die Primärteilchengröße mit der Substrattemperatur verknüpften Halbwertsbreiten mit ein. Zur Bestimmung der integralen Intensität wird eine Gaussfunktion an den Reflex angepaßt und nach Festlegung der Reflexgrenzen und Untergrundsubtraktion der Flächeninhalt des Reflexes bestimmt. In Abbildung 5-23 sind die integralen Intensitäten vom $\{111\}$ - und $\{200\}$ -Reflex gegen die Substrattemperatur aufgetragen. Der Graphik ist die zunächst rein qualitative Aussage zu entnehmen, daß oberhalb von 573 K eine Umorientierung der Primärteilchen stattfindet. Die Diffraktionsdomänen bzw. Netzebenen der Kristallite richten sich bevorzugt senkrecht zur $[111]$ -Richtung aus, so daß in dieser Richtung eine höhere Intensität gemessen wird.

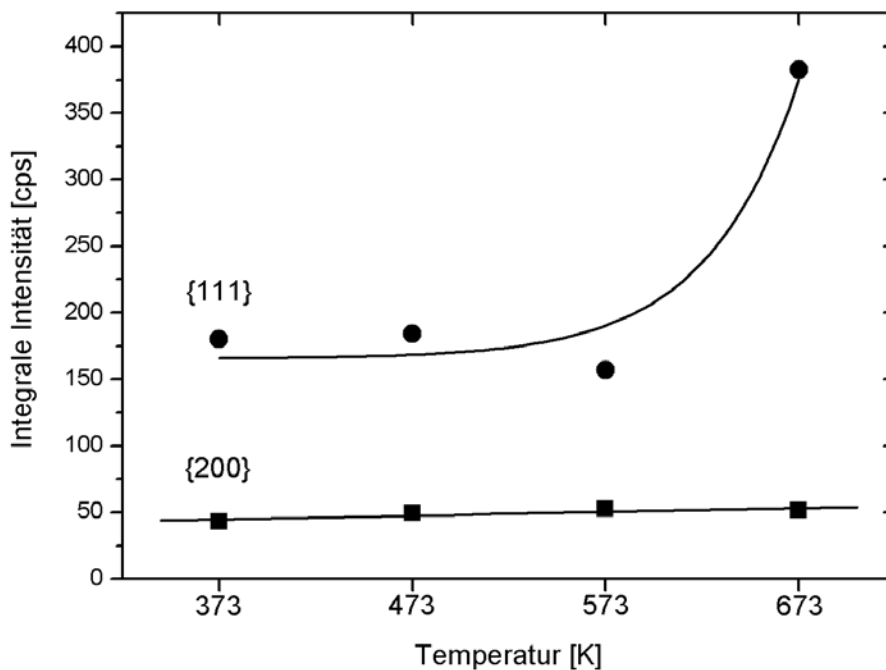


Abbildung 5-23: Überproportionale Zunahme der integralen Intensität des $\{111\}$ -Reflexes von Silber im Vergleich zur integralen Intensität des $\{200\}$ -Reflexes oberhalb einer Substrattemperatur von 573 K, Umorientierung der Kristallite bzw. Ausbildung einer $\{111\}$ -Textur (Silberschichtdicke 500 nm, Sputterraten 30 nm/min).

Bestimmung des Texturgrades – Berechnung des „Texture Coordination Index“ $TC_{i\{hkl\}}$:

Der Texturgrad ermöglicht eine quantitative Aussage im Hinblick auf die Fragestellung, welche Kristallitorientierung bei welcher Substrattemperatur bevorzugt auftritt und ob bei 673 K eine vollständige $\{111\}$ -Textur vorliegt. Zur Berechnung wurden die absoluten Intensitäten der Silberreflexe mit den entsprechenden Halbwertsbreiten multipliziert und mit den Intensitäten eines Referenzspektrums verglichen. Dieses Verfahren ist in erster Näherung ausreichend:

$$TC_{i\{hkl\}} = \frac{\frac{I_{\{hkl\}}}{I_{\{hkl\}}^0}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i\{hkl\}}}{I_{i\{hkl\}}^0}}$$

$I_{\{hkl\}}$ gemessene Intensität einer Netzebene $\{hkl\}$
 $I_{\{hkl\}}^0$ Intensität der gemessenen Netzebene nach der JCPDS-Datei, berechnete Intensität oder Intensität einer nicht texturierten Probe gemessen unter gleichen Bedingungen.
 k Zahl der gemessenen Peaks $k = 4$.

Ein hoher Wert $TC_{i\{hkl\}} < k$ für eine bestimmte Netzebene im Vergleich zu den restlichen in der Rechnung berücksichtigten Netzebenen bedeutet, daß diese Netzebene bevorzugt auftritt. Wird $TC_{i\{hkl\}} = k$, dann liegt eine ausgeprägte (vollständige) Textur in Richtung dieser Netzebene vor. Liegen alle $TC_{i\{hkl\}}$ -Werte bei 1, ist keine Textur vorhanden. Tritt der Wert $TC_{i\{hkl\}} = 0$ auf, sind keine Kristallite in diese Richtung orientiert.

TC_i	Substrattemperatur			
	373 K	473 K	573 K	673 K
$TC_{i\{111\}}$	1,36	1,36	1,43	2,45
$TC_{i\{200\}}$	1,01	1,03	1,36	0,90
$TC_{i\{220\}}$	0,48	0,72	0,57	0,24
$TC_{i\{311\}}$	1,15	0,90	0,64	0,40

Tabelle 5-5: Bestimmung des Texturgrades - „Texture Coordination Index“.

In Tabelle 5-6 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen zusammengefaßt. Auch bei der höchsten Substrattemperatur liegt noch keine vollständige Textur nach $\{111\}$ vor, obwohl diese Netzebenen eindeutig bevorzugt auftreten. Der Anteil reflektierender

{200}-Netzebenen ist unabhängig von der Substrattemperatur. Der Anteil {220}- und {311}-orientierter Kristallite nimmt mit steigender Substrattemperatur ab. In Abbildung 5-24 sind die Daten aus Tabelle 5-6 dargestellt.

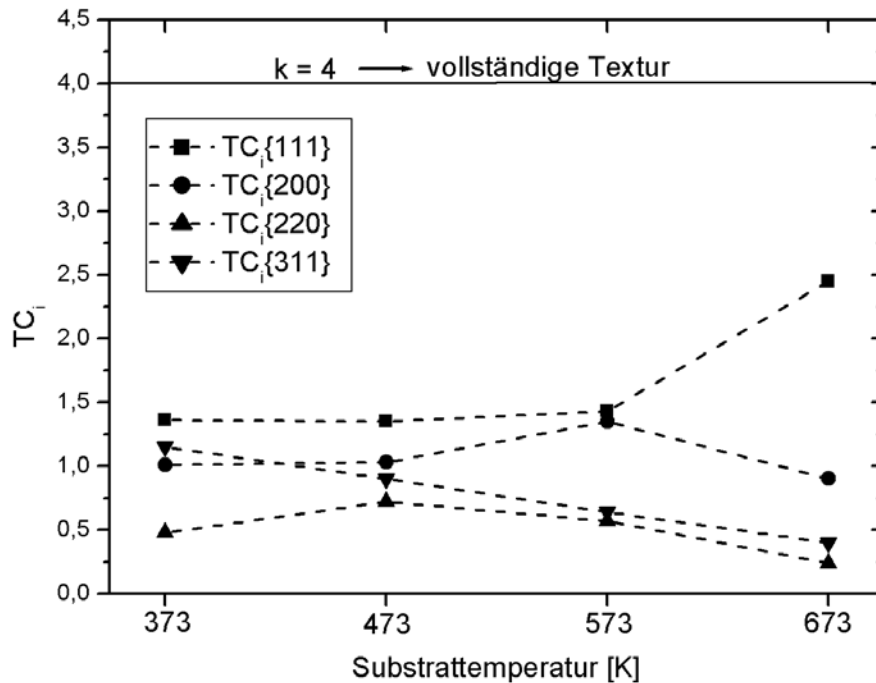


Abbildung 5-24: Verteilung der unterschiedlich orientierten Domänen mit steigender Substrattemperatur: Oberhalb von 573 K entwickelt sich eine ausgeprägte Textur nach {111}, der Anteil {311}-orientierter Kristallite nimmt mit steigender Temperatur annähernd linear ab. Erst bei $TC_i=k=4$ würde eine vollständige Textur nach {111} vorliegen.

Teil B: Einfluß der Sputterrate

1. Laterale und vertikale Teilchengröße - AFM

Der Einfluß der Sputterrate wird analog zum Einfluß der Substrattemperatur im vorangehenden Teil A untersucht. Aus diesem Grund werden hier nur sehr kurz die wesentlichen Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Mit zunehmender Sputterrate verfeinert sich die Kornstruktur der Silberfilme. Trägt man die lateralen und vertikalen Partikelgrößen in einer gemeinsamen Graphik gegen die Sputterrate auf (Abbildung 5-26), so wird auch in diesem Fall (vgl. auch Abbildung 5-20) ein linearer Zusammenhang beobachtet.

Nach der Berechnung der Domänendurchmesser mit XRD zeigt sich, daß auch hier die vertikalen Kristallitgrößen zu höheren Werten korrigiert werden müssen (rot dargestellt).

Eine Erhöhung der Sputterrate von 6 nm/min auf 90 nm/min hat eine Verringerung der Korndimensionen um Faktor 1,6 (lateral) und 4,5 (vertikal) zur Folge.

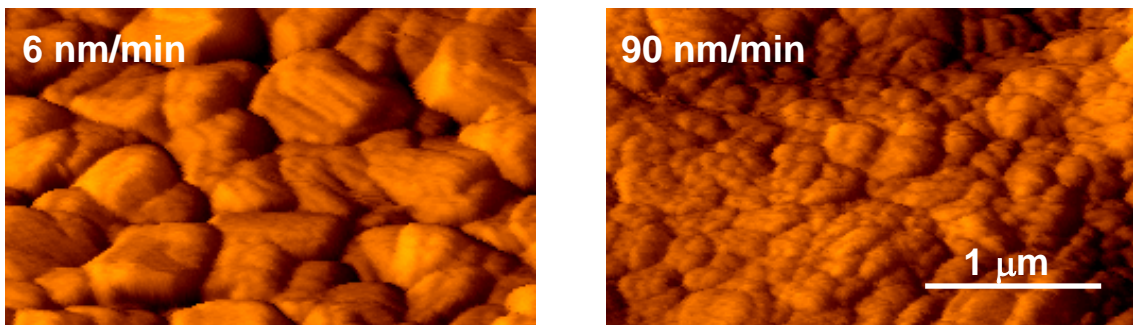


Abbildung 5-25: AFM-Aufnahmen der Oberfläche gesputterter Silberfilme, Silberschichtdicke 500 nm, Substrattemperatur 473 K, Sputterrate links 6 nm/min, rechts 90 nm/min. Die abgeschätzten Partikelgrößen sind mit den Ergebnissen der REM-Aufnahmen vergleichbar (vgl. Abbildung 5-16).

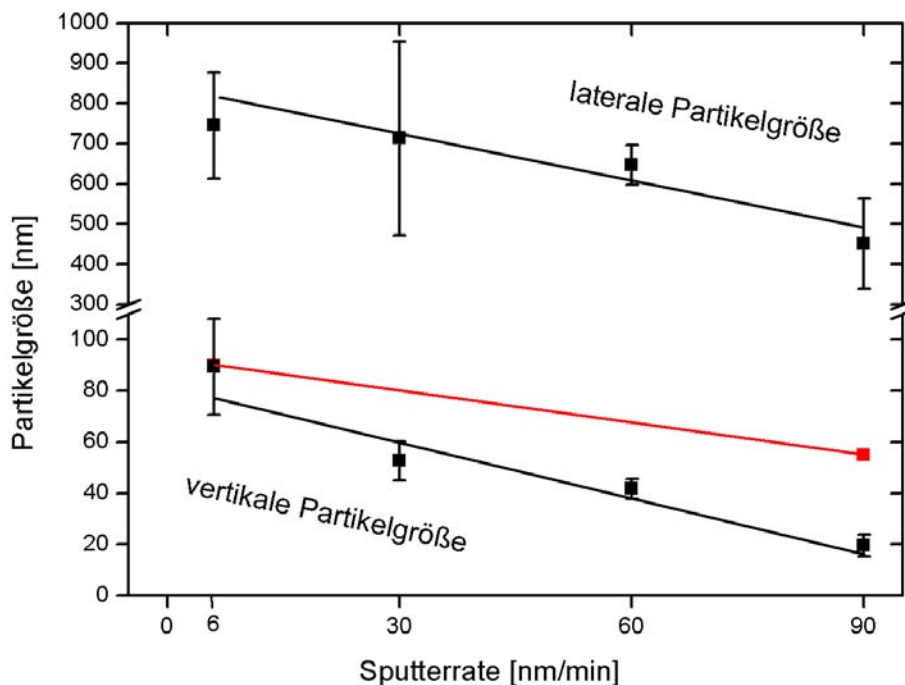


Abbildung 5-26: Lineare Abnahme der lateralen und vertikalen Partikelgrößen von gesputterten Silberfilmen (Silberschichtdicke 500 nm, Substrattemperatur 473 K) mit steigender Sputterrate. Schwarze Symbole und Linien kennzeichnen die aus AFM-Höhenprofilen gewonnenen Daten. Rot eingezeichnet ist die XRD-Datenkorrektur.

2. Domänengröße - XRD

Die aus den Linienverbreiterungen der $\{111\}$ -Reflexe berechneten Domänengrößen zeigen im Rahmen der experimentellen Grenzen eine lineare Abhängigkeit von der Sputterrate. Wie oben erwähnt werden diese Daten benutzt, um die vertikalen Partikelgrößen der AFM-Höhenprofile zu korrigieren.

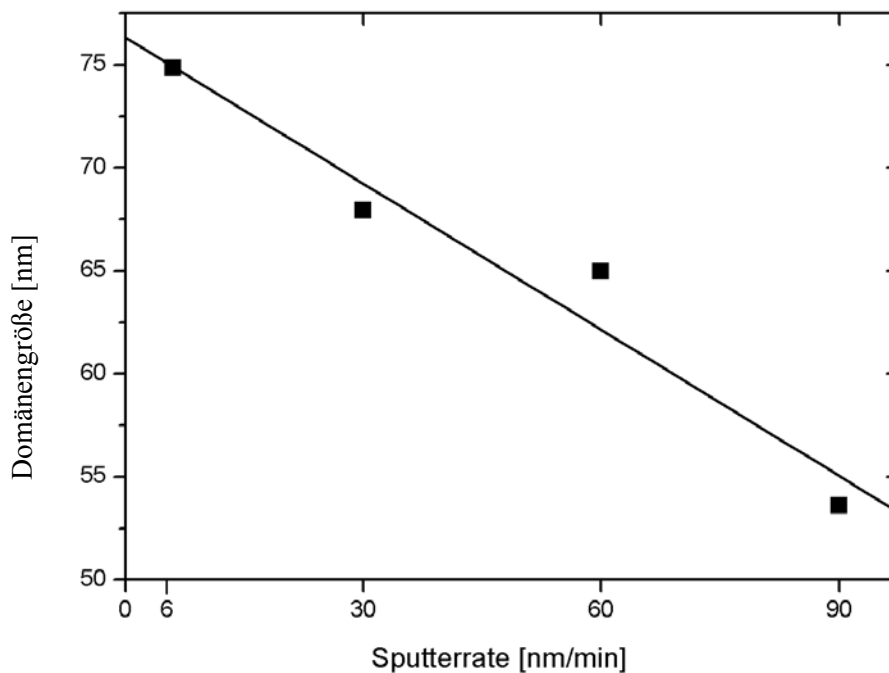


Abbildung 5-27: *Annähernd lineare Abnahme der Domänengröße mit zunehmender Sputterrate. Diese Daten dienen der Korrektur der in Abbildung 5-22 dargestellten AFM-Messungen und werden als Mindestteilchenhöhe der Silberpartikel bzw. als minimale vertikale Partikelgröße angesehen (Silberschichtdicke 500 nm, Substrattemperatur 473 K).*

3. Textur - XRD

Die Berechnung des Texturkoeffizienten liefert keine neuen Ergebnisse. Wie erwartet, ist die $\{111\}$ -Orientierung langsam deponierter Silberfilme stärker ausgeprägt, als die $\{111\}$ -Orientierung der mit höheren Sputterraten deponierten Silberfilme. Je höher die Depositionsrate des Silber ist, desto weniger Zeit bleibt wachsenden Partikeln sich gemäß der energetisch günstigsten Gleichgewichtsorientierung auszurichten.

Überprüfung der Dichtheit der gesputterten Silberfilme im Lecksucher

Abschließend wurden die Proben im Lecksucher auf ihre Dichtheit überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß 500 nm dicke, gesputterte Silberfilme bei einer Substrattemperatur von 473 K und einer Depositionsrate von 30 nm/min die niedrigsten Leckraten im Bereich von $3 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s aufwiesen. Silberschichten, welche in einem Arbeitsgang aufgebracht wurden, zeigten tendenziell niedrigere Leckraten als Silberschichten, bei denen der Sputtervorgang unterbrochen wurde. Eine nachträgliche Temperung verschlechterte die Gasdichtheit. Ein Vergleich mit der dichten Referenzprobe ($2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s) ergab, daß die Silberfilme zwar erheblich dichter geworden sind, jedoch noch immer um eine Größenordnung von dem Zielwert abweichen.

Eine mögliche Erklärung ist das Vorhandensein von größeren Defekten, wie schon in den Abbildungen 5-10 und 5-17 gezeigt wurde. Verursacht wurden diese Defekte durch Verunreinigungen bzw. durch Unregelmäßigkeiten in der obersten γ - Al_2O_3 -Deckschicht der porösen Keramiksubstrate. Bei unten abgebildetem Defekt (Abbildung 5-28) handelt es sich um einen großen Schrumpfriß, welcher während der Trocknung und Sinterung der Substrate entstanden ist.

Die oberste α - Al_2O_3 -Schicht weist zahlreiche flache Mulden auf, welche während der Beschichtung (Tape Casting, vgl. Kapitel 2.4.3) mit dem Böhmit-Sol aufgefüllt werden. Während der Trocknung der lokal sehr unterschiedlich dicken γ - Al_2O_3 -Deckschicht bilden sich an den Rändern dieser flachen Mulden Risse, welche die Dichtheit der darauf abgeschiedenen Silberfilme stark beeinträchtigen können.

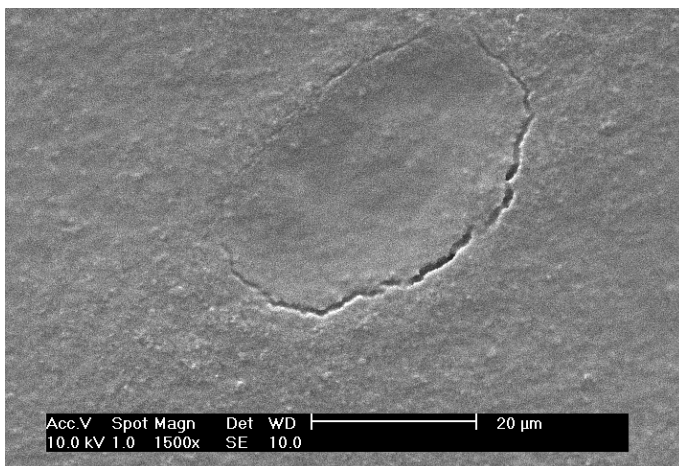


Abbildung 5-28: *Schrumpfrisse in der γ - Al_2O_3 -Deckschicht, verursacht durch einen unregelmäßigen Auftrag des Böhmit-Sols, Vergrößerung 1500x.*

Zusammenfassung

Im vorangehenden Kapitel wurde die Sputterdeposition oder Kathodenzerstäubung zur Präparation von Silberfilmen angewandt. Der Einfluß der Variablen – Schichtdicke, Substrattemperatur und Sputterrate – auf die Mikrostruktur der Filme wurde untersucht. Die folgende Auflistung faßt die wesentlichen Ergebnisse der Beschichtungsexperimente bzw. der sich anschließenden Analytik zusammen.

Silberschichtdicke: 100 nm – 300 nm → Lineare Abnahme der Leckrate, in Einklang mit der Theorie (Strömungsleitwerte).

> 450 nm → Kein signifikanter Effekt der Schichtdicke auf die Leckrate.

Substrattemperatur: Linearer Anstieg der lateralen und vertikalen Partikelgrößen mit steigender Substrattemperatur; niedrigste Leckrate bei 473 K.

Sputterrate: Lineare Abnahme der lateralen und vertikalen Partikelgrößen mit steigender Sputterrate; niedrigste Leckrate bei 30 nm/min.

Bei den optimierten Präparationsbedingungen - 500 nm Schichtdicke, 473 K Substrattemperatur und 30 nm/min Sputterrate - liegt eine schwach texturierte Silberschicht vor, deren Partikel eine laterale Ausdehnung von etwa 700 nm und eine Höhe von etwa 70 nm haben.

Fazit

Zwei wesentliche Probleme bleiben bestehen. Die Leckraten der Silberfilme sind nach wie vor zu hoch. Verantwortlich dafür sind nicht zuletzt Defekte und Unregelmäßigkeiten auf den Keramiksubstraten, welche durch die Silberbeschichtung nicht ausgeglichen werden können. Außerdem ist die Haftung der gesputterten Silberfilme zwar besser als bei den aufgedampften Silberfilmen, dennoch ist eine weitere Haftungssteigerung für den späteren Einsatz als Membran unverzichtbar. Durch eine geeignete Oberflächenmodifizierung der Keramiksubstrate bzw. durch den Einsatz eines Haftvermittlers soll versucht werden, oben genannte Probleme zu lösen.

6 Optimierung und Modifizierung der porösen Al₂O₃-Substrate

6.1 Beschichtung von porösen Al₂O₃-Substraten mit reinem Böhmit-Sol

In den vorangehenden Kapiteln wurde ausführlich auf die Präparation dünner Silberfilme und die dabei auftretenden Probleme eingegangen. Auch nach dem Wechsel der Depositionsmethode (Aufdampfen → Sputtern) und trotz der Optimierung der Depositionsparameter bleiben zwei zentrale Probleme bestehen:

- Die Leckraten der Silberfilme sind für den Einsatz als hochselektive Gasseparationsmembran noch immer zu hoch.
- Die Haftung der Silberfilme auf den Keramiksubstraten ist unzureichend.

Mit der im weiteren Verlauf beschriebenen Versuchsreihe wurde die Idee verfolgt, mehrere mögliche Ursachen der oben angesprochenen Probleme gleichzeitig zu beseitigen. Mögliche Ursachen für die hohen Leckraten der Silberfilme sind:

- Vertiefungen und Unregelmäßigkeiten in den α -Al₂O₃-Schichten der Keramiksubstrate, die zur Entstehung von Schrumpfungdefekten in den γ -Al₂O₃-Deckschichten führen (Abbildung 5-17).
- Staubpartikel und andere Verunreinigungen an der Substratoberfläche, welche aufgrund von Abschattungseffekten während der Silber-Deposition Teile der Keramik unbeschichtet lassen (Abbildung 5-10). Da die Substrate zu empfindlich sind um sie im Ultraschallad zu reinigen und als alternative Verfahren nur die Reinigung per Druckluft bzw. eine Wärmebehandlung in Frage kommen, können derartige Verunreinigungen nicht beseitigt werden.
- Haarrisse in der γ -Al₂O₃-Deckschicht, welche vor der Beschichtung mit Silber nicht detektierbar sind.

Offenkundig liegt das Problem eher auf Seiten der Substrate als auf Seiten der Silberfilme. Defekte nachträglich zu reparieren, erscheint unökonomisch und schwer zu realisieren. Eine denkbare Lösung ist die Präparation einer weiteren mikroporösen Deckschicht zum Abdichten von möglicherweise vorhandenen Defekten. Darüberhinaus werden Verunreinigungen und Staubpartikel in dieser zusätzlichen Schicht eingeschlossen und auf diese Weise Beeinträchtigungen der Silberfilme verhindert. Weiterhin muß überprüft werden, ob durch eine geeignete Modifikation der zusätzlichen Deckschicht (z. B. durch den Einsatz haftvermittelnder Elemente, in diesem Fall Silber) auch das Problem der unzureichenden Haftung gelöst werden kann. Durch das Einbringen von Silberatomen in die Deckschicht der Keramiksubstrate sollen Keimzentren geschaffen werden, welche die adhäsiven Eigenschaften des Metall/Keramikverbundes verbessern. Der Einbau von Silber hätte den weiteren Vorteil, daß hier kein Fremdelement in das System Ag/Al₂O₃ eingebracht wird und somit nicht die Bildung einer Sauerstoffbarriere zu befürchten ist.

Folgende Forderungen muß die zusätzliche Deckschicht erfüllen:

- Sie sollte chemisch (Al₂O₃), strukturell (γ -Modifikation), morphologisch (mikro- bis mesoporöses Netzwerk) und dimensional (2-3 μm) mit der bereits vorhandenen mikroporösen Deckschicht vergleichbar sein.
- Sie muß an der Oberfläche des Keramiksubstrates haften und frei von Defekten oder Verunreinigungen sein.

Als Verfahren bietet sich der in Kapitel 2.4.3 eingeführte Sol-Gel-Prozeß an. Die Vorversuche zur Synthese eines stabilen Böhmit-Sols sowie die Präparation der γ -Al₂O₃-Deckschichten aus diesem Sol wurden bereits in [Senftleben (2002)] detailliert beschrieben. Es wurde die Methode von [Yoldas (1975 und 1977)] angewandt, bei der eine chemische Vorstufe – Aluminium-tri-sec-Butoxid – hydrolysiert und durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure (65% HNO₃) peptisiert wird. Im Anschluß daran wird das Böhmit-Sol auf die Keramikträger aufgetragen, getrocknet und gesintert.

In Kapitel 3.4 wird auf die verschiedenen Methoden zur Charakterisierung eines Sols eingegangen. Röntgendiffraktometrische und thermogravimetrische Analysen, sowie die Überprüfung der Durchlässigkeit mit einem Lecktester der γ -Al₂O₃-Deckschichten sind in [Senftleben (2002)] beschrieben. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels soll nur

kurz auf die Präparation der reinen γ -Al₂O₃-Deckschichten eingegangen werden. Die Präparation der mit Silber modifizierten Deckschichten wird etwas ausführlicher behandelt.

Außerdem soll auf folgende, in der Arbeit von [Senftleben (2002)] noch nicht erwähnte spezielle Untersuchungen eingegangen werden:

Die elektrostatische Stabilisierung eines Sols kann anhand des sogenannten Zetapotentials (vgl. Kapitel 3.4.1) eingeschätzt werden. Diese Analysen wurden von S. Ziesmer am Institut für Anorganische Chemie, Abteilung Kolloidchemie [Leitung Prof. G. Lagaly] der Universität Kiel durchgeführt.

Um sicherzustellen, daß die zusätzliche Deckschicht eine echte Porosität aufweist und die hohe Durchlässigkeit nicht auf Schrumpfrisse und Defekte zurückzuführen ist, wurde an dem gesinterten Material die spezifische Oberfläche sowie die Porenradienverteilung nach BET (Kapitel 3.4.2) untersucht. Auch diese Analysen wurden am Institut für Anorganische Chemie von E. Bojemüller durchgeführt.

Voruntersuchungen am Sol bzw. am gesinterten Trocknungsprodukt

Zetapotentialbestimmung über Laserdopplerelektrophorese:

Der effektive Teilchendurchmesser im Böhmit-Sol beträgt etwa 170 nm. Es handelt sich nach Aussage von S. Ziesmer um ein „echtes“ elektrostatisch stabilisiertes Sol mit einem Zetapotential von etwa 35 mV. „Echte“ Sole sind sehr langlebig und verändern aufgrund ihrer Stabilisierung weder ihre Viskosität noch setzt Agglomeration bzw. Segregation der dispergierten Teilchen ein. Diese Sole können also für die geplanten Experimente verwendet werden.

Gasadsorptionsanalyse nach BET:

Die untersuchte Probe aus getrocknetem und gesintertem Böhmit-Sol hat eine BET-Oberfläche von 158 m²/g (Adsorption) und 163,5 m²/g (Desorption). Dieses Ergebnis wird dahingehend interpretiert, daß das untersuchte Material relativ kleine Poren hat, in denen bei der Desorption noch Stickstoff zurückbleibt.

Die Analyse des Desorptionszweiges unter Verwendung des Zylinderporenmodells von [Barett et al. (1951)] ergibt einen Mesoporenradius von ca. 2,2 nm. Die Mikroporenanalyse nach [Lecloux und Pirard (1979)] ergibt einen hohen Anteil an Mikroporen

kleiner 2 nm mit einer Mikroporenoberfläche von 61,9 m²/g (Adsorption) und 83,7 m²/g (Desorption). Damit ist sichergestellt, daß das Sinterprodukt des präparierten Böhmit-Sols tatsächlich die gewünschte Porosität aufweist.

XPS-Untersuchungen der gesinterten Solschichten

Die Reinheit der γ -Al₂O₃-Deckschichten wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie überprüft. Außer Natrium wurden keine Fremdelemente gefunden. Der Natriumgehalt der eigenen γ -Al₂O₃-Deckschichten ist deutlich geringer als der Natriumgehalt auf den Deckschichten der unbehandelten Keramiksubstrate.

Abbildung 6-1 zeigt ein Übersichtsspektrum der γ -Al₂O₃-Deckschichten. Es wurde MgK _{α} -Strahlung verwendet. Die Photoemissionslinien von Aluminium und Sauerstoff, sowie von Kohlenstoff und Natrium und die Auger-KLL-Linie von Sauerstoff sind gekennzeichnet.

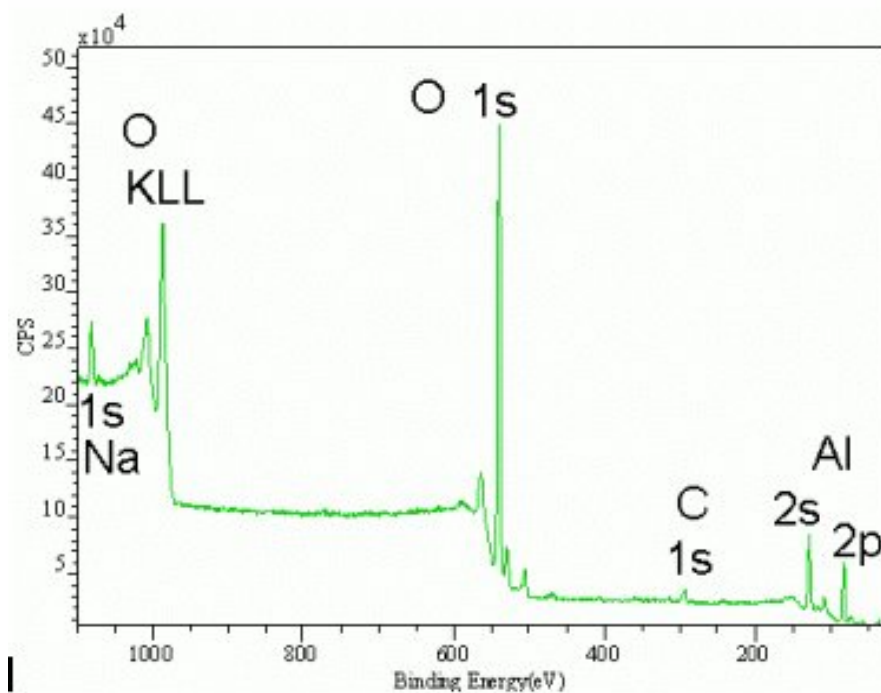


Abbildung 6-1: Photoemissionsspektrum einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten γ -Al₂O₃-Deckschicht (verwendete Strahlung: MgK _{α}).

Präparation reiner γ -Al₂O₃-Deckschichten

Das Böhmit-Sol wird mit einem Spin Coater auf die Keramiksubstrate aufgeschleudert. Nach [Senftleben (2002)] liegt die optimale Umdrehungsgeschwindigkeit bei 4000 rpm. Nach dem Auftrag müssen die Substrate sehr vorsichtig getrocknet werden. Während dieser Trocknung geliert das Sol und verfestigt sich zu einer spröden Schicht. Trocknungszeiten von 12 h bei 323 K an der Umgebungsatmosphäre gewährleisten, daß sich keine Schrumpfungsriss bilden bzw. sich die Schicht aufgrund zu hoher Spannungen von der Oberfläche der Substrate wieder ablöst. Im Anschluß an die Trocknung werden die Proben in einem Ofen für 7 h bei 873 K getempert. Diffraktometrische Untersuchungen ergeben, daß bei diesen Parametern Al₂O₃ ausschließlich in der γ -Modifikation vorliegt.

Eine Überprüfung im Lecksucher zeigt, daß die Substrate vor der Beschichtung deutlich höhere Durchlässigkeiten mit einer gleichzeitig sehr hohen Streuung aufweisen. Nach dem Aufbringen einer zusätzlichen γ -Al₂O₃-Deckschicht werden geringfügig niedrigere Durchlässigkeiten begleitet von einer erheblich niedrigeren Streuung festgestellt. Dieses Ergebnis kann dahingehend interpretiert werden, daß die hier hergestellten γ -Al₂O₃-Deckschichten zwar eine vergleichbare Porosität aufweisen, jedoch frei von größeren Defekten bzw. Schrumpfungsrissen etc. sind. Die γ -Al₂O₃-Deckschichten werden mit gleichbleibender Qualität aufgetragen.

Die Dicke einer präparierten γ -Al₂O₃-Schicht wird an einer Bruchfläche überprüft. In Abbildung 6-2 ist deutlich die sehr feine homogene Deckschicht von der darunter liegenden α -Al₂O₃-Schicht zu unterscheiden. Die gesamte Deckschicht ist etwa 6 μ m dick, abzüglich der Dicke der ursprünglich vorhandenen Deckschicht von 3 μ m ergibt sich also für die nachträglich aufgetragene γ -Al₂O₃-Schicht eine vergleichbare Dicke von ebenfalls etwa 3 μ m. Eine scharfe Grenzfläche zwischen den beiden γ -Al₂O₃-Schichten ist nicht erkennbar.

Abschließend werden Silberfilme auf unbehandelte Substrate und auf Substrate mit einer zusätzlichen γ -Al₂O₃-Deckschicht abgeschieden. Dabei werden die bereits optimierten Depositionsparameter (vgl. Kapitel 5: Schichtdicke 500 nm, Substrattemperatur 473 K, Sputterrate 30 nm/min) beibehalten.

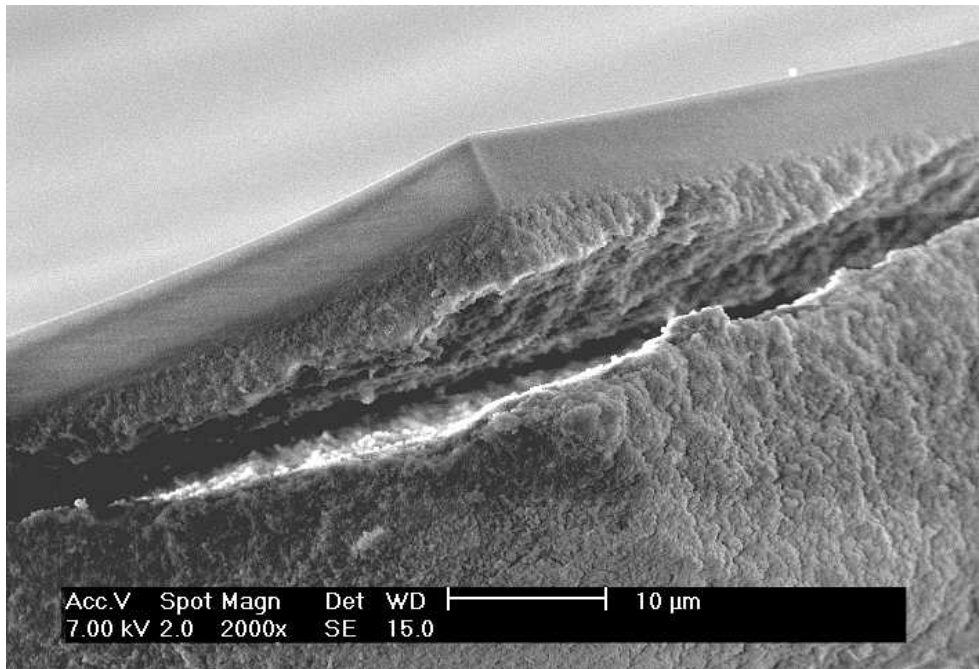


Abbildung 6-2: Bruchfläche eines Keramiksubstrates: Die homogene, feinkörnige $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht ist gut von der darunterliegenden (gebrochenen) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu unterscheiden.

Diese mit Silberfilmen beschichteten Substrate werden anschließend im Lecksucher hinsichtlich ihrer Dichtheit untersucht und verglichen.

Die Tests ergeben eine *sehr gute Dichtheit* (nahe der Leckrate der dichten Referenzprobe) der *mit einer zusätzlichen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht* versehenen Substrate. Die Leckrate konnte um eine Größenordnung weiter verringert werden und liegt jetzt um $4 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s. Die Proben werden durch die Messung nicht beschädigt.

Es werden Schältests (Peel Test) an den Silberfilmen durchgeführt. Bei diesen sehr empfindlichen und experimentell aufwendigen Tests werden Klebefilme an die Silberfilmenden angesetzt und dann versucht, die Silberfilme senkrecht zum Substrat abzulösen. Die Haftfestigkeit wird vom dem Meßgerät registriert bzw. die zur Ablösung notwendige Kraft/Flächeneinheit angezeigt. Dabei stellt sich heraus, daß die Silberfilme *nicht nur dichter* sind, sondern auch eine *verbesserte Haftung* auf den mit einer zusätzlichen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht versehenen Substraten aufweisen. Da die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschichten alle oben genannten Forderungen erfüllen, kann dieser Effekt nur auf eine geänderte Oberflächenmorphologie zurückzuführen sein. Bei [Senftleben (2002)] werden erste profilometrische Untersuchungen an unbehandelten Substratoberflächen und an Substraten mit zusätzlichen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschichten beschrieben. Entgegen der

Erwartungen lieferten die Messungen an den mit zusätzlichen γ -Al₂O₃-Deckschichten versehenen Substraten niedrigere Mittenrauhwerte R_a als die Messungen an den unbehandelten Substraten.

Zusammenfassung

Durch die Präparation einer zusätzlichen, hochreinen und defektfreien γ -Al₂O₃-Deckschicht per Sol-Gel-Verfahren können die Oberflächen der Keramiksubstrate so optimiert werden, daß darauf abgeschiedene Silberfilme erheblich gasdichter sind und außerdem besser auf den Substraten haften.

Fazit

Die Ursache der besseren Haftung ist noch nicht geklärt. Deshalb werden die morphologischen Untersuchungen der Substratoberflächen fortgesetzt. Eine ausführliche Diskussion folgt in Kapitel 6.3.

Eine weitere Steigerung der Haftung ist wünschenswert, damit auch bei erhöhten Temperaturen eine ausreichende Stabilität der Metall/Keramikverbunde gegeben ist. Aus diesem Grund werden die Böhmit-Sole bzw. die γ -Al₂O₃-Deckschichten mit unterschiedlichen Gehalten an Silber versetzt und der Effekt auf die Haftung der Filme untersucht.

6.2 Beschichtung von porösen Al₂O₃-Substraten mit modifizierten Böhmit-Solen

Durch den Einbau von Silber in die Oberfläche der Keramiksubstrate sollen zum einen Keimzentren für die während des Sputtervorganges auftreffenden Silberatome geschaffen werden. Der Haftkoeffizient von Silber soll so signifikant gesteigert werden. Außerdem können die aufgesputterten Silberatome mit dem bereits vorhandenen Silber in/auf der Oberfläche metallische Bindungen ausbilden. So bekommt das System einen partiell reaktiven Charakter. Aus der Literatur [Schmitt (1998)], [Sakka und Kozuka (1998)], [Hongbin et al. (1997)] sind verschiedene Techniken zur Integration von Metallen in Keramiken bekannt (vgl. Kapitel 2.6). Im wesentlichen lassen sich diese Arbeiten dem Anwendungsbereich Katalytik zuordnen.

Forderungen an die modifizierte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht

Das Silber liegt in feinverteilter, elementarer Form in der Deckschicht und an der Oberfläche der Deckschicht vor. Die Deckschicht wird nicht hinsichtlich ihrer Porosität verändert bzw. im Hinblick auf ihre Stabilität beeinträchtigt. Die Konzentration an der Oberfläche der Deckschicht ist hoch genug, um einen meßbaren Einfluß auf die adhäsiven Eigenschaften der Grenzfläche zu haben.

Informationen aus der Literatur/EG-Sicherheitsdatenblätter zur thermischen Stabilität von Silberverbindungen (s.u.) in Kombination mit eigenen Messungen (XPS, Abbildung 6-3) belegen eindeutig, daß Silber nach einer entsprechenden Wärmebehandlung in elementarer Form in/auf der Keramik vorliegt. Damit wäre eine der Forderungen bereits erfüllt.

Thermische Zersetzung von AgNO_3 : $> 717 \text{ K}$,

Ag_2O : $> 473 \text{ K}$,

$\text{AlN}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $> 408 \text{ K}$

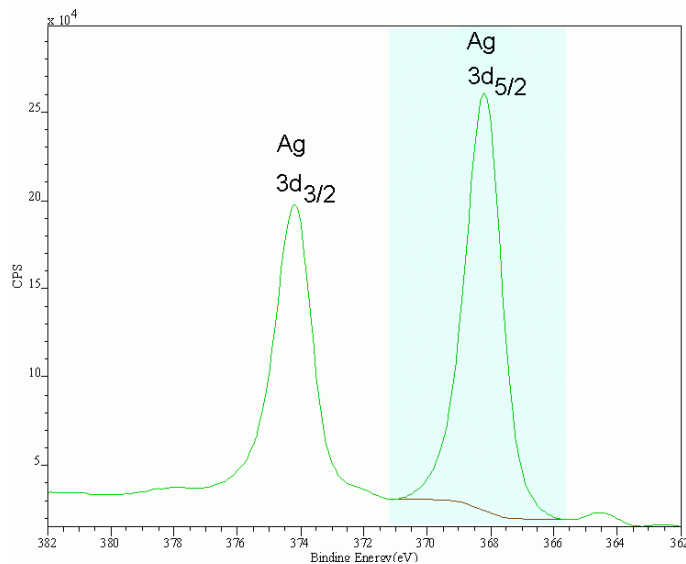


Abbildung 6-3: *Hochaufgelöste Aufnahme der Photoemissionslinien $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ von Silber – es werden keine Anzeichen für Silberoxid bzw. Silbernitrat gefunden. Silber liegt nach der Temperung in elementarer Form in und auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht vor.*

Bevor die eigentlichen Experimente beschrieben werden, soll hier noch kurz erläutert werden, worin die Unterschiede zwischen den per PVD-Verfahren auf reine Al_2O_3 -Keramiken deponierten Silberatomen und den vorher in die Keramik integrierten Silberatomen bestehen. In Tabelle 6-1 sind die charakteristischen Eigenschaften beider Varianten gegenübergestellt.

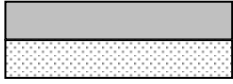
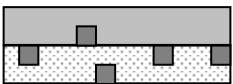
PVD-deponiertes Silber	Integriertes Silber
Kontakt Silber/Silber überwiegt	Kontakt Silber/Al ₂ O ₃ -Matrix überwiegt
<p>Grenzfläche 2-dimensional planar Grenzfläche 3-dimensional verzahnt</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;"> <ul style="list-style-type: none"> ■ deponiertes Silber ■ integriertes Silber □ Keramik bzw. Al₂O₃-Matrix </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	
Scharfer Übergang an der Grenzfläche Silberfilm/Keramiksубstrat	Diffuser Übergang des Silberfilms zur γ -Al ₂ O ₃ + Ag-Schicht und weiter zur silberfreien Keramik
Nicht-reaktives System: Anbindung durch Physisorption	Partiell reaktives System: Anbindung durch Physisorption und metallische Bindungen

Tabelle 6-1: *Vergleich der Grenzflächen in den Systemen Ag/Al₂O₃ und Ag/(AgNO₃+Al₂O₃)/Al₂O₃.*

Im weiteren Verlauf werden die unterschiedlichen experimentellen Ansätze zur Integration von Silber in die Deckschichten der Keramiksubstrate kurz vorgestellt. Weitere Details bzw. Vorversuche hierzu finden sich bei [Senftleben (2002)].

6.2.1 Variante 1 – Zugabe von kolloidal stabilisiertem Silber zum Böhmit-Sol

Unterschiedlich hohe Anteile an kolloidal stabilisiertem Silber (Fa. Sigma-Aldrich) werden im Böhmit-Sol gelöst. Anschließend werden Keramiksubstrate mit diesen Solen beschichtet, getrocknet und gesintert. Durch die Trocknung bzw. Sinterung werden die Proteinhüllen der Silberkolloide zerstört und vollständig zersetzt. Die Deckschicht verfärbt sich grau, bleibt aber stabil, und es entstehen trotz der veränderten Zusammensetzung keine Risse oder Defekte. Die Haftfestigkeit der Silberfilme wird mit einem einfachen Schältest – dem sogenannten Scotch Tape Test – (im Unterschied zum aufwendigeren Peel Test) überprüft. Bei diesem Test wird ein 12 mm breiter und etwa 20 mm langer Klebefilm (Fa. Scotch Tape: Crystal Clear Tape) auf den Silberfilm aufgebracht, leicht angedrückt und wieder abgezogen. Die Delamination des Filmes kann dann halbquantitativ ausgewertet werden. Eine Haftungssteigerung der aufgesputterten

Silberfilme durch die Integration des kolloidalen Silbers in die Deckschicht der Keramiksubstrate konnte mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden. Die Silberfilme werden durch das Klebeband vollständig von der Keramikoberfläche abgelöst. Eine TEM-Aufnahme der gelösten Silberkolloide gibt Aufschluß über die durchschnittliche Größe der Partikel. Abbildung 6-4 ist zu entnehmen, daß die Partikel einen Durchmesser von 5-15 nm haben. Die Oberflächenkonzentration des Silbers wird anhand der Intensitätsverhältnisse der Ag_{3d} und Al_{2p} auf ca. 0,5-0,8 % geschätzt (priv. Mitteilung K. Dolgner). Vermutlich ist die Oberflächenkonzentration zu niedrig, um die Haftung der gesputterten Silberfilme auf den Substraten zu beeinflussen. Erhöht man die Konzentration, so lösen sich die Silberkolloide nicht mehr vollständig im Sol, sondern beginnen auszuflocken.

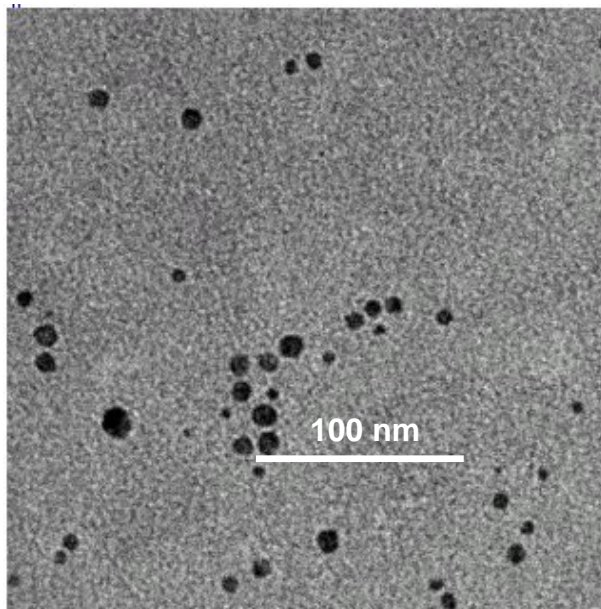


Abbildung 6-4: *Elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme von kolloidal stabilisierten Silberpartikeln, welche in Wasser gelöst und in starker Verdünnung auf ein TEM-Kupfernetz aufgetragen wurden; es ist nicht möglich, diese Teilchen abzubilden, wenn sie in die Al_2O_3 -Deckschicht eingebunden sind. Durchmesser der Silberpartikel 5-15 nm.*

Diese Versuchsreihe wird als nicht sehr erfolgversprechend abgebrochen. Stattdessen werden die Experimente mit Silbernitrat fortgesetzt.

6.2.2 Variante 2 – Lösung von Silbernitrat im Böhmit-Sol

Bei dieser Variante der Solmodifikation wird Silbernitrat direkt im Böhmit-Sol gelöst. Es stellt sich heraus, daß Silbergehalte oberhalb von 5 Gew.-% eine starke Zunahme der Viskosität der Sole bewirken und dadurch ein gleichmäßiger Auftrag in der gewünschten Schichtdicke unmöglich wird. Sehr geringe Gehalte an Silbernitrat verändern die Viskosität kaum, statt dessen tritt hier ein anderes Problem auf. Silbernitrat ist sehr lichtempfindlich, und es setzt schon vor dem Auftrag eine

photochemische Reaktion ein, deren festes Produkt Silber sich an der Keramikoberfläche in unregelmäßigen Schlieren abscheidet. Nach dem Trocknen sind die Deckschichten zwar noch intakt, nach der Temperung bei 873 K für 7 h sind jedoch alle auf diese Weise präparierten Schichten gerissen und haben sich zu großen Teilen von der Oberfläche der Keramik abgelöst (vgl. Abbildung 6-5).

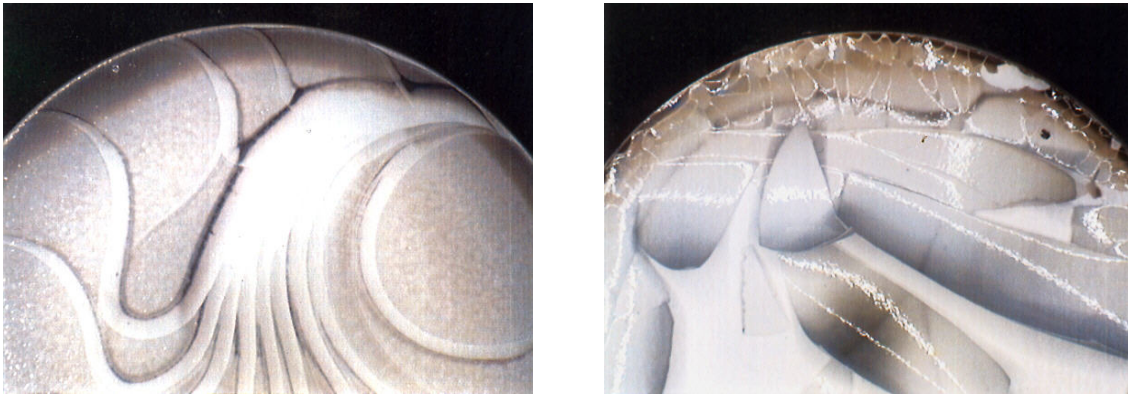


Abbildung 6-5: Links – Aufnahme einer Keramikoberfläche, welche im Spin Coater mit einem AgNO₃-haltigen Böhmit-Sol beschichtet und auf einer Heizplatte bei 323 K für 12 h getrocknet wurde. Rechts – Aufnahme einer ähnlichen Probe, welche getrocknet und zusätzlich bei 873 K für 7 h getempert wurde.

6.2.3 Variante 3 – Zugabe von Silbernitratlösung zum Böhmit-Sol

Diese Variante der Silberintegration in Böhmit-Sole bzw. Al₂O₃-Schichten wurde bereits in Vorversuchen von [Senfleben (2002)] als erfolgversprechend bewertet. Eine 0,1 mol Silbernitratlösung wird im Mengenverhältnis 1:3 zum Böhmit-Sol zugegeben und unter Lichtabschluß im Ultraschallbad homogenisiert. Auch das Aufspleudern des Gemisches geschieht unter Lichtabschluß, so daß das Silber nicht vorzeitig ausfällt und keine Schlieren wie in Abbildung 6-5 entstehen. In Abbildung 6-6 ist die Bruchfläche einer so hergestellten γ -Al₂O₃-Schicht zu sehen. Der Doppelpfeil markiert die mikro- bis mesoporöse Schicht, welche sich deutlich von dem (rechts oben) anschließenden makroporösen α -Al₂O₃-unterscheidet. Die Dicke dieser zwei Schichten (ursprünglich vorhandene Deckschicht + selbst präparierte Schicht) beträgt etwa 6 μ m, die Dicke der beiden einzelnen Schichten also etwa 3 μ m (vgl. Abbildung 6-2). Helle kleine Partikel sind gleichmäßig über die gesamte Bruchfläche der γ -Al₂O₃-Schicht verteilt. Eine Elementanalyse (EDX) ergibt, daß es sich hierbei um Silberpartikel handelt.

Im Mittel haben diese Partikel einen Durchmesser von 100-150 nm. In der Arbeit von [Senftleben (2002)] wurden Silberfilme auf derartig präparierte Substrate aufgesputtert und Schältests an diesen Filmen durchgeführt. Da die dünnen Silberfilme (500 nm) jedoch oftmals am Ansatz reißen, bevor sie sich vom Substrat lösen, können hier keine Meßwerte für die Haftfestigkeit aufgenommen werden. Dieses Verhalten kann als Anzeichen für eine signifikante Haftungssteigerung gewertet werden. Die Silberfilme dieser Versuchsreihe konnten nach [Senftleben (2002)] mit dem damals verwandten Klebefilm nicht abgelöst werden.

Die Oberflächenkonzentration des Silbers wird anhand der Intensitätsverhältnisse der Ag_{3d} und Al_{2p} -Emissionslinien auf ca. 0,7-1,3 % geschätzt (priv. Mitteilung K. Dolgner). Im Scotch Tape Test (vgl. Kapitel 6.2.1) zeigt sich, daß die Filmhaftung zwar verbessert, jedoch noch immer unzureichend ist. Die Silberfilme werden auch bei dieser Vorbehandlung vollständig vom Substrat abgelöst.

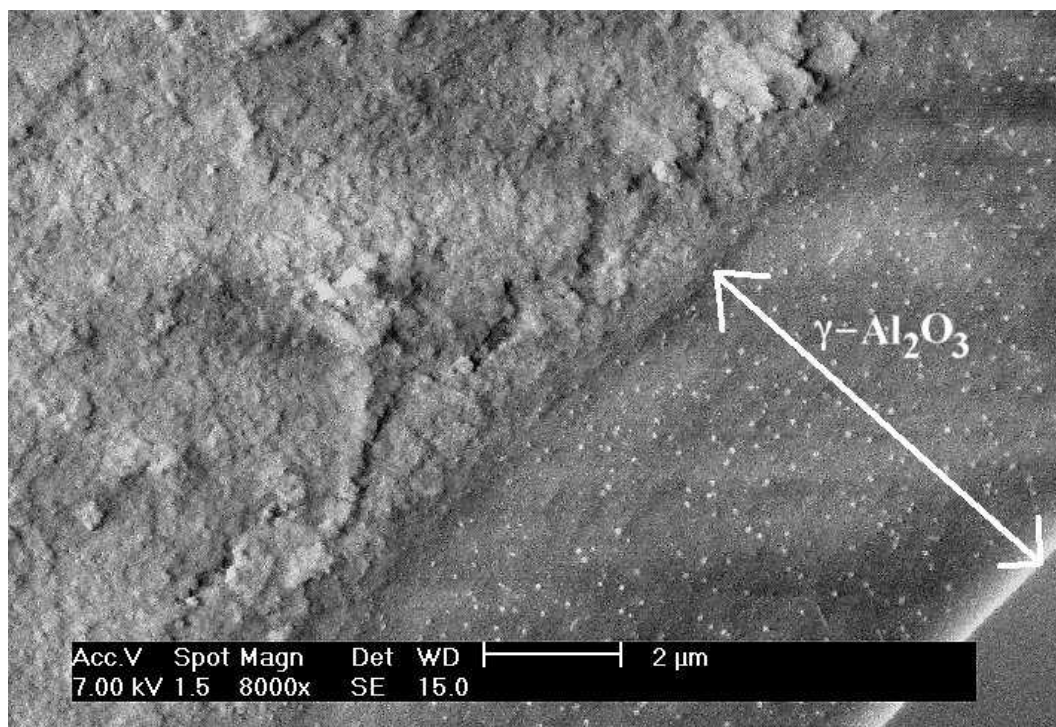


Abbildung 6-6: Aufsicht auf eine Bruchfläche des Keramiksubstrates. Der Doppelpfeil markiert die mikro- bis mesoporöse $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, welche sich deutlich von dem (links oben) anschließenden $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ unterscheidet; die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht besteht aus zwei einzelnen Schichten, deren Grenzfläche nicht zu erkennen ist; insgesamt ist die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht etwa 6 μm dick.

6.2.4 Variante 4 – Auftrag einer Silbernitratlösung auf die γ -Al₂O₃-Schicht

Die letzte Versuchsreihe zum Thema Haftungssteigerung durch Silberintegration setzt die Experimente der Variante 3 fort. Silbernitrat wird in Wasser gelöst, jedoch im Unterschied zu den vorherigen Experimenten nicht mit dem Sol vermischt und auf die Substrate aufgeschleudert, sondern nachträglich auf die bereits gesinterte (873 K, 7 h, atm) reine γ -Al₂O₃-Schicht aufgetragen. Dadurch soll versucht werden, die Oberflächenkonzentration des Silbers signifikant zu erhöhen, um so eine noch bessere Anbindung der im Anschluß aufgesputterten Silberfilme zu erreichen. Die Silbernitratlösung wird unter Lichtabschluß aufgetragen, so daß das Silbersalz möglichst lange im gelösten Zustand bleibt und dadurch seine Mobilität behält. Auf diese Weise kann das Silbernitrat in die Poren bzw. zwischen die einzelnen Al₂O₃-Partikel gelangen und dort die Verankerung des Silberfilmes ermöglichen. Erst dort fällt das Silbernitrat durch das Eindampfen des Lösungsmittels aus und zersetzt sich während der späteren Wärmebehandlung (673 K, 1 h, ca. 10⁻⁶ mbar) zu Silber und Stickoxiden. In Abbildung 6-7 sind diese Überlegungen schematisch dargestellt.

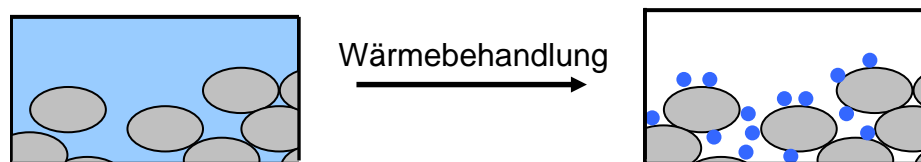


Abbildung 6-7: *Keramikoberflächen: Links – Silbernitratlösung verteilt sich zwischen den Al₂O₃-Partikeln der obersten Schicht; Rechts – Silbernitrat fällt aus und zersetzt sich.*

Spin Coating

Beim Aufschleudern der AgNO₃-Lösung entstehen Schlieren, ähnlich Abbildung 6-5. Lokal begrenzte sehr hohe Silbergehalte wechseln sich ab mit großflächig sehr niedrigen Silbergehalten. Auf diese Oberflächen aufgesputterte Silberfilme zeigen keine Haftungssteigerung. Das Silber muß homogener und mit gleichbleibend hoher Konzentration über die gesamte Fläche der Keramiksubstrate abgeschieden werden.

Dip Coating

Ein wiederholtes Eintauchen der Substrate zur Erzeugung hoher Silbergehalte an der Keramikoberfläche führt dazu, daß sich die porösen Substrate mit der Silberlösung vollsaugen. Ein Großteil des Silbers wird ins Innere der Keramik gespült. Dieser Schwammeffekt ist nicht erwünscht. Nichtsdestotrotz kann auf diese Weise eine hohe Silberkonzentration an der Oberfläche und eine homogene Verteilung des Silbers über große Bereiche des Substrates erreicht werden. Allerdings entwickelt sich bei einer Tauchbeschichtung in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit des Tauchkörpers und der Viskosität der Tauchlösung ein Schichtdickengradient. Angewandt auf dieses System gibt es also Bereiche höherer Silberkonzentration und Bereiche niedrigerer Silberkonzentration. Da die Proben in einer zufälligen Orientierung (Abbildung 6-8) mehrfach eingetaucht werden, kommt es zu einer Überlagerung der unterschiedlichen Bereiche.

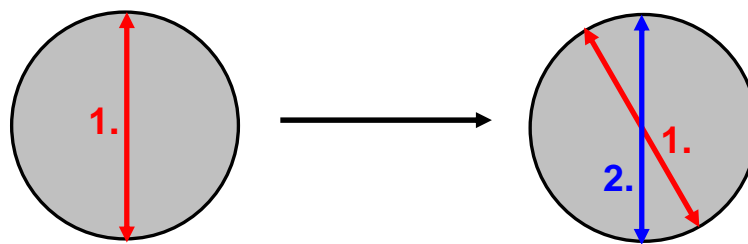


Abbildung 6-8: Zwei aufeinanderfolgende Tauchgänge: Bei dem zweiten Tauchgang (blau) ist das Substrat leicht gegen die Tauchrichtung des ersten Tauchganges (rot) verdreht.

Nach dem Trocknen auf einer Heizplatte (12 h, 323 K) werden die Substrate im Vakuum (10^{-6} - 10^{-7} mbar) für 1 h bei 673 K getempert und anschließend im Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Die Oberflächenmorphologie der Substrate ist sehr heterogen. In Abbildung 6-9 sind verschiedene rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen so zusammengestellt, daß die drei charakteristischen Strukturen und ihre räumliche Verteilung deutlich werden. Oben rechts ist ein Ausschnitt abgebildet, auf dem zwei Generationen gut kristallisierter Silberpartikel zu erkennen sind. Eine mögliche Ursache dieser bimodalen Verteilung ist das mehrfache Tauchen und Überlagern verschiedener Silberschichten unterschiedlicher Dicke. Nach der Wärmebehandlung liegen große, teilweise aus mehreren kleineren Teilchen aggregierte Silberpartikel neben erheblich kleineren vor. Es gibt keine gesicherten Anzeichen dafür,

daß es sich hier um einen reinen Wachstumseffekt handelt, bei dem die größeren Teilchen durch Aufzehrung der kleineren Teilchen wachsen.

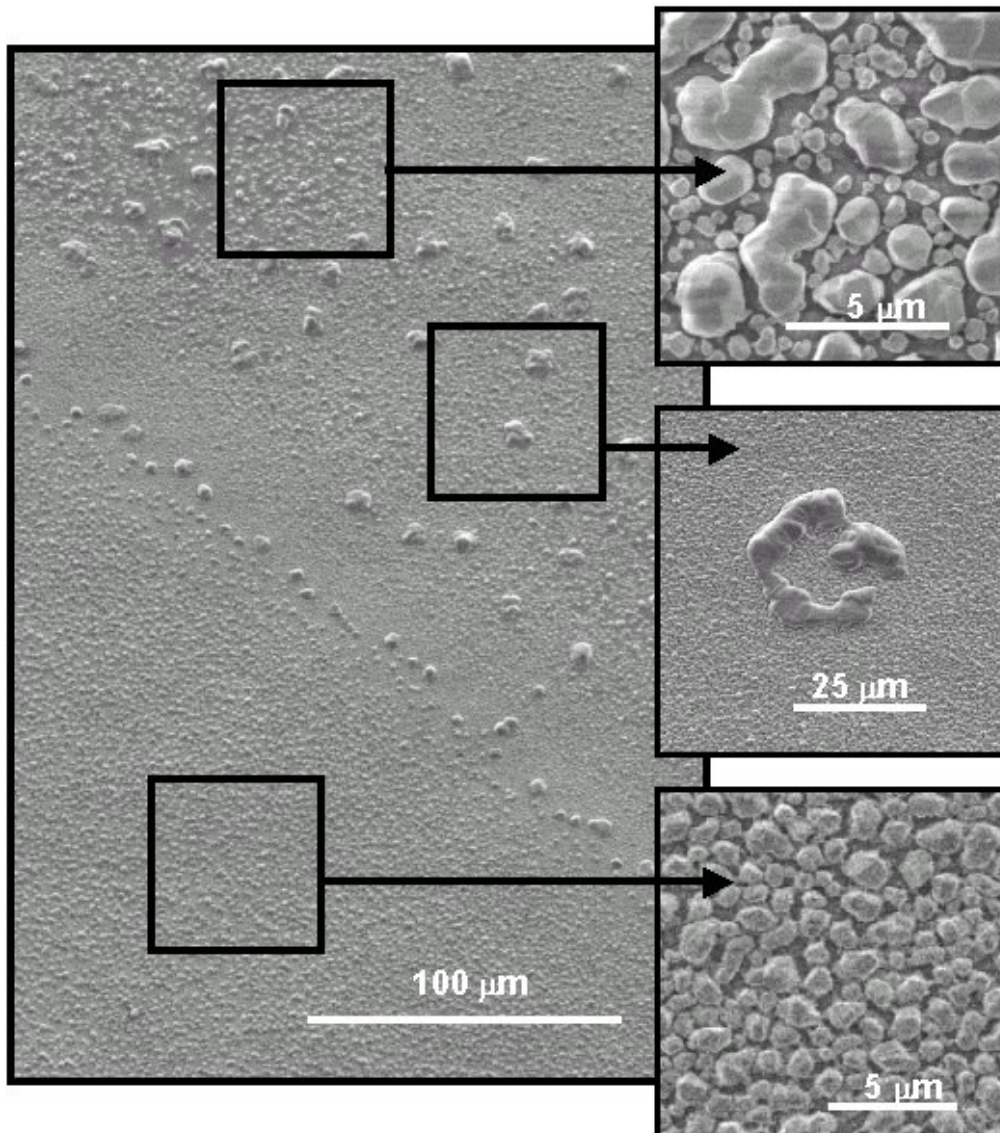


Abbildung 6-9: *Typische Strukturen der nach dem oben beschriebenen Tauchverfahren präparierten Silberpartikel auf der Oberfläche eines porösen Keramiksubstrates: Die markierten Bereiche geben keine exakten Ausschnitte wieder. Sie sollen verdeutlichen, wo die rechts gezeigten Detailaufnahmen in der Übersicht einzuordnen sind.*

Mitte rechts ist eine ringförmige, häufig auftretende Struktur gezeigt, welche vermutlich durch aufsteigende Luftblasen während des Trocknens entsteht. Wenn sich durch das Tauchverfahren die Poren der Keramik mit der Silbernitratlösung füllen, wird die Luft aus den Poren verdrängt. An der Oberfläche der Keramik bilden sich Luftblasen in der

Silbernitratlösung, welche dann beim Verdampfen des Lösungsmittels derartige Ringe aus Silber hinterlassen.

Unten rechts sind die „normalen“ Silberpartikel abgebildet, welche verhältnismäßig dicht gepackt und unimodal verteilt weite Bereiche der Substratoberfläche bedecken.

Auf derartige Oberflächen aufgesperrte Silberfilme zeigen eine sehr gute Haftung. Durch den Scotch Tape Test werden die Silberfilme nicht beschädigt. Diese Haftungssteigerung wird im sich anschließenden Diskussionsteil zusammen mit der schwachen Haftungssteigerung auf reinen Al_2O_3 -Schichten ausführlich diskutiert. Dort wird auch auf die durchschnittliche Teilchengröße und die Rauheit dieser Substrate eingegangen.

„High-T. Coating“

Einzelne Tropfen der AgNO_3 -Lösung werden auf die vorgeheizte Keramik (348 K) aufgesetzt. Die Ausdehnung der Luft in den Poren bei gleichzeitigem Verdampfen des Lösungsmittels verhindert das Eindringen der Tropfen. Die Silbernitratlösung bleibt an der Oberfläche des Substrates und breitet sich auch lateral nur geringfügig aus. Der oben beobachtete Schwammeffekt tritt nicht auf (vgl. Abbildungen 6-10 und 6-11). Die Verfärbung der Keramik, insbesondere der abrupte Übergang vom dunklen zum hellen Bereich in Abbildung 6-12 dokumentieren diesen Sachverhalt. Ein mit einer Kamera und einem Heitzisch ausgestattetes Kontaktwinkelmeßgerät wurde dazu benutzt, diesen Vorgang in situ zu beobachten.

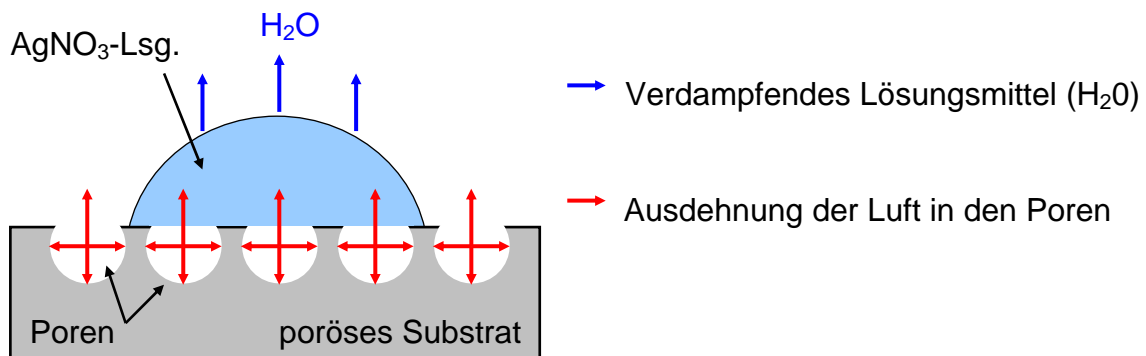


Abbildung 6-10: Tropfen einer AgNO_3 -Lösung auf einer porösen Keramik: Die oberflächennahen Poren sind weiß dargestellt; die roten Pfeile deuten die Bewegung der sich ausdehnenden Luft in den Poren an. Diese erzeugt einen Gegendruck gegen den aufgesetzten Tropfen und verhindert so ein Eindringen des Tropfens.

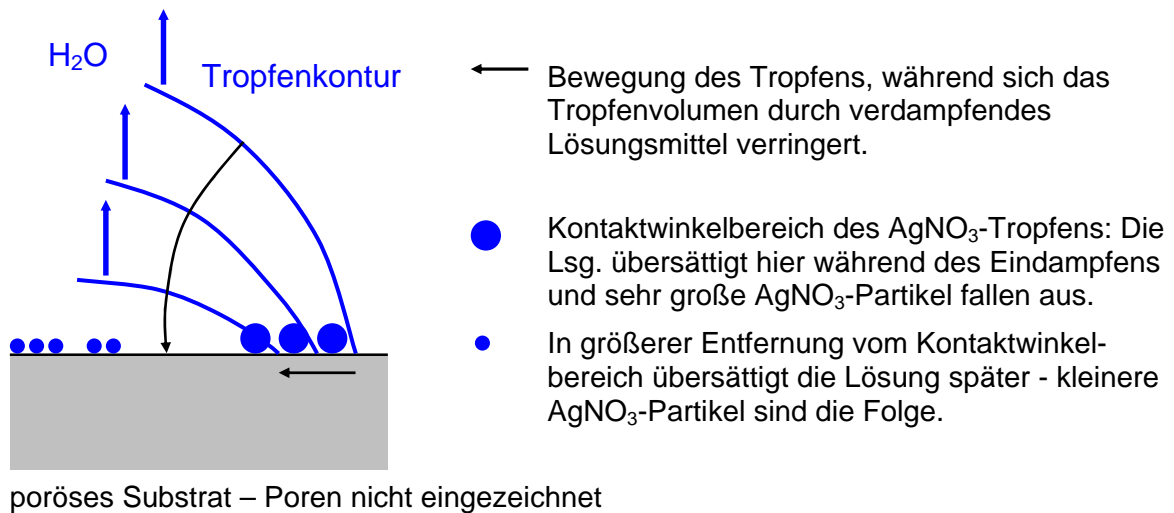


Abbildung 6-11: Ausschnittsvergrößerung aus dem Randbereich eines Tropfens.

Während des Trocknens flacht der Tropfen ab, zieht sich aber nur geringfügig zusammen. Die Bewegung des Tropfens ist auf der rauhen Substratoberfläche stark gehemmt. Im Kontaktwinkelbereich übersättigt die Silbernitratlösung und Silbernitrat fällt aus. Das Silbernitrat zersetzt sich, beschleunigt durch die Wärmebehandlung bei 673 K im Vakuum (10^{-6} - 10^{-7} mbar). Im Bereich der Tropfenränder bilden sich sehr große, gut kristallisierte Silberpartikel (Abbildungen 6-11 und 6-13). Im inneren Bereich des Tropfens bzw. mit größerer Entfernung von den Tropfenrändern zum Zentrum des Tropfens hin entwickelt sich eine homogene Schicht kleinerer Silberpartikel (Abbildung 6-11 und 6-13).

Mehrere Tropfen 0,1 molarer AgNO₃-Lösung werden nacheinander in der Mitte der vorgeheizten Keramik abgesetzt. Während des Trocknens und der zunehmenden Verfärbung durch die fortschreitende Zersetzung des Silbernitrats entwickelt sich ein System konzentrischer Ringe.



Abbildung 6-12: Aufnahme eines Keramiksubstrates nach mehrfachem Aufsetzen und Eindampfen eines Tropfens der AgNO₃-Lösung. Es hat sich ein System konzentrischer Ringe gebildet, deren unterschiedlicher Färbung mit der Silberkonzentration an der Oberfläche zusammenhängt.

Die verfärbten Bereiche, insbesondere die Randbereiche dieser Ringe, wurden vor und nach dem Sintern im Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Abbildung 6-13 zeigt eine Übersichtsaufnahme und eine Ausschnittsvergrößerung aus dem verfärbten Bereich von Abbildung 6-12. Die Übersichtsaufnahme wurde so aufgenommen, daß rechts eine Abschnitt eines Ringes (ehemaliger Tropfenrand) zu sehen ist, und links ein Teil der Oberfläche zwischen den einzelnen Ringen oder Tropfenrändern gezeigt wird. Die gesamte Fläche ist von kleinen Silberpartikeln (ca. 200 nm) bedeckt. Im Bereich des Tropfenrandes sind die Kristallite erheblich größer (ca. 2-3 μm).

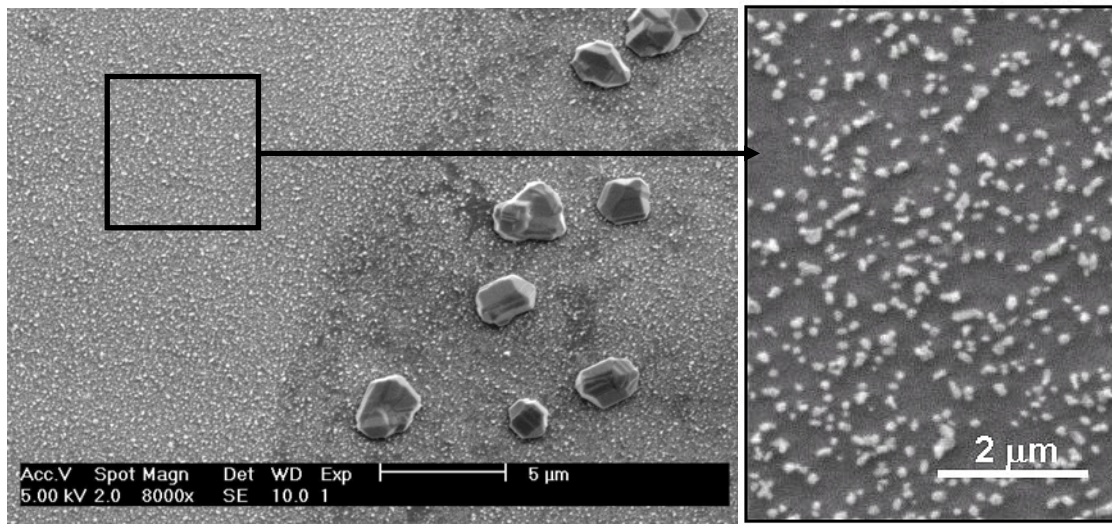


Abbildung 6-13: *Übersicht und Ausschnittvergrößerung des mit Silbernitratlösung behandelten Bereiches des Keramiksubstrates. Links sind sehr große Silberkristallite zu erkennen, deren Entstehung in Abbildung 6-11 und im Text erklärt wird. Der Hauptanteil der behandelten Fläche wird von den rechts gezeigten, unimodal verteilten, kleinen Silberpartikeln bedeckt.*

Auf derartige Substrate werden 500 nm dicke Silberfilme abgeschieden. Ein Scotch Tape Test an diesen Filmen führt zu dem Ergebnis, daß die Haftfestigkeit im Bereich der mit Silbernitratlösung behandelten Deckschicht erheblich höher ist als auf der reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht. Abbildung 6-14 zeigt die Aufnahmen einer besputterten Probe vor und nach dem Scotch Tape Test.

Im linken Bild kann anhand der veränderten Reflexion des Silberfilmes die Kontur des darunter befindlichen, kreisrunden, mit Silbernitratlösung behandelten Bereiches von der umgebenden reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht unterschieden werden. Im rechten Bild hat

sich der Silberfilm im Bereich der reinen γ -Al₂O₃-Deckschicht vollständig abgelöst, im Bereich der Silbernitratbehandlung wurde er jedoch nicht beschädigt.

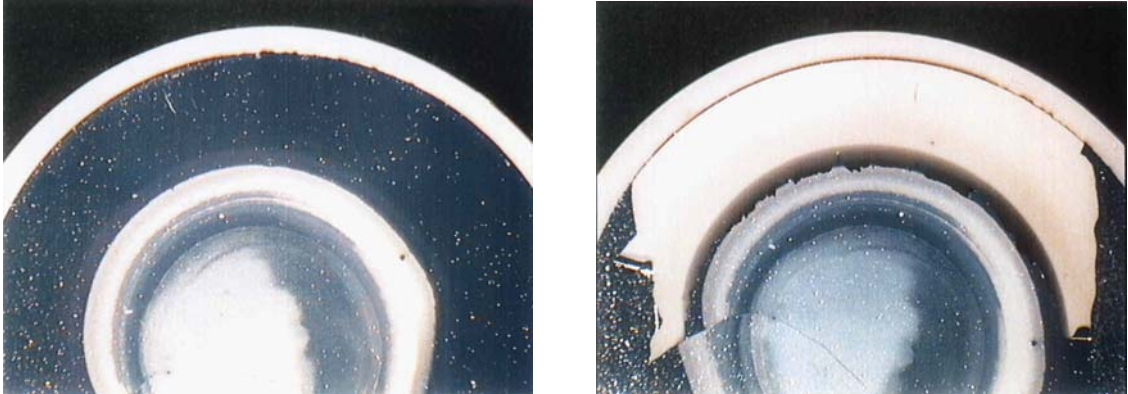


Abbildung 6-14: Links – mit Silbernitratlösung behandeltes Keramiksubstrat + 500 nm Silberfilm (gesputtert) vor dem Scotch Tape Test. Rechts – dieselbe Probe nach dem Scotch Tape Test. Im Bereich der Vorbehandlung mit Silbernitratlösung haftet der Silberfilm sehr gut an der Keramikoberfläche. Außerhalb dieses Bereiches löst sich der Silberfilm vollständig vom Substrat ab.

“Spray Coating”

Diese Methode stellt eine Weiterentwicklung des zuletzt beschriebenen Verfahrens dar. Anstatt eines großen Tropfens werden mit einem Zerstäuber viele, kleine, statistisch verteilte Tropfen auf die vorgeheizte (348 K) Substratoberfläche aufgesprüht. Auf diese Weise entstehen gleichmäßig verteilte Zentren hoher Silberkonzentration. Abbildung 6-15 (links) zeigt die Fotografie einer derartigen Probe nach der einstündigen Temperung bei 673 K und 10^{-6} - 10^{-7} mbar. Die Silberpartikel sind durchschnittlich 250 nm groß und annähernd statistisch über die γ -Al₂O₃-Deckschicht des Substrates verteilt (Abbildung 6-15 (rechts)). Ein Scotch Tape Test ergibt, daß gesputterte Silberfilme auf derartigen Oberflächen sehr gut haften. Damit ist diese Versuchsreihe abgeschlossen.

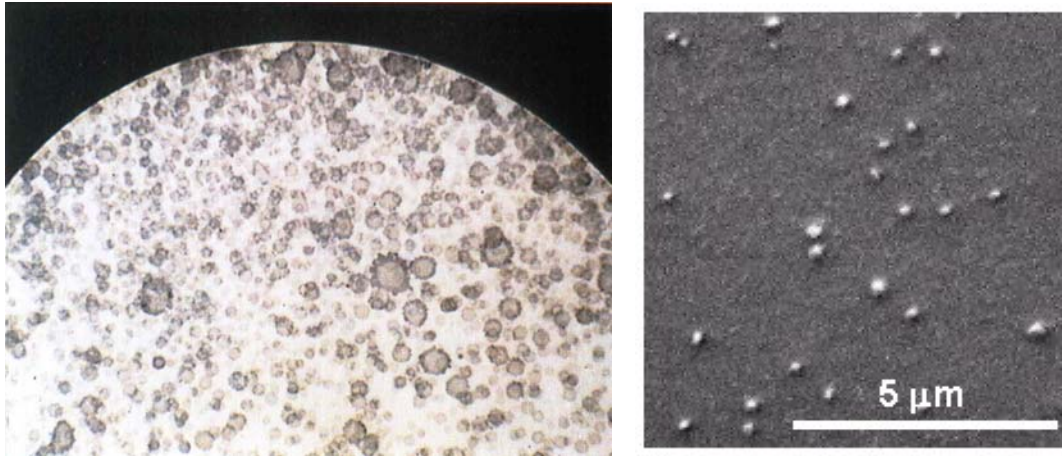


Abbildung 6-15: Links - Aufnahme einer mit Silbernitratlösung besprühten Probe. Rechts - REM-Aufnahmen der Oberfläche der links gezeigten Probe nach Temperung. Die hellen Partikel wurden als Silbercluster identifiziert (EDX).

Zusammenfassung

Die Qualität der Keramiksubstrate kann durch eine zusätzliche Deckschicht signifikant verbessert werden. Die Leckraten von Silberfilmen auf diesen Keramiken liegen reproduzierbar in der Größenordnung der Leckrate der dichten Referenzprobe.

Zwei haftungssteigernde Effekte werden im Vergleich zu den unbehandelten Substraten beobachtet, nämlich erstens eine schwache Haftungssteigerung den reinen zusätzlichen γ -Al₂O₃-Deckschichten und zweitens eine starke Haftungssteigerung auf den mit Silber modifizierten γ -Al₂O₃-Deckschichten.

Fazit

Zur Klärung der zur Haftungssteigerung führenden Mechanismen müssen die Oberflächen der unbehandelten, mit reinem Böhmit-Sol beschichteten und mit AgNO₃-Lösung behandelten Keramiken untersucht und verglichen werden. Im anschließenden Diskussionsteil wird ausführlich diskutiert, worauf diese beiden Effekte zurückzuführen sind.

6.3 Ursachen der Haftungssteigerung

In der Einführung (vgl. Kapitel 2.6) wird ein Überblick über die verschiedenen theoretischen und experimentellen Arbeiten zum Thema Haftung und Haftungssteigerung gegeben. Das System Ag/Al₂O₃ wird in den zitierten Arbeiten übereinstimmend als nicht-reaktives System eingestuft. Demnach bildet sich die Grenzfläche dieses Systems primär durch Physisorption [Zhukovskii et al. (1998)] und [Lipkin et al. (1997)].

Im Verlauf der oben beschriebenen Experimente zur Optimierung der Substratoberflächen mit Hilfe von zusätzlichen γ -Al₂O₃-Deckschichten werden haftungssteigernde Effekte beobachtet, deren Ursache geklärt werden muß. Die Tatsache, daß erstens eine schwache Haftungssteigerung auf reinen γ -Al₂O₃-Deckschichten und zweitens eine erhebliche Haftungssteigerung auf mit AgNO₃-Lösung modifizierten γ -Al₂O₃-Deckschichten festgestellt wird, stützt die Vermutung, daß hier mehrere unterschiedliche Mechanismen beteiligt sind. Da die zusätzlich aufgetragenen reinen γ -Al₂O₃-Deckschichten bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Modifikation mit den ursprünglichen Substratoberflächen identisch sind, muß die Ursache für die bessere Haftung in ihrer morphologischen Beschaffenheit bzw. ihrer Mikrogeometrie zu finden sein.

Erste profilometrische Messungen haben ergeben (vgl. [Senfleben (2002)]), daß der Mittenrauhwert R_a der Substratoberflächen mit der verbesserten Silberfilmhaftung *niedriger* ist als bei den unbehandelten Substratoberflächen. Dieses Ergebnis ist zunächst nicht zu verstehen, da intuitiv *höhere* Rauwerte mit einer verbesserten Haftung verbunden werden. Höhere Rauwerte werden allgemein mit einer größeren Oberfläche und damit auch mit einer größeren Kontaktfläche gleichgesetzt.

Aus diesem Grund werden ähnliche Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop fortgesetzt. Diese Messungen liefern nicht nur die Mittenrauhwerte, sondern ermöglichen eine detailliertere Betrachtung der strukturellen Details der Oberflächen. Abbildung 6-16 zeigt einen im Non-Contact Mode aufgenommenen 20x20 μ m-Scan einer γ -Al₂O₃-Schicht. Deutlich erkennbar sind die präparationsbedingten (Sol-Gel-Prozeß) rundlichen γ -Al₂O₃-Partikel. Diese Partikel bilden ein mikro- bis mesoporöses Netzwerk, welches sich über die darunter befindlichen Erhebungen und Vertiefungen des α -Al₂O₃-Körpers legt.

Wie bereits in Abbildung 6-2 gezeigt wurde, sind die Lagen des $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Körpers aus erheblich größeren Einzelpartikeln als die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht aufgebaut, wodurch eine sehr viel größere Oberfläche entsteht. Die nur 3 μm dicke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht überdeckt diese Strukturen zwar gleichmäßig, kann sie jedoch nicht vollständig ausnivellieren. Folglich überlagern sich an der Oberfläche der Keramiksubstrate mehrere Rauheiten auf verschiedenen Längenskalen bzw. mit unterschiedlichen Frequenzen.

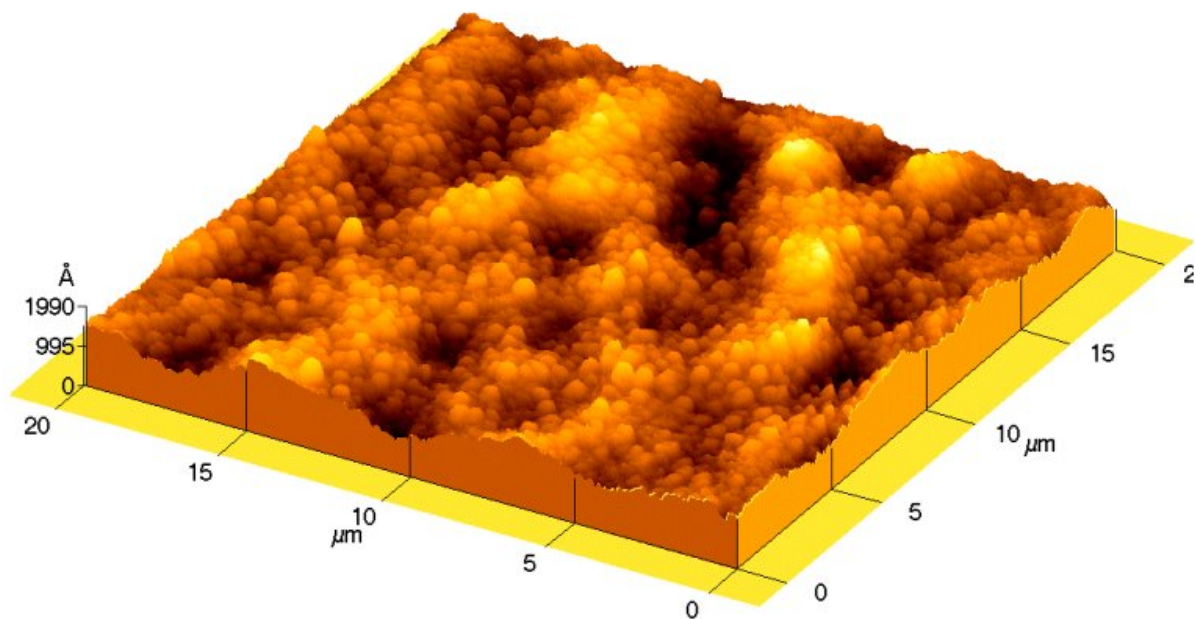


Abbildung 6-16: *AFM-Aufnahme der Oberfläche eines unbehandelten Keramiksubstrates, Darstellung 10fach überhöht, Non-Contact Mode.*

Nach [Persson und Tosatti (2001)] tragen je nach System und Beschichtungs- bzw. Verbindungstechnik nur bestimmte Frequenzen zur Grenzflächenbildung und damit zur Adhäsion bei. Es gilt demnach zu untersuchen, wie sich die Rauhwerte auf den verschiedenen Längenskalen bei unterschiedlicher Oberflächenbehandlung zueinander verhalten. Im Kapitel 3.2.3 ist bereits beschrieben, wie durch Anpassung und Subtraktion eines Polynom 6. Grades (empirisch optimiert) die Mittenrauhwerte soweit reduziert werden, daß nur die mikrogeometriebestimmenden, höherfrequenten Anteile und nicht die niederfrequente Welligkeit der Oberflächen berücksichtigt werden.

Abbildung 6-17 faßt die Ergebnisse dieser Messungen und Berechnungen zusammen. Aufgetragen sind die bereits reduzierten Mittenrauhwerte der drei unterschiedlichen Substrate gegen die Scanweiten $10 \times 10 \mu\text{m}$, $20 \times 20 \mu\text{m}$ und $50 \times 50 \mu\text{m}$. Oberhalb einer Scanweite von $20 \mu\text{m}$ liefern die AFM-Messungen höhere Mittenrauhwerte für

unbehandelte Substrate. Dieses Ergebnis bestätigt die Experimente von [Senffleben (2002)]. Unterhalb von 20 μm sind dagegen die Mittenrauhwerte der mit zwei zusätzlichen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten versehenen Substrate höher.

Mit anderen Worten, die Rauheit ist auf der *für die Adhäsion entscheidenden Längenskala* erhöht worden, während gröbere Strukturen durch die zusätzlichen Deckschichten weiter ausnivelliert werden. Die Mittenrauhwerte der mit AgNO₃-Lösung behandelten Oberflächen sind für alle Scanweiten erheblich höher, als die reinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen. Für diese Proben wurde eine sehr gute Haftung der Silberfilme an den Substraten festgestellt (vgl. Abbildung 6-14). Es trat keine Schädigung im Scotch Tape Test auf.

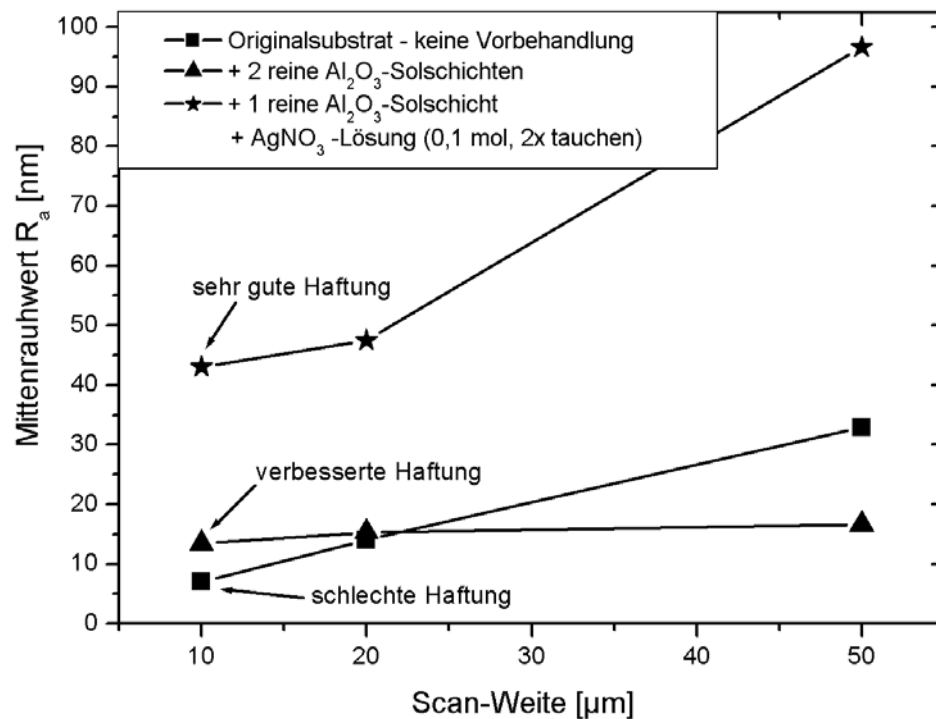


Abbildung 6-17: Mittenrauhwerte R_a unterschiedlich behandelter Keramikoberflächen in Abhängigkeit von der eingestellten Scan-Weite des AFM.

Ein Vergleich mit der Arbeit von [Stromswold et al. (1994)] zeigt, daß auch hier nicht die allgemeine Tendenz – höhere Rauheit = verbesserte Grenzflächeneigenschaften – experimentell nachgewiesen werden kann. Nach [Stromswold et al. (1994)] gibt es für jedes System eine *optimale Rauheit*, die *nicht zwangsläufig einer sehr hohen Rauheit* entspricht. Ober- und unterhalb dieses Rauwertes verschlechtert sich die Bruchzähigkeit. Entscheidend für die Bruchzähigkeit ist, daß die beiden in Kontakt gebrachten

Oberflächen bezüglich ihrer Morphologie aufeinander abgestimmt sind. Dann kann durch Verzahnung der Oberflächen die effektive Kontaktfläche maximiert werden. So liegt z. B. die für die Bruchzähigkeit der von [Stromswold et al. (1994)] untersuchten Lotverbindung optimale Rauheit bei $R_a = 40$ nm. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Mittenrauhwert der mit AgNO_3 -Lösung behandelten Oberflächen dieser Arbeit. [Stromswold et al. (1994)] haben die Rauhwerte ihrer Proben anhand der Größe von Abrasivpartikeln auf Naßschliffpapier bestimmt. Es ist nicht bekannt, ob diese Methode mit den hier angewandten Methoden (Profilometer, AFM) direkt verglichen werden kann. Die Ergebnisse von [Stromswold et al. (1994)] zeigen jedoch deutlich, daß die Interpretation von Mittenrauhwerten bezüglich der adhäsiven Eigenschaften von Grenzflächen schwierig ist. Darüber hinaus ist der Mittenrauhwert allein keine sehr aussagekräftige Größe bei der Beschreibung bzw. Erklärung von Adhäsionsphänomenen. Grundsätzlich unterschiedlich strukturierte Oberflächen können gleiche Mittenrauhwerte aufweisen. Charakteristische Abweichungen werden erst erkennbar, wenn der Meßbereich angepaßt wird. Aus diesem Grund und um die Oberflächen besser zu verstehen, sollten weitere morphologische Details untersucht und hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Haftfestigkeit ausgewertet werden.

[Soro et al. (1998)] haben einen neuen Parameter definiert, um Oberflächen zu beschreiben. Sie bezeichnen das Verhältnis $R_m:S_m$ der gemittelten Rauhtiefe R_m zum mittleren Abstand der Profilspitzen S_m als mittlere Steigung einer Oberfläche.

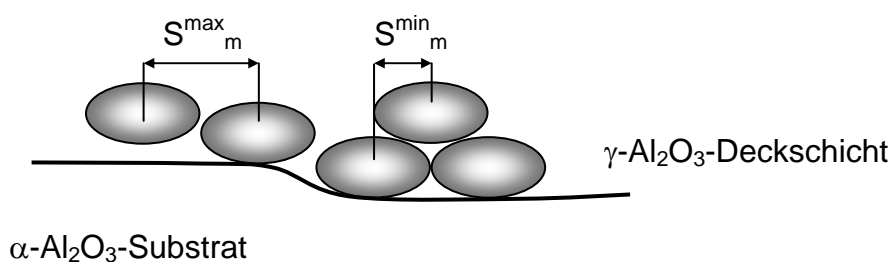


Abbildung 6-18: Vereinfachte Darstellung einer Substratoberfläche mit einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht: Die einzelnen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel liegen neben- und übereinander und bilden die Profilspitzen und -täler. Der mittlere Profilspitzenabstand S_m bewegt sich zwischen dem minimalen Abstand S_m^{\min} (Partikelradius) und dem maximalen Abstand S_m^{\max} (Partikeldurchmesser).

Ein ähnliches Verhältnis konnte für die Oberflächen der Keramiksubstrate dieser Arbeit berechnet werden. Neben dem Mittenrauhwert R_a liefert das Flächenanalyseprogramm

des Rasterkraftmikroskops auch die gemittelte Rauhtiefe R_{tm} . In Anlehnung an [Soro et al. (1998)] werden zwei Profilspitzenabstände S_m definiert. Ein minimaler Profilspitzenabstand S_m^{min} wird durch den mittleren Radius r der einzelnen γ -Al₂O₃-Partikel angenähert. Entsprechend wird der maximale Profilspitzenabstand S_m^{max} durch den mittleren Durchmesser D der γ -Al₂O₃-Partikel angenähert (vgl. Abbildung 6-18).

In Tabelle 6-2 sind die Ergebnisse aus der Linienprofilanalyse zusammengefasst. Die hohe Standardabweichung (25-35%) der mittleren Höhen h , der gemessenen Radien r und der aus den Radien abgeschätzten Durchmessern D kommt durch die zufällige Anordnung/Überlagerung der Partikel zustande. [Soro et al. (1998)] wiesen eine verbesserte Bruchzähigkeit mit steigendem $R_{tm}:S_m$ nach. Durch Vergleich mit den eigenen Daten kann dieser Trend nicht uneingeschränkt bestätigt werden.

Substrat	Partikelhöhe h [nm]	Partikelradius $r \cong S_m^{min}$ [nm]	Partikeldurchmesser $D \cong S_m^{max}$ [nm]	Rauhtiefe R_{tm} [nm]	$\frac{R_{tm}}{S_m^{min}}$	$\frac{R_{tm}}{S_m^{max}}$
Original	19 ± 7	343 ± 86	686 ± 171	65,7	0,192	0,10
+ 2 Sol	55 ± 20	724 ± 243	1447 ± 485	70,4	0,097	0,05
+ 1 Sol +AgNO ₃	158 ± 55	623 ± 143	1245 ± 286	295	0,474	0,24

Tabelle 6-2: *Ergebnisse der Linienprofilanalyse der AFM-Aufnahmen: Drei verschiedene Keramiksubstrate – Originalsubstrat ohne Vorbehandlung, Substrat + 2 zusätzliche γ -Al₂O₃-Deckschichten und Substrat + 1 zusätzliche γ -Al₂O₃-Deckschicht + AgNO₃-Lösung.*

Insgesamt liegt eine feinere Morphologie vor. Partikelradien und -durchmesser S_m sowie die mittlere Rauhtiefe R_{tm} sind um eine Größenordnung kleiner. Die Werte der mittleren Steigungen $R_{tm}:S_m$ sind mit den von [Soro et al. (1998)] veröffentlichten Werten vergleichbar. Auf den mit zwei zusätzlichen γ -Al₂O₃-Deckschichten versehenen Substraten haften Silberfilme zwar besser, das Verhältnis $R_{tm}:S_m$ ist dennoch kleiner als bei den unbehandelten Originalsubstraten. Nach [Soro et al. (1998)] sollte hingegen die Oberfläche, für die die schwächste Haftfestigkeit festgestellt wird, den niedrigsten $R_{tm}:S_m$ -Wert aufweisen. Für die mit AgNO₃-behandelten Oberflächen wird ein erheblich höherer $R_{tm}:S_m$ -Wert bestimmt und gleichzeitig eine deutlich verbesserte

Haftfestigkeit nachgewiesen. Dieses Ergebnis entspricht der Theorie von [Soro et al. (1998)]. Die Abweichungen der mittleren Steigungen $R_m:S_m$ der beiden erstgenannten Proben sind im Vergleich zum Anstieg der mittleren Steigung $R_m:S_m$ bei der letztgenannten Probe sehr gering, so daß es sich um eine Meßungenauigkeit handeln könnte. Andererseits nimmt das letztgenannte Substrat bei Beschichtung mit Silber bereits eine intermediäre Stellung zwischen den nicht-reaktiven und den reaktiven Systemen ein. Zusätzlich zu den rein physikalischen Beiträgen - Physisorption und mechanische Verzahnung - können sich hier bevorzugt metallische Bindungen an das durch die AgNO₃-Behandlung bereits an der Oberfläche befindliche Silber ausbilden. Die bessere Haftung ist also nur teilweise auf die geänderte Morphologie zurückzuführen. Dementsprechend vorsichtig muß auch das Ergebnis dieser Untersuchung interpretiert werden, auch wenn hier vordergründig der Trend von [Soro et al. (1998)] bestätigt wird.

Entscheidend für die Haftfestigkeit zweier Körper ist nach [Persson und Tosatti (2001)] die tatsächliche Berührungsfläche zwischen den kontaktierenden Oberflächen. Im vorliegenden Fall ist nur die Oberfläche der Keramiksubstrate einer Messung direkt zugänglich. Die Silbergrenzfläche bildet sich erst während des Beschichtungsprozesses und paßt ihre Morphologie der Substratmorphologie an. Aus Tabelle 6-2 ist bereits erkennbar, daß sich die Partikelform und Größe mit unterschiedlicher Vorbehandlung signifikant ändert. Im folgenden soll versucht werden, die effektive Oberfläche A_{eff} bzw. den effektiven Oberflächenzuwachs A_{eff+} der Keramiksubstrate in Abhängigkeit von ihrer Vorbehandlung abzuschätzen und mit den Ergebnissen in Abbildung 6-17 in Beziehung zu setzen.

Einige vereinfachende Annahmen werden gemacht:

- A. Zur Adhäsion trägt nur die oberste Partikelschicht bei. Diese Partikel sind in Wirklichkeit sehr unregelmäßig verteilt – einige Partikel überlagern sich, andere haben einen erheblich größeren Abstand zueinander (vgl. Abbildung 6-18). Im Idealfall sind die Teilchen an der Oberfläche in einer zweidimensional dichtesten Packung angeordnet (Abbildung 6-19).
- B. Die Partikelgrößenverteilung ist unimodal, die Partikel haben näherungsweise den gleichen Durchmesser D und die gleiche Höhe h und sind ähnlich geformt. Die hohen Abweichungen der gemessenen Radien r und Höhen h (vgl. Tabelle 6-2)

resultieren aus der zufälligen Anordnung der Teilchen zueinander. Die Mittelwerte entsprechen den Höhen bzw. Radien bei einer idealen Partikelanordnung.

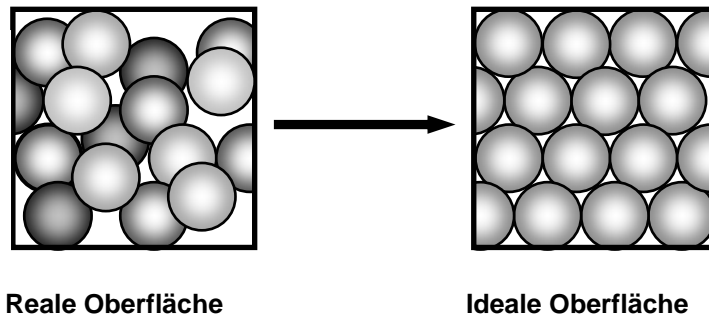


Abbildung 6-19: Aufsicht auf eine reale Oberfläche mit einer statistischen Verteilung der γ -Al₂O₃-Partikel und auf eine ideale Oberfläche, auf der die γ -Al₂O₃-Partikel in einer zweidimensional dichtesten Packung angeordnet sind.

- C. Die an den Linienprofilen gemessenen Partikelhöhen h geben nicht die Gesamthöhen, sondern nur die Höhen der Partikelabschnitte oberhalb der mit den Nachbarpartikeln gebildeten Kontaktebene wieder. Im theoretischen Fall einer idealen Partikelanordnung entspricht der Mittelwert der Teilchenhöhen h der Höhe oberhalb der Äquatorialebene eines Teilchens bzw. der halben Höhe eines isolierten Teilchens (vgl. Abbildung 6-20).

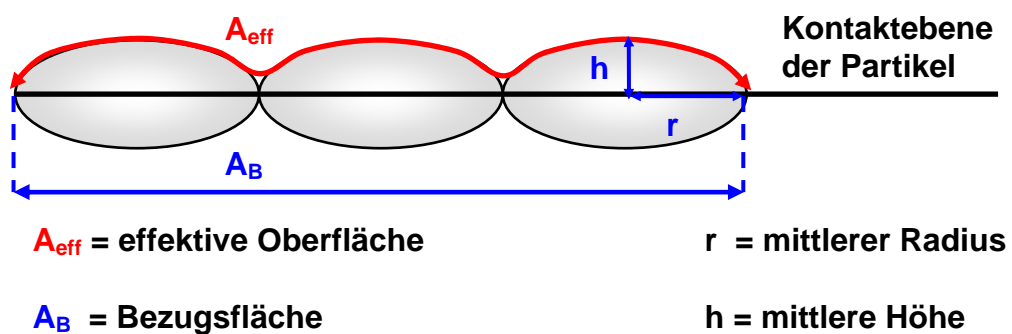


Abbildung 6-20: Querschnitt durch die oberste Lage ideal angeordneter Partikel. Bei idealer Anordnung entspricht die gemittelte Höhe h der Höhe oberhalb der Äquatorialebene eines Partikels. Die AFM-Spitze berührt nicht die Oberfläche der Teilchen, wie durch A_{eff} suggeriert werden könnte, sondern bewegt sich in einem endlichen Abstand zu der Oberfläche (vgl. Kapitel 3.2.2). Bei den vorliegenden Partikelgrößen sind spitzeninduzierte Meßfehler jedoch vernachlässigbar.

Die zur Adhäsion beitragenden Oberflächen der Partikel lassen sich als Mantelflächen von Kugelabschnitten M_K bzw. bei stärker gewölbten Teilchen als Mantelflächen von Rotationsparaboloiden M_{RP} mit oben beschriebenen Höhen/Radien annähern.

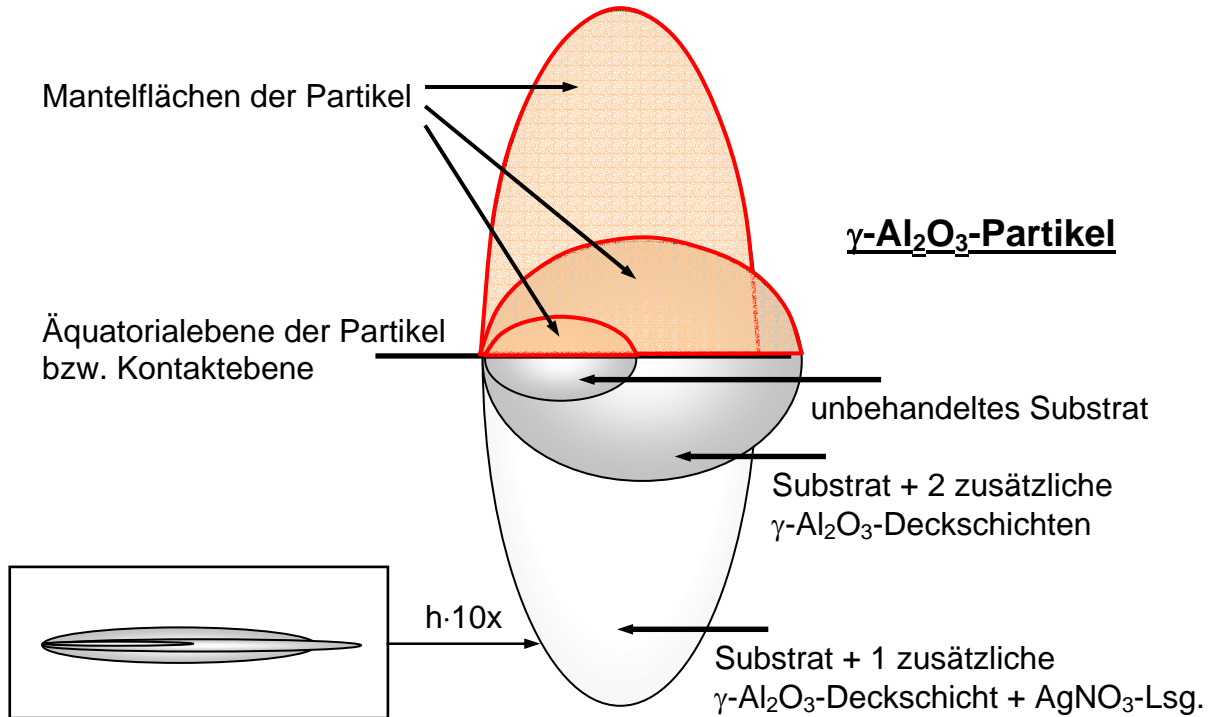


Abbildung 6-21: Schematische Darstellung der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel: Die Proportionen entsprechen den Mittelwerten der Radien/Durchmesser und Höhen in Tabelle 6-2; das kleine Bild links unten zeigt die Partikel in ihren normalen Proportionen, die große Darstellung rechts ist 10fach überhöht. Die Mantelflächen der Partikel oberhalb der Äquatorialebene werden entweder als Kugelkappen (unbehandeltes Substrat) oder als Rotationsparaboloide angenähert.

1. Für die Mantelfläche eines Kugelabschnitts M_K gilt:

$$M_K = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h = \pi \cdot (r_1^2 + h^2),$$

mit r_1 und h vgl. Abbildung 6-20 und Tabelle 6-2.

Im vorliegenden Fall entspricht r_1 dem gemessenen r , da die Grundfläche eines Teilchens mit seiner Äquatorialebene identisch ist.

2. Für die Mantelfläche eines Rotationsparaboloids M_{RP} gilt:

$$M_{RP} = 2 \cdot \pi \cdot \int_{x_1}^{x_2} f(x) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{df}{dx}\right)^2} dx \quad \text{bei Rotation von } y=f(x) \text{ um die } x\text{-Achse.} \quad (\text{a.})$$

Analog gilt bei Rotation von $x=g(y)$ um die y -Achse:

$$M_{RP} = 2 \cdot \pi \cdot \int_{y_1}^{y_2} g(y) \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{dg}{dy}\right)^2} dy. \quad (\text{b.})$$

Die Parameter der obigen Funktion können Tabelle 6-2 bzw. Abbildung 6-22 entnommen werden. Dort wurden Höhe h und Teilchendurchmesser D benutzt, um die Kontur der Teilchen durch ein Polynom 2ten Grades (Parabel) zu beschreiben:

$$y = f(x) = A + Bx + Cx^2. \quad (\text{c.})$$

Für A und B gilt: $A \neq 0$ und $B \neq 0$.

Die Mantelflächen der Paraboloiden werden durch eine Rotation der abgebildeten Parabeln (schwarz, rot, blau) um die y -Achse erzeugt. Die Umkehrfunktion von

$$y = f(x) = Cx^2 \text{ lautet } g(y) = \sqrt{\frac{y}{C}}. \quad (\text{d.})$$

Letzere Funktion wird zusammen mit dem Ausdruck (b.) verwandt, um aus den gemessenen Radien und Höhen die Mantelflächen der γ -Al₂O₃-Partikel an den Substratoberflächen zu bestimmen.

Integriert wird in den Grenzen $y_1 = 0$ bis $y_2 = h$. Der Wert für C , der die Stauchung bzw. Streckung der Parabel beschreibt, kann Abbildung 6-22 entnommen werden.

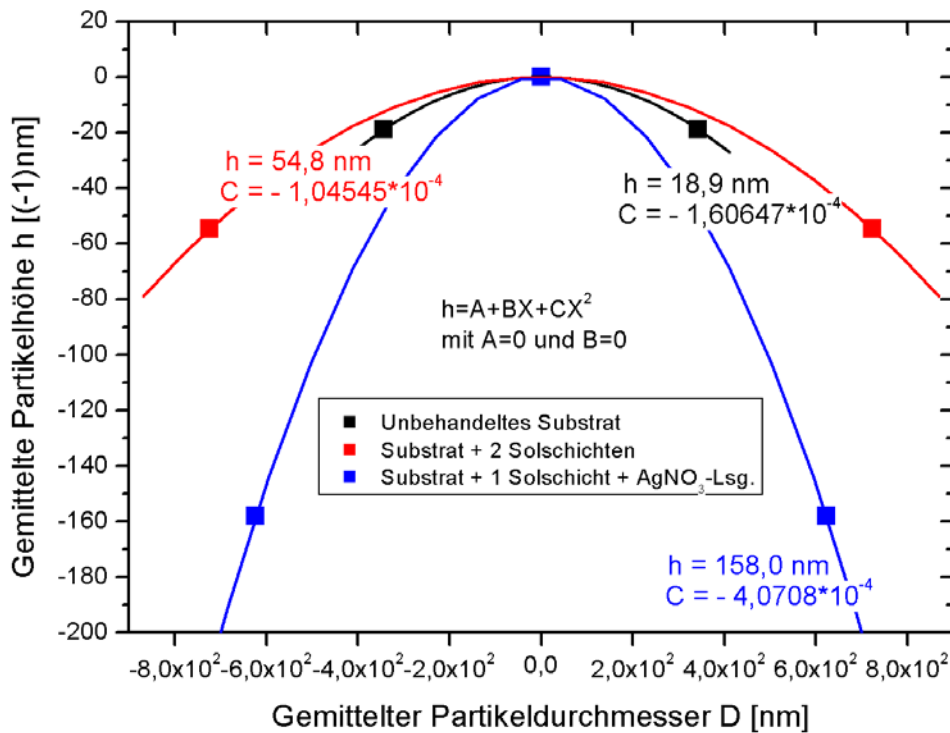


Abbildung 6-22: Die beiden Meßgrößen Partikelhöhe h und Partikeldurchmesser D werden durch eine Parabel miteinander verbunden. Auf diese Weise erhält man den Stauchungsparameter C , welcher die Kontur der Partikel beschreibt und in die Berechnung der Mantelfläche mit eingeht.

Aus (b.) und (d.) ergibt sich folgender Ausdruck für die Mantelfläche des Rotationsparaboloids M_{RP} :

$$M_{RP} = 2\pi \int_{y_1}^{y_2} \sqrt{\frac{y}{c}} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{1}{2(\sqrt{y}\sqrt{c})} \right)^2} dy.$$

Nach einer Vereinfachung erhält man:

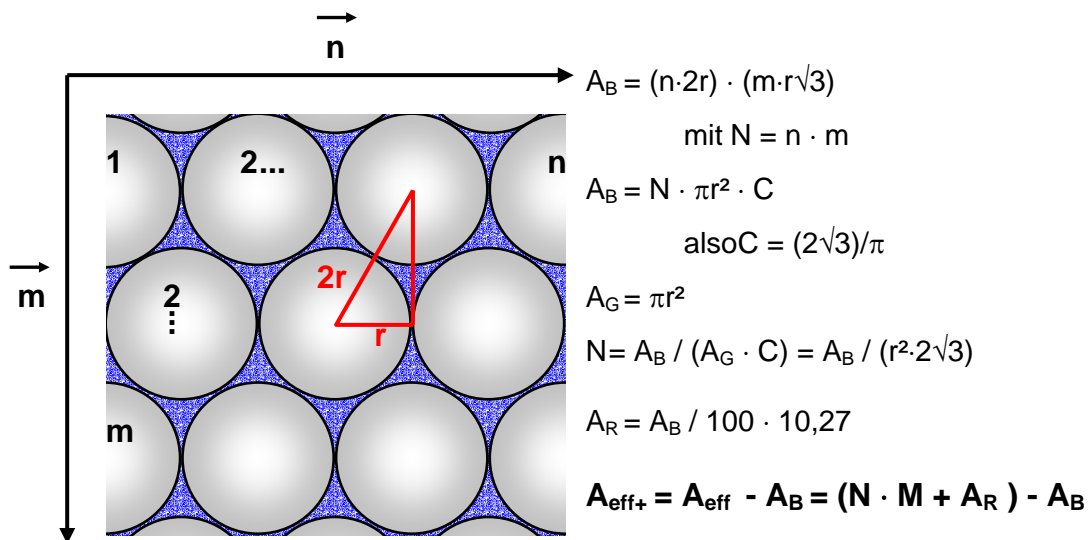
$$M_{RP} = \pi \cdot \int_{y_1}^{y_2} \frac{\sqrt{4 \cdot y \cdot c + 1}}{c} dy.$$

Die allgemeine Stammfunktion lautet dann:

$$M_{RP} = \frac{1}{6} \cdot \frac{(4 \cdot y \cdot c + 1)^{\left(\frac{3}{2}\right)}}{c^2} \pi.$$

Aus der Grundfläche = Äquatorialebene eines Teilchens A_G kann bei einer gegebenen Bezugsfläche A_B (z. B. 20x20 μm) unter der Voraussetzung einer idealen Bedeckung auf die Teilchenanzahl N pro Fläche geschlossen (Abbildung 6-23).

Diese Information liefert zusammen mit der Mantelfläche eines einzelnen Teilchens die effektive Oberfläche A_{eff} bzw. als Differenz zur Bezugsfläche den sogenannten effektiven Flächenzuwachs $A_{\text{eff}+}$. Dieser Flächenzuwachs kann als Maß für die Wirksamkeit einer Oberflächenbehandlung im Hinblick auf die Kontaktflächensteigerung und damit bei primärer Physisorption auf die Steigerung der Haftfestigkeit eines Verbundes dienen.



A_B = Bezugsfläche

A_R = Fläche, welche bei einer zweidimensional-dichtesten Packung unbedeckt bleibt

A_G = Grundfläche/Äquatorialebene eines Teilchens

M = Mantelfläche eines Teilchens

A_{eff} = effektive Oberfläche

$A_{\text{eff}+}$ = effektiver Oberflächenzuwachs

Abbildung 6-23: Zweidimensional dichteste Belegung einer Bezugsfläche mit N Teilchen: Berechnung des effektiven Flächenzuwachses aufgrund der unterschiedlichen Teilchengemetrien (Abbildung 6-21, Tabelle 6-2).

Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Die unterschiedlichen Teilchengemetrien führen zu deutlich voneinander abweichenden Belegungszahlen N für eine gegebene Bezugsfläche. Trotzdem sind die Beträge des effektiven Oberflächenzuwachses $A_{\text{eff}+}$ für unbehandelte Substrate und für Substrate mit

zwei zusätzlichen Solschichten miteinander vergleichbar. Erst für die mit einer AgNO₃-Lösung nachbehandelten Oberflächen steigt der Oberflächenzuwachs deutlich an. Dieses Ergebnis stimmt gut mit den gemessenen Haftungssteigerungen für die verschiedenen Substrate (Abbildung 6-17) und bestätigen die Aussagen von [Persson und Tosatti (2001)].

Substrat	A_G [nm ²]	$M_{K \text{ oder } RP}$ [nm ²]	Belegung der Bezugsfläche		
			$A_B = 400 \mu\text{m}^2$ durch Teilchenzahl N	A_{eff+} [μm ²]	A_{eff+} [%]
Original	$3,70 \cdot 10^5$	$M_K = 3,71 \cdot 10^5$	981,5	4,94	1,23
+ 2 Sol	$16,47 \cdot 10^5$	$M_{RP} =$ $16,56 \cdot 10^5$	220,3	5,91	1,48
+ 1 Sol +AgNO ₃	$12,19 \cdot 10^5$	$M_{RP} =$ $12,95 \cdot 10^5$	297,5	26,26	6,57

Tabelle 6-3: Grundflächen A_G , Mantelflächen $M_{K \text{ oder } RP}$ sowie Belegungszahl N und effektiver Oberflächenzuwachs A_{eff+} für drei verschiedene Substratoberflächen.

Abschließend soll hier noch auf eine Arbeit von [Keisler und Lataillade (1995)] eingegangen werden. Die Autoren untersuchen Metall/Polymer-Verbunde und stellen eine Abhängigkeit der Scherfestigkeit von Symmetrie S_k und Steilheit E_k der Profilsitzenverteilung fest. Die Symmetrie der Höhenverteilung kann auch als Verhältnis von Profiltälern zu Profilsitzen interpretiert werden. Einer Oberfläche, welche im wesentlichen von Profiltälern bestimmt wird, kann ein Wert $S_k < 0$ zugeordnet werden. Entsprechend gilt für eine von Profilsitzen dominierte Oberfläche $S_k > 0$. Letzteres begünstigt die Scherfestigkeit bzw. mechanische Stabilität eines Verbundes, so [Keisler und Lataillade (1995)]. Die Steilheit E_k der Profilsitzenverteilung beeinflusst ebenfalls die Grenzflächeneigenschaften - mit steigendem E_k einer Oberfläche nimmt die Scherfestigkeit der getesteten Sandwichstrukturen (Metall-Polymer-Metall) zu.

Anhand von Histogrammen kann die Symmetrie S_k der Profilsitzenverteilung der hier untersuchten Keramiksubstrate abgeschätzt werden. Außerdem wird ein charakteristischer Wert $E_{35/75}$ berechnet, welcher die Steigung der Höhenverteilung

zwischen 35% und 75% der beteiligten Profilwerte angibt und mit dem E_k von [Keisler und Lataillade (1995)] vergleichbar ist. Ein hoher Wert für $E_{35/75}$ bedeutet, daß die durch eine Gaussfunktion dargestellte Höhenverteilung sehr steil vom Maximum zu den Flanken abfällt.

Scan-Weite	Original		+ 2 Sol		+ 1 Sol + AgNO ₃	
	$E_{35/75}$ [nm]	S_k	$E_{35/75}$ [nm]	S_k	$E_{35/75}$ [nm]	S_k
50 μm	-1,275	≥ 0	-1,275	< 0	-3,750	< 0
20 μm	-0,700	$= 0$	-0,798	$= 0$ bimodal	-1,700	$= 0$
10 μm	-0,443	< 0	-0,598	$= 0$	-1,700	< 0

Tabelle 6-4: Symmetrie S_k und Steilheit $E_{35/75}$ der Profilsitzenverteilung für drei verschiedene Substratoberflächen und Scan-Weiten des AFM.

Ein Vergleich der Daten aus Tabelle 6-4 und Abbildung 6-17 läßt keinen Zusammenhang zwischen der Symmetrie der Profilsitzenverteilung S_k und der Haftfestigkeit der Silberfilme auf den Keramiksubstraten erkennen.

Im Gegensatz dazu kann der direkte Zusammenhang zwischen der Steilheit der Höhenverteilung E_k und der Haftfestigkeit eines Verbundes - entsprechend der Aussage von [Keisler und Lataillade (1995)] - bestätigt werden. Folglich kann der Parameter $E_{35/75}$ dazu benutzt werden, die Adhäsionseigenschaften in einem nicht-reaktiven System einzuschätzen, genauso wie der effektive Oberflächenzuwachs A_{eff+} .

7 Einsatz von Chrom als Haftvermittler

Nachdem bereits im vorangehenden Kapitel die Haftungssteigerung von aufgesputterten Silberfilmen auf reinen und mit Silber modifizierten γ - Al_2O_3 -Schichten beschrieben und untersucht wurde, soll in diesem Kapitel ein klassischer Ansatz zur Haftungssteigerung über einen Haftvermittler als Vergleich herangezogen werden.

In Kapitel 2.6.1 sind verschiedene Ansätze und Überlegungen zum Thema Adhäsion und Grenzflächenbeschaffenheit zusammengestellt. Grundsätzlich gibt es drei Wege oder Strategien, die Haftung von Filmen auf Substraten zu verbessern; erstens über das Depositionsverfahren und die eingestellten Bedingungen während der Abscheidung, zweitens durch die Optimierung der Substratoberfläche und drittens durch den Einsatz von sogenannten Haftvermittlern.

Entscheidend für den späteren Einsatz der Silberschichten als Gasseparationsmembranen ist der Erhalt ihrer Sauerstoffpermeabilität. Es darf also nicht zur Bildung einer für Sauerstoff undurchlässigen Zwischenschicht kommen. Deshalb soll eine von [Tu (2002)] beschriebene Methode aus dem Bereich der Mikroelektronik angewandt werden, bei der ein Haftvermittler ausgewählt wird, der keine oder nur eine sehr begrenzte Mischbarkeit mit dem Filmmaterial aufweist. Nach der Deposition des Haftvermittlers und des darüber liegenden Metallfilms kommt es durch Diffusion an der Grenzfläche zum Substrat zu einer Entmischung von Haftvermittler und Filmmaterial. Der Haftvermittler segregiert zu kleinen Clustern und gibt dadurch „Kanäle“ vom Substrat zum Filmmaterial frei.

Potentielle Haftvermittler für Metallfilme auf Oxidsubstraten sind nach [Jarvis und Carter (2002)] und [Erdemir und Erck (1996)] reaktive Übergangsmetalle mit hohen Freien Standardbildungsenthalpien ΔG_f , wie z. B. Chrom, Titan oder Niob. Für Titan finden sich widersprüchliche Informationen in der Literatur. Nach [Stoneham und Tasker (1989)] reagiert Titan zwar mit Al_2O_3 , steigert jedoch nicht in jedem Fall die Haftfestigkeit in einem Metall/Keramikverbund. Nach [Murray und Bhansali (1987)] ist die Löslichkeit von Titan in Silber bei Temperaturen < 400 K zwar nur sehr gering, es bilden sich aber zwei intermetallische Verbindungen – Ti_2Ag und TiAg . Aus diesem

Grund wird Titan in dieser Arbeit nicht verwendet. Niob wurde von [Erdemir und Erck (1996)] erfolgreich als Haftvermittler von Silber auf Keramiken eingesetzt. Es ist jedoch verhältnismäßig wenig über die Phasenbeziehungen im binären System Silber/Niob bekannt (Kapitel 2.6.1), so daß auch Niob für diese Experimente ausscheidet. Chrom gilt ebenfalls als effektiver Haftvermittler. Das binäre System Silber/Chrom ist intensiv untersucht worden [Binary Alloy Phase Diagrams (1990)]. Silber und Chrom bilden keine intermetallischen Phasen und die Löslichkeit von Chrom in Silber ist mit 3 At.-% oberhalb der monotektischen Temperatur sehr begrenzt [Neumann et al. (1981)]. Aus diesem Grund werden die nachfolgenden Experimente mit Chrom durchgeführt.

Die Experimente zur Steigerung der Haftfestigkeit von Silberfilmen durch Einbau von Chrom in die Grenzfläche werden in einer bei [Kiene (1997)] und [Behnke (2000)] beschriebenen Beschichtungsanlage mit angeschlossener XPS-Analytik durchgeführt. Silber und Chrom werden in dieser Anlage *aufgedampft*. Die daran anschließenden Experimente finden in einer neu aufgebauten universellen Beschichtungsanlage mit Möglichkeit zur simultanen Deposition von mehreren Materialien statt. Silber wird in dieser Anlage unter Beibehaltung der in Kapitel 5 optimierten Beschichtungsparameter *aufgesputtert*. Chrom hingegen wird auch hier aus einem Aluminiumoxidtiegel *aufgedampft*.

7.1 Kondensationskoeffizienten von Silber auf Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Chromkonzentration an der Grenzfläche

Diese Versuchsreihe soll klären, ob durch Dotierung des Al_2O_3 -Substrates mit Chrom eine signifikante Haftungssteigerung von Silber auf Al_2O_3 *auf atomarer Ebene* gemessen werden kann. Eine aussagekräftige Größe ist der in Kapitel 2.5.2 eingeführte Kondensationskoeffizient $C(t)$, welcher mit Hilfe der Photoemissionsspektroskopie (XPS) abgeschätzt werden kann. Nach [Venables (1994)] beschreibt der Kondensationskoeffizient $C(t)$ das Verhältnis von adsorbierten n_a zu auftreffenden n_t Atomen, wobei sich n_t aus der Summe der adsorbierten n_a und der desorbierten n_d Atome ergibt.

$$C(t) = \frac{n_a(t)}{n_t(t)} \quad \text{mit } n_t = n_a + n_d$$

Die Intensität I einer Photoemissionslinie ist u. a. proportional zur Anzahl der erzeugenden Atome N im Anregungsbereich (vgl. Kapitel 3.7.4). Nach [Seah (1987)] kann der Kondensationskoeffizient C durch Vergleich der untergrundbereinigten Linienintensitäten einer Probe I_a und einer Referenz I_{Std} mit $C = 1$ bestimmt werden.

$$C = \frac{I_a \cdot S_a}{K_a} \cdot \frac{K_{Std}}{I_{Std} \cdot S_{Std}} \quad K_a = \frac{I_{Cluster}}{I_{Atom} \cdot N_{Atome}}$$

Eine derartige Referenzprobe kann präpariert werden, indem zum Beispiel als Substrat eine saubere Metalloberfläche gewählt wird. Um die Intensitätsunterschiede von Probe und Referenz tatsächlich quantitativ auswerten zu können, müssen für Probe und Referenz gleiche Präparations- und Meßparameter gewählt werden.

Die Empfindlichkeitsfaktoren S_a und S_{Std} enthalten elementspezifische und geräteabhängige Angaben. Unter der Voraussetzung, daß für Probe und Referenz identische Bedingungen eingestellt wurden, gilt $S_a = S_{Std}$.

Mit Hilfe der Korrekturfaktoren der Probe K_a und der Referenz K_{Std} wird die unterschiedliche Eigenschwächung des emittierten Photoelektronenstroms infolge elastischer Streuprozesse in Abhängigkeit vom Wachstumsmodus bzw. vom Clusterradius r_C berücksichtigt. Falls die emittierenden Atome nicht einzeln, sondern in Form von Clustern vorliegen, wird durch die Selbstabschwächung innerhalb der Cluster eine zu niedrige Intensität gemessen. Dieser Wert muß durch die Korrekturfaktoren angehoben werden, damit die Berechnung des Kondensationskoeffizienten C kein falsches (zu niedriges) Ergebnis liefert. Die Clustergröße beschreibt nur die Anordnung der N emittierenden Atome. Die tatsächliche Anzahl dieser Atome muß ebenfalls über den Raumerfüllungsgrad bzw. die Kristallstruktur des deponierten Materials mitberücksichtigt werden.

Die Referenzprobe wird zur Vereinfachung so präpariert, daß hier Eigenschwächung durch Clusterwachstum auszuschließen ist (Schichtdicke < 1 Monolage, Lagenwachstum, $C=1$). Der Korrekturfaktor der Referenz K_{Std} nimmt dann den Wert 1 an. In Tabelle 7-1 ist die Referenzprobe für diese Versuchsserie beschrieben. Sie besteht aus einer 5 nm dicken Chromschicht, welche auf ein Polystyrol/Silizium-Substrat aufgedampft wurde. Auf die Chromschicht wurde wiederum Silber aufgedampft.

7.1.1 Einfluß der Clustergröße auf das Photoemissionssignal

Nach [Wertheim und Di Cenzo (1988)] gilt für die Intensität von einem allgemeinen sphärischen Cluster mit dem Radius r_C :

$$I_{Cluster} = \frac{\pi}{2} \left[\lambda^2 \cdot e^{-\frac{2r_C}{\lambda}} \cdot (\lambda + 2r_C) + 2\lambda r_C^2 - \lambda^3 \right]$$

Unter Berücksichtigung der Clustergröße und der Kristallstruktur des betrachteten Metalls ergibt sich nach [Dolgner (2003)] für den Korrekturfaktor K_a :

$$K_a = \frac{r_A^3 \cdot e^{-\frac{2(r_A-r_C)}{\lambda}} \cdot \left(\lambda^2 + 2r_C\lambda + e^{-\frac{2r_C}{\lambda}} \cdot (2r_C^2 - \lambda^2) \right)}{z \cdot r_C^3 \cdot \left(\lambda^2 + 2r_A\lambda + e^{-\frac{2r_A}{\lambda}} \cdot (2r_A^2 - \lambda^2) \right)}$$

r_A Metallatomradius [nm], für Silber 0,1445 nm, nach [Holleman-Wiberg (1995)]
= halber Atomabstand, kubisch dichteste Kugelpackung, Koordinationszahl 12

r_C Clusterradius [nm]

λ Mittlere freie Weglänge (IMFP) [nm], tabelliert von [Cumpson und Seah (1997)]

z Raumerfüllungsgrad, für Silber (fcc) und Clusterradien $> 0,5$ nm = 0,74

Für sehr kleine Cluster mit $r_C < \lambda$ gilt:

$$I = \frac{4}{3} \pi r_C^3 \cdot \lambda$$

In sehr kleinen Clustern findet keine Dämpfung des Photoemissionssignals statt. Aus diesem Grund verhält sich die Linienintensität proportional zum Clustervolumen. Das Volumen des Clusters wird als Kugelvolumen angenähert. In diesem Fall kann der Raumerfüllungsgrad $z = 1$ gesetzt werden.

Für große Cluster mit $r_C \gg \lambda$ gilt:

$$I = \pi r_C^2 \cdot \lambda$$

Hier gilt, daß die detektierten Photoelektronen hauptsächlich der Oberfläche der großen Cluster entstammen und deshalb die Intensität proportional zur Projektionsfläche der Cluster ist. In diesem Fall entspricht der Raumerfüllungsgrad im Cluster dem Raumerfüllungsgrad der Kristallstruktur des aufgedampften Metalls.

Um den Kondensationskoeffizienten aus den Linienintensitäten bestimmen zu können, muß also zunächst die Clustergröße der Probe und daraus der Korrekturfaktor K_a bestimmt werden.

7.1.2 Clustergrößenbestimmung

Eine Bestimmung der Clustergröße mit direkten Methoden (z. B. TEM, REM) ist aufgrund der geringen Größe der Cluster und den sehr speziellen Eigenschaften der Keramiksubstrate (isolierend, rau, porös, spröde) sowohl präparativ, wie auch meßtechnisch schwer zu realisieren. Deshalb wird eine indirekte Methode der Clustergrößenbestimmung angewandt.

Die Photoemissionslinien eines XP-Spektrums unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Bindungsenergien bzw. ihrer kinetischen Energien. Aus diesem Grund finden sich für unterschiedliche Photoemissionslinien auch unterschiedliche mittlere freie Weglängen (IMFP). Daraus folgt, daß für eine bestimmte Clustergröße zwei unterschiedliche Linien auf unterschiedliche und charakteristische Weise geschwächt werden. Rückschließend kann also das Intensitätsverhältnis zweier Linien zur Bestimmung der Clustergröße einer Probe benutzt werden. Folgende Gleichung beinhaltet den bereits vorgestellten Ausdruck für die Intensität zweier Emissionslinien 1 und 2 eines sphärischen Clusters mit dem Radius r_C und den beiden unterschiedlichen Abschwächungslängen λ_1 und λ_2 (IMFP) nach [Zaporojtchenko et al. (2000)] und [Dolgnier (2003)].

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_1^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_1}} \cdot (\lambda_1 + 2r) + 2\lambda_1 r^2 - \lambda_1^3}{\lambda_2^2 \cdot e^{-\frac{2r}{\lambda_2}} \cdot (\lambda_2 + 2r) + 2\lambda_2 r^2 - \lambda_2^3}$$

Für Silber wird in dieser Arbeit das Verhältnis Ag_{3d}/Ag_{Auger} betrachtet. Die Auswertung der XP-Spektren erfolgt mit der von Neil Fairley geschriebenen Software CasaXPS Version 2.0.7. In Abbildung 7-2 ist das Linienintensitätsverhältnis Ag_{3d}/Ag_{Auger} in Abhängigkeit von der Clustergröße dargestellt. Für sehr große Cluster bzw. für den Festkörper wurde das Linienintensitätsverhältnis eines Standards (Silberfolie, Tabelle 7-1) auf 1 normiert und somit ein Normierungsfaktor (hier 1,02) festgelegt. Die Intensitätsverhältnisse von Proben mit dünnen Silberfilmen bzw. kleineren Clustern wurden anhand dieses Faktors entsprechend korrigiert.

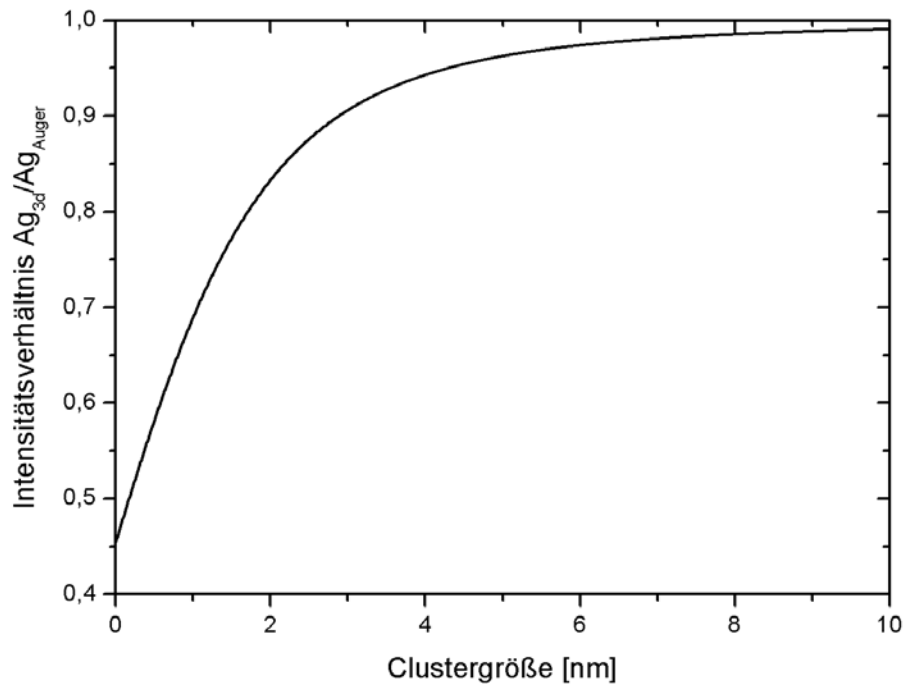


Abbildung 7-2: Intensitätsverhältnis Ag_{3d}/Ag_{Auger} als Funktion des Clusterradius'. Für sehr große Cluster wurde das Verhältnis auf 1 normiert (dieser Bereich ist hier nicht dargestellt).

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 473 K präpariert. Strom und Spannung betragen 2,5 A und 5,0 V. Im Rezipienten herrschte ein Druck von ca. 10^{-8} bis 10^{-9} mbar.

Probenbezeichnung	Substrat	Haftvermittler Chrom	Silber
Referenz	Silizium+Polystyrol	5 nm	0,116 nm
Standard	-	-	Silberfolie, 99,99%, 0,28 mm
Probe 1	poröse Al_2O_3 -Keramik	-	0,083 nm
Probe 2	poröse Al_2O_3 -Keramik	0,044 nm / 0,2 ML	0,086 nm
Probe 3	poröse Al_2O_3 -Keramik	0,128 nm / 0,5 ML	0,078 nm

Tabelle 7-1: Übersicht der präparierten Proben: Für die Proben 1-3 wurden Kondensationskoeffizienten bestimmt. Die Referenzprobe und der Standard wurden für die Auswertung benutzt (Details im Text).

	Probe 1 kein Chrom	Probe 2 0,2 ML Chrom	Probe 3 0,5 ML Chrom	Referenz
Intensität Ag_{3d}	$0,555 \cdot 10^6$ cps	$2,9 \cdot 10^6$ cps	$2,945 \cdot 10^6$ cps	$4,7 \cdot 10^6$ cps
Intensität Ag_{Auger}	$0,777 \cdot 10^6$ cps	$4,22 \cdot 10^6$ cps	$5,32 \cdot 10^6$ cps	$7,7 \cdot 10^6$ cps
Ag_{3d} / Ag_{Auger} (normiert)	0,7	0,673	0,543	0,598
geschätzter Clusterradius	1,06 nm	0,92 nm	0,34 nm	keine Cluster
Korrekturfaktor K	0,91	0,96	1,0	1
Kondensationskoeffizient C	0,182	0,86	0,93	1

Tabelle 7-2: Ergebnisse der oben beschriebenen Auswertung: Für Probe 3 werden derartig kleine Clusterradien abgeschätzt, daß hier nicht mehr die ideale Raumerfüllung von 74% gilt. Cluster dieser Größe bestehen aus wenigen Atomen. Es ist nicht mehr mit einer Eigenschwächung der Intensitäten zu rechnen. Deshalb gilt in diesem Fall für den Korrekturfaktor: $K=1$.

Die Experimente haben ergeben, daß durch nominell 0,5 Monolagen Chrom auf der Substratoberfläche (473 K) der Kondensationskoeffizient C von Silber von $C \cong 0,18$ auf $C \cong 0,93$ gesteigert werden kann. Der Wert $C \cong 0,18$ konnte in einem Radiotracerexperiment [Schulze Horn (2002)] bestätigt werden. In den folgenden Beschichtungsexperimenten soll überprüft werden, ob die *makroskopische Haftung* eines 500 nm dicken Silberfilms durch den Einsatz von Chrom als Haftvermittler ebenfalls gesteigert wird. Die Frage nach der nötigen Chrommenge muß geklärt werden, und es soll untersucht werden, ob sich diese Menge durch simultanes Abscheiden beider Metalle reduzieren läßt.

7.2 Steigerung der Haftfestigkeit von Silberfilmen durch Dotierung der Silber/ Al_2O_3 -Grenzflächen mit Chrom

7.2.1 Aufbau der Beschichtungsanlage

Die 2002 am Lehrstuhl für Materialverbunde der Universität Kiel neu konzipierte und in Betrieb genommene Beschichtungsanlage basiert auf einem zylinderförmigen, horizontal ausgerichteten Edelstahlrezipienten (vgl. Abbildung 7-3) mit 25 möglichen Positionen für das Einsetzen von Fenstern, Quellen, etc.. Der Rezipient stammt von der

Fa. TRINOS Vakuumsysteme GmbH. Seine Oberfläche ist glasperlgestrahlt und UHV-gerecht gereinigt. Die Helium-Leckrate beträgt nicht mehr als $2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s. Der Rezipient hat eine Länge von ca. 50 cm, eine Höhe von ca. 22 cm und wird an der einen Seite von einem CF-Flansch (250) und auf der anderen Seite von einer vakuumdichten Tür (Fa. MDC Lock-Door auf CF250) verschlossen. Sein Volumen wird auf ca. $0,2 \text{ m}^3$ geschätzt. Der mittig auf der Oberseite des Rezipienten platzierte Probenhalter (1) ist heizbar und kann während der Beschichtung über einen Motor rotiert werden. In die Probenaufnahme des Halters wird der Probenträger (2) mit den Proben - maximaler Durchmesser $\varnothing = 5 \text{ cm}$ - eingehängt. Die eingebaute Drehdurchführung (3) stammt von der Fa. Ferrofluidics GmbH und toleriert Betriebstemperaturen bis ca. 850 K. Zwei Quarzmonitore (Fa. MDC) (4) zeigen die Depositionsraten von den - an der Unterseite des Rezipienten angebrachten - Quellen (5) (Sputtertargets oder Verdampfertiegel) an. Über Drehdurchführungen können Blenden (Shutter) über die Quellen geschoben werden.

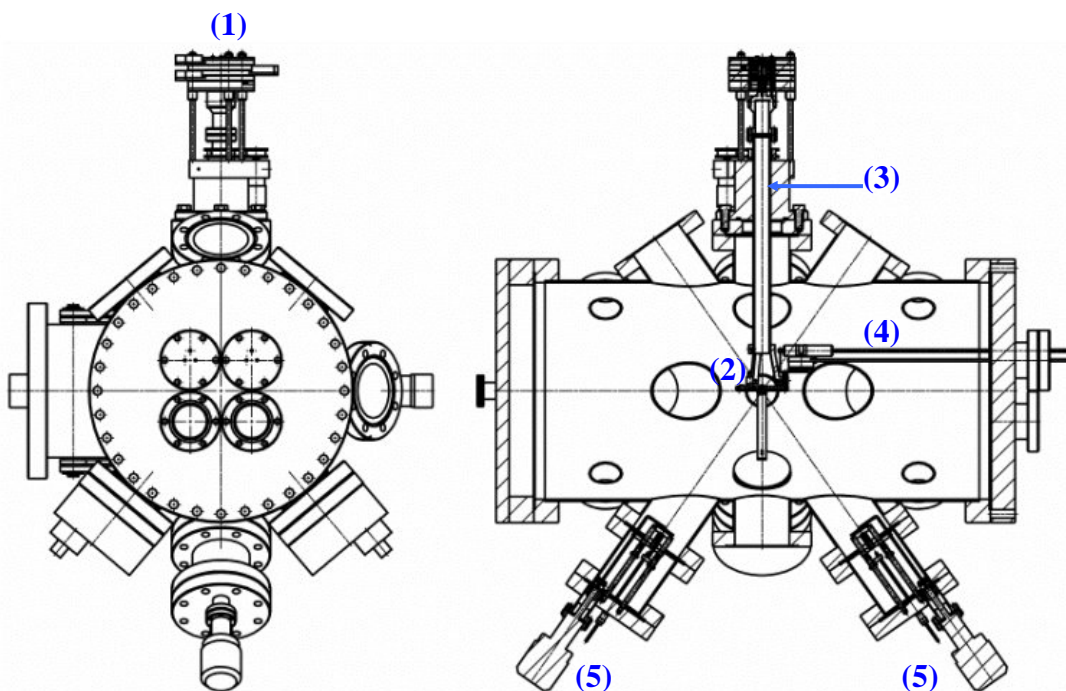


Abbildung 7-3: Rezipient der 2002 neu aufgebauten Beschichtungsanlage [Rehders (2002)]. Konzeption der Anlage: S. Rehders, V. Zaporojtchenko, K. Rätzke, A. Büttner.

Der Abstand der Quellen zur Probe beträgt bei den hier beschriebenen Experimenten ca. 20 cm. Der Winkel zwischen der Quellenachse und der Achse des Probenhalters beträgt ca. 40° . Der Probenhalter und die Quarzmonitore sind mit separaten Blenden versehen. Die Blenden der Quarzmonitore werden pneumatisch gesteuert, während die übrigen

Blenden manuell bedient werden. Zur Evakuierung des Rezipienten werden eine Vorpumpe (10 m³, Duo10) und eine Turbopumpe (500 l/s, TMU 521) der Fa. Pfeiffer Vakuum GmbH benutzt. Neben mehreren Verdampfern sind zwei UHV-Magnetronquellen der Fa. Thin Film Consulting (2" auf CF63) mit DC-Versorgung (DC-Netzteil MDX 500, 500 W von Advanced Energy) auf entsprechenden Positionen am Rezipienten angebaut.

7.2.2 Beschichtungsexperimente

Die porösen Al₂O₃-Keramikssubstrate werden mit Schrauben und einer Blende an einem Kupferträger fixiert und in das Probenaufnahmesystem eingehängt. Im Probenaufnahmesystem wird der Kupferträger ebenfalls mit Schrauben fixiert. Die in Kapitel 5 beschriebenen und optimierten Präparationsbedingungen werden weitestgehend beibehalten. Die Substrate werden vor dem Beschichten 1 h bei 673 K und einem Druck von 10⁻⁷ - 10⁻⁸ mbar getempert und dann auf die Beschichtungstemperatur von 473 K abgekühlt. Die Präparationsbedingungen (Sputterrate Silber, Aufdampftrate Chrom, Schichtdicken Silber und Chrom) der insgesamt neun Proben können Tabelle 7-3 entnommen werden.

	Parameter	1. Schritt	2. Schritt
aufeinanderfolgende Deposition von Chrom und Silber	Metall	Chrom	Silber
	Druck	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸ mbar	2,5·10 ⁻³ mbar (Ar)
	Rate	0,15-0,25 nm/min	30 nm/min
	Schicht	kein Cr, 1 ML, 1 nm, 5 nm, 10 nm	500 nm
simultane Deposition von Chrom und Silber	Metall	Chrom + Silber	Silber
	Druck	2,5·10 ⁻³ mbar (Argon)	2,5·10 ⁻³ mbar (Ar)
	Rate	2,5 nm/min	30 nm/min
	Schicht	kein Cr, 1 ML, 1 nm, 5 nm, 10 nm	500 nm

Tabelle 7-3: Schichtaufbau und Versuchsbedingungen bei der Präparation der neun Proben zur Untersuchung der Haftungssteigerung durch Einbau von Chrom in die Grenzfläche Ag/Al₂O₃.

Der Chromanteil an der Grenzfläche wird von nominell einer Monolage bis zu 10 nm Schichtdicke variiert. Entweder werden Chrom und Silber nacheinander abgeschieden, oder Chrom und Silber werden gleichzeitig aufgedampft bzw. aufgesputtert. Bei der simultanen Abscheidung der beiden Metalle wird darauf geachtet, exakt die gleiche Depositionsrates einzustellen.

Zur Überprüfung der Haftung zwischen den Silberfilmen und den Keramiksubstraten in Abhängigkeit vom Chromanteil an der Grenzfläche werden Scotch Tape Tests durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle 7-4 aufgeführt.

Chrom	Silber	aufeinanderfolgende Deposition	simultane Deposition
kein Cr	500 nm	-	
1 ML		-	-
1 nm		-	o
5 nm		o	+
10 nm		+	+

Tabelle 7-4: Auswirkungen unterschiedlicher Chrommengen auf die Haftung der Silberfilme an den Keramiksubstraten. Bedeutung der Symbole: (-)=Film löst sich vollständig ab, (o)=Film löst sich partiell ab, (+)=Film löst sich nicht ab.

Obwohl in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, daß bereits 0,5 Monolagen Chrom den *Kondensationskoeffizienten* von Silber auf $C \cong 0,93$ steigern, wird eine signifikante *makroskopische Haftungssteigerung* der Silberfilme erst ab einer Schichtdicke von nominell 1 nm bei simultaner Deposition und nominell 5 nm bei aufeinanderfolgender Deposition festgestellt.

Eine XPS-Untersuchung der Unterseite eines abgelösten Silberfilms (Kontaktfläche zum Keramiksubstrat) und der entsprechenden Keramikoberfläche ergibt, daß sich der Silberfilm rückstandsfrei von der Keramik ablöst. Die Chromschicht bleibt vollständig auf der Keramikoberfläche zurück. Dieses Ergebnis unterstützt die Annahme, daß durch Chrom zwar die Physisorption von Silber gesteigert werden kann, nicht jedoch die Chemisorption. Eine chemische Reaktion (Bildung einer intermetallischen Phase,

Mischkristallbildung) an der Grenzfläche zwischen Chrom und Silber wurde bereits mit Blick auf das Phasendiagramm der beiden Metalle ausgeschlossen.

Bei simultaner Deposition treten ab einer Chrom-Schichtdicke von 5 nm keine Beschädigungen der Silberfilme durch den Scotch Tape Test auf. Ein ähnlicher Effekt wird bei aufeinanderfolgender Deposition erst ab einer Chromschichtdicke von 10 nm beobachtet. Aus der simultanen Deposition resultiert eine höhere effektive Kontaktfläche zwischen den Chromatomen und den Silberatomen, so daß ein haftungssteigernder Effekt bereits bei einer niedrigeren Chrommenge auftritt.

Zusammenfassung

Die Wirksamkeit von Chrom als Haftvermittler im System Ag/Al₂O₃ wurde anhand von XPS-Untersuchungen zur Abhängigkeit des Kondensationskoeffizienten von Silber von der Chromkonzentration an der Grenzfläche überprüft.

Um gut haftende Silberfilme auf den Keramiksubstraten zu erhalten, muß eine haftungssteigernde Chromzwischen-schicht von mindestens 10 nm auf die Oberfläche der Substrate aufgebracht werden. Die Dicke dieser Chromschicht kann auf 5 nm reduziert werden, indem die beiden Metalle simultan abgeschieden werden.

Fazit

Da anzunehmen ist, daß die haftvermittelnde Chromschicht mit 5-10 nm geschlossen ist und damit eine potentielle Sauerstoffbarriere darstellt, müßte sich eine Untersuchung der Mikrostruktur der Grenzfläche anschließen. Aufgrund der bereits erwähnten Phasenbeziehungen im System Chrom/Silber sollte hier eine Entmischungsreaktion einsetzen, deren Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet werden muß. Bei dieser Entmischung darf es jedoch nicht zu einer Enthftung des Silberfilms bzw. zu einer nachträglichen Reduktion der Haftfestigkeit des Silberfilms an der Keramik kommen. Außerdem sollte die Sauerstoffpermeabilität solcher Al₂O₃/Chrom/Silber-Membranen überprüft werden. Derartige Untersuchungen könnten z. B. im Rahmen eines Anschlußprojektes durchgeführt werden.

Das in Kapitel 6 präsentierte Verfahren zur Verankerung von Silberfilmen ist auf jeden Fall problemlos, ohne apparativen Aufwand oder Mehrkosten und *ohne Einbringen eines Fremdelementes* in bestehende industrielle Prozesse zu integrieren.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Funktionstüchtigkeit einer Membran beruht im wesentlichen auf zwei Hauptmerkmalen: Ihrer Selektivität und ihrer Permeabilität. Eine hinreichend hohe Permeabilität kann bei einer metallischen Membran durch die Reduzierung ihrer Schichtdicke erzielt werden. Durch die Reduzierung der Schichtdicke können sich allerdings – in Abhängigkeit vom eingesetzten Support und von der Mikrostruktur des Metallfilmes – Defekte im Metallfilm bilden, welche dann die Selektivität stark beeinträchtigen. Bei der Entwicklung von Metallmembranen sind also folgende Forderungen zu erfüllen. Der Metallfilm sollte bei minimaler Schichtdicke eine maximale Gasdichtheit aufweisen, sprich frei von Defekten in Form von Rissen oder Poren infolge von Agglomerations- und Wachstumsprozessen bzw. Delamination vom Substrat sein.

Die Hauptaufgabe dieser Doktorarbeit bestand darin, ein geeignetes Verfahren für die Abscheidung von Silberfilmen auf vorgefertigte Keramiksubstrate zu entwickeln und sicherzustellen, daß diese Silberfilme eine dem späteren Einsatz als Sauerstoffseparationsmembran angemessene Substrathaftung und Gasdichtheit aufweisen.

Die geleisteten Arbeiten lassen sich zwei unterschiedlichen thematischen Schwerpunkten zuordnen:

- Präparation und Charakterisierung der Silberfilme im Hinblick auf ihre Mikrostruktur begleitet von der sukzessiven Optimierung des Depositionsverfahrens im Hinblick auf ihre Gasdichtheit.
- Entwicklung einer geeigneten Methode zur Verbesserung der Gasdichtheit und Steigerung der Haftfestigkeit zwischen Silberfilm und Keramiksubstrat.

Thermisch aufgedampfte Silberfilme sind problematisch im Hinblick auf ihre Schichtdickengleichmäßigkeit, ihre Haftung am Substrat und sie neigen zu Porenbildung infolge von Wachstumsprozessen, wodurch ihre Gasdichtheit beeinträchtigt wird. Es besteht allerdings kein Zusammenhang zwischen den Poren der

Silberfilme und den Poren in der Keramikdeckschicht, wie anfangs angenommen. Diese Depositionsmethode wird zugunsten der Kathodenzerstäubung nicht weiter eingesetzt.

Aufgesputterte Silberfilme zeichnen sich durch eine verbesserte Schichtdickengleichmäßigkeit und Substrathaftung im Vergleich zu aufgedampften Silberfilmen aus. Die Leckrate der Silberfilme ist umgekehrt proportional zur Schichtdicke der Silberfilme und nimmt zwischen 100 nm und 300 nm annähernd linear ab. An Hand von Strömungsleitwertberechnungen konnte dieser Zusammenhang nachvollzogen werden. Die gemessenen Leckraten wurden hauptsächlich durch das Vorhandensein von wenigen größeren Poren (200 nm) erklärt. Oberhalb von 450 nm wird die Dichtheit der Silberfilme durch eine weitere Steigerung der Schichtdicke kaum verbessert. Die optimalen Depositionsbedingungen von 500 nm Schichtdicke, 473 K Substrattemperatur und 30 nm/min Sputterrate führen zu schwach texturierten Filmen mit einer Leckrate von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ mbar l/s. Trotz optimierter Präparationsbedingungen können die Silberfilme noch immer nicht als nominell dicht (Referenz: $2 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s) gelten. Außerdem ist die Haftung der gesputterten Filme zwar verbessert, doch für den späteren Einsatz als Membran noch zu schwach.

Mittels Sol-Gel-Technik wird eine zweite γ - Al_2O_3 -Deckschicht präpariert, deren physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften der γ - Al_2O_3 -Deckschicht auf den vorgefertigten Keramiksubstraten entsprechen. Diese Schicht verbessert die Dichtheit der Silberfilme signifikant ($4 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s). Die Leckraten derartiger Silber/Keramik-Proben weichen nur geringfügig von der Leckrate einer nominell dichten Referenzprobe ab. Die Haftung der Silberfilme wird durch die zusätzliche γ - Al_2O_3 -Deckschicht ebenfalls verbessert. Eine Modifizierung der γ - Al_2O_3 -Deckschicht durch verschiedene Silberzusätze bewirkt eine weitere überproportionale Steigerung der Haftfestigkeit. Die haftungssteigernden Effekte der reinen und mit Silber modifizierten γ - Al_2O_3 -Deckschichten lassen sich auf die veränderte Mikrogeometrie der Substratoberflächen und auf die Keimzentren darstellenden und den Silberfilm am Substrat verankernden Silbercluster in und auf der γ - Al_2O_3 -Deckschicht zurückführen.

Alternativ zu dem letztgenannten Verfahren wird der haftungssteigernde Effekt von Chrom an der Grenzfläche $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ qualitativ und quantitativ untersucht. Der

Kondensationskoeffizient von Silber auf Al_2O_3 wird in Abhängigkeit von der Chrommenge abgeschätzt. Obwohl bereits 0,5 ML Chrom genügen, um einen Kondensationskoeffizienten nahe 1 zu erreichen, tritt eine meßbare Haftungssteigerung erst ab einer nominellen Chromschichtdicke von 1-5 nm auf. Die simultane Deposition von Chrom und Silber erweist sich als günstiger im Hinblick auf die Haftungssteigerung, als die aufeinanderfolgende Deposition der beiden Metalle. Eine mit den letztgenannten Sol-Gel-Experimenten vergleichbare Haftungssteigerung wird ab einer Schichtdicke von 5-10 nm Chrom bewirkt.

Im Rahmen des gemeinsamen Hochschulprojektes „Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktors: Herstellung dünner metallischer Schichten auf keramischen Supporten“ wurde ein geeignetes Verfahren zur Präparation dichter Silberfilme auf porösen Keramiksubstraten gefunden. Die Präparationsbedingungen wurden im Hinblick auf die Mikrostruktur und Gasdichtheit der Filme optimiert. Es wurden zwei alternative Verfahren präsentiert, um die Haftfestigkeit des Silber/ Al_2O_3 -Verbundes zu verbessern.

Weiterführende Untersuchungen sollten sich auf die Beziehung zwischen Korngrenzendichte und Sauerstoffpermeabilität konzentrieren. Die Silberschicht ist sehr anfällig gegen Sulfidierung und Rekristallisation. Entsprechende Zusätze (z. B. Platin, Palladium) können beide Effekte minimieren. Wird der Silberfilm durch den Haftvermittler Chrom am Substrat fixiert, so muß die Sauerstoffpermeabilität des Verbundes überprüft werden. Eine thermische Nachbehandlung unter Ausschluß von Rekristallisation und Porenbildung kann die Entmischung von Chrom und Silber an der Grenzfläche in Gang setzen und beschleunigen. Die Entstehung von sauerstoffdurchlässigen Kanälen sollte elektronenmikroskopisch beobachtet und im Hinblick auf die Haftfestigkeit und Gasdichtheit des gesamten Verbundes untersucht werden.

9 Literaturverzeichnis

- [Alexander (1997)] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Teubner Studienbücher: Angewandte Physik (1997).
- [Arc et al. (1990)] R.A. Arc, A. Erdemir und G.R. Fenske, *Surf. Coat. Technol.* **43-44** (1990) 577.
- [Arc et al. (1992)] R.A. Arc, A. Erdemir und G.R. Fenske, *Lubr. Eng.* **48 (4)** (1992) 307.
- [Atkins (1996)] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Aufl. VCH Weinheim (1996).
- [Baren (1989)] M.R. Baren, *Bulletin of alloy phase diagrams / International Council on Alloy Phase Diagrams*; American Society for Metals, National Bureau of Standards, Metals Park, Ohio: Soc. (1989).
- [Barett et al. (1951)] E.P. Barett, L.G. Joyner und P.H. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- [Baski und Fuchs (1994)] A.A. Baski und H. Fuchs, *Surf. Sci.* **313** (1994) 275.
- [Behnke (2000)] K. Behnke, *Herstellung und Charakterisierung von gasphasenabgeschiedenen metallhaltigen Polymerfilmen*, Dissertation, Universität Kiel (2000).
- [Benjamin und Weaver (1960)] P. Benjamin und C. Weaver, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **254 A** (1960) 177.
- [Benoy und DellaCorte (1993)] P.A. Benoy und C. DellaCorte, *Surf. Coat. Technol.* **62** (1993) 454.
- [Bojemüller (1998)] E. Bojemüller, *Aggregation und Porosität kalzinierter Bentonite*, Diplomarbeit, Universität Kiel (1998).

- [Bojemüller (2003)] E. Bojemüller, *Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralen*, Dissertation, Universität Kiel (2003).
- [Bonnell (1991)] D.A. Bonnell, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook **4** ASM International (1991) 879.
- [Borom und Pask (1966)] M.P. Borom und J.A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** (1966) 1.
- [Briggs und Seah (1996)] D. Briggs und M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, 2 Aufl., Vol. 1, John Wiley & Sons Ltd. (1996).
- [Brown et al. (1991)] A.J. Brown et al., *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 43.
- [Brunauer et al. (1938)] S. Brunauer, P.H. Emmet und E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [Brunauer et al. (1940)] S. Brunauer, L.S. Deming, W.W. Deming und E. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- [Bunge (1982)] H.-J. Bunge, *Texture analysis in materials science – mathematical methods*, Butterworth & Co, (1982).
- [Burganos (1999)] V.N. Burganos, *MRS Bulletin* (03/1999) 19.
- [Burggraaf und Cot (1996)] A.J. Burggraaf und L. Cot, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology Series*, Elsevier **4** (1996) 1.
- [Chan et al. (1993)] C.-J. Chan, C.-A. Chang, C.E. Farrell und A.G. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **62** (6) (1993) 654.
- [Chan (1994)] Ch.-M. Chan, *Polymer surface modification and characterization*, Hanser Publishers, Hanser/Gardner (1994).
- [Chen et al. (2001)] J. Chen, M. Gu und F. Pan, *Met. Mater. Trans. A* **32 A** August (2001) 2033.

- [Collins und Way (1993)] J.P. Collins und J.D. Way, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993) 3006.
- [Cumpson und Seah (1997)] P.J. Cumpson und M.P. Seah, *Surf. Interf. Anal.* **25** (1997) 430.
- [Cullity (1978)] B.D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc. (1978)
- [Deppisch (1981)] G. Deppisch, *Vakuum-Technik* **3/81** (1981) 67.
- [Dolgner (2003)] K. Dolgner, Dissertation in Vorbereitung, Universität Kiel (2003).
- [Dragoo (1991)] A.L. Dragoo, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 41.
- [Ewald (1993)] W. Ewald, *Die Porosität der n-Alkylammonium-montmorillonite*, Diplomarbeit, Universität Kiel (1993).
- [Ewald (1995)] W. Ewald, *Die Zugänglichkeit von Schicht-zwischenräumen bei der Gasadsorption*, Dissertation, Universität Kiel (1995).
- [Ferguson et al. (1965)] D.E. Ferguson, O.C. Dean und D.A. Douglas, *Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy*, A/Conf., 28/P 237, Geneva 1964 Proceed. **10** (1965) 307.
- [Flegler et al. (1995)] S.L. Flegler, J.W. Heckmann, Jr., K.L. Klomprens, *Elektronenmikroskopie - Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum, Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg Berlin Oxford (1995).
- [Fletcher und Hardy (1968)] J.M. Fletcher und C.J. Hardy, *Chem. Ind.* **1968** (1968) 48.
- [Freiman (1991)] S.W. Freiman, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 1.
- [Gallagher (1991)] P.K. Gallagher, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 53.

- [German (1991)] R.M. German, *Ceramics and Glasses*, Engineerd Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 260.
- [Gitzen (1970)] W.H. Gitzen, Ed., *Alumina as a Ceramic Material*, Am. Ceram. Soc. (1970) 14.
- [Haber und Smith (1991)] R.A. Haber und P.A. Smith, *Ceramics and Glasses*, Engineerd Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 3.
- [Handbook of Physics and Chemistry CRC (2002/3)] *The Chemical Rubber Company, Handbook of Chemistry and Physics*, 83. Auflage, CRC Press., Boca Raton (2002/3).
- [Henzler und Göpel (1994)] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, 2. Aufl., Teubner Studienbücher (1994).
- [Hofman-Züter et al. (1997)] J.-M. Hofman-Züter, K. Keizer, H. Verweij, A.J. Burggraaf, *Coating of Sol-Particles for Membrane Applications*, Kluwer Academic Publisher, Niederlande (1997) 30.
- [Hong et al. (1994)] T. Hong, J.R. Smith und D.J. Srolovitz, *J. Adh. Sci. Technol.* **8(8)** (1994) 837.
- [Hongbin et al. (1995)] Z. Hongbin et al., *Catalysis Today* **25** (1995) 237.
- [Ibach und Lüth (1990)] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik – Einführung in die Grundlagen*, 3. Aufl., Springer-Verlag (1990).
- [International Tables (1992)] *International Tables of Crystallography*, Vol. C, Ed.: A.J.C. Wilson, publ. for the International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers (1992).
- [Jablonski (1988)] A. Jablonski und H. Ebel, *Surf. Int. Anal.* **11** (1988) 623.
- [Jarvis und Carter (2002)] E.A. Jarvis und E.A. Carter, *Phys. Rev.* **B 66** 100103(R) (2002) 1.

- [Jayaraman et al. (1995)] V. Jayaraman, Y.S. Lin, M. Pakala und R.Y. Lin, J. Memb. Sci. **99** (1995) 89.
- [Jayaraman und Lin (1995)] V. Jayaraman und Y.S. Lin, J. Memb. Sci. **104** (1995) 251.
- [Karnowsky und Estill (1964)] M.M. Karnowsky und W.B. Estill, Rev. Sci. Instr. **35** (1964) 1324.
- [Keisler und Lataillade (1995)] C. Keisler und J.L. Lataillade, J. Adh. Sci. Technol. **9(4)** (1995) 395.
- [Kieffer und Nowotny (1963)] R. Kieffer und H. Nowotny, Metallwissenschaft Technik, **17** (1963) 669.
- [Kiene (2002)] M. Kiene, *Mikrostruktur und Chemie von Metall-Polyimid-Grenzflächen*, Dissertation, Universität Kiel, (2002).
- [King et al. (1959)] B.W. King, H.P. Tripp und W.H. Duckworth, J. Am. Ceram. Soc. **42** (1959) 504.
- [Klein (1991)] L.C. Klein, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 208.
- [Koros et al. (1996)] W.J. Koros, Y.H. Ma und T. Shimidzu, *Terminology for membranes and membrane processes*, IUPAC Recommendations (1996).
- [Krischner und Koppelhuber-Bitschnau (1994)] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Aufl., F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1994).
- [Lecloux und Pirard (1979)] A. Lecloux und J.P. Pirard, J. Coll. Int. Sci. **70** (1979) 265.
- [Lehman (1991)] R.L. Lehman, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 29.
- [Lipkin et al. (1997)] D.M. Lipkin, J.N. Israelachvili und D.R. Clarke, Phil. Mag. A **76(4)** (1997) 715.

- [Macherauch (1992)] E. Macherauch, *Praktikum in Werkstoffkunde*, 10. Aufl., F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, (1992).
- [Malghan (1991)] S.G. Malghan, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 65.
- [Massalski (1990)] T.-B. Massalski (Ed.) *Binary alloy phase diagrams*, ASM International (ab 1990).
- [McDonald und Eberhart (1965)] J.E. McDonald und J.G. Eberhart, AIME Trans. **233** (1965) 512.
- [Mellali et al. (1996)] M. Mellali, P. Fauchais und A. Grimaud, Surf. Coat. Technol. **81** (1996) 275.
- [Moulder et al. (1992)] J.F. Moulder et al., *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy*, Ed. J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation (1992).
- [Morooka und Kusakabe (1999)] S. Morooka und K. Kusakabe, MRS Bulletin (03/1999) 25.
- [Müller (1996)] R. H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart (1996).
- [Murray und Bhansali (1987)] J.L. Murray und K.J. Bhansali, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, Metals Park, Ohio: ASM International, Monograph series on alloy phase diagrams **2** (1987).
- [Neumann et al. (1981)] G. Neumann, M. Pfündstein und P. Reimers, Phys. Status Solidi **A 64** (1981) 225.
- [Ohring (1992)] M. Ohring, *The materials science of thin films*, Academic Press, San Diego (1992).
- [Persson und Tosatti (2001)] B.N.J. Persson und E. Tosatti, J. Chem. Phys. **115** (12) (2001) 5597.
- [Powell (1988)] C.J. Powell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **47** (1988) 197.
- [Rehders (2002)] S. Rehders, private Mitteilung (2002).

- [Sakka und Kozuka (1998)] S. Sakka, H. Kozuka, *Sol-Gel Preparation of Coating Films Containing Noble Metals Colloids*, Kluwer Academic Publisher, Japan (1998).
- [Schmitt 1998)] M. Schmitt, *Untersuchungen zur Herstellung von Au-, Ag- und Cu-Kolloiden in glasartigen Beschichtungen über das Sol-Gel-Verfahren*, Dissertation (1998).
- [Schulze Horn (2002)] P.H. Schulze Horn, private Mitteilung (2002).
- [Seah (1979)] M.P. Seah und W.A. Dench, Surf. Int. Anal. **1** (1979) 1.
- [Seah (1987)] M.P. Seah in *Practical surface analysis*, 1. Aufl., Ed.: D. Briggs, M.P. Seah, Wiley VCH, Chichester **181** (1987).
- [Sériier et al. (1993)] B. Sériier, A. Berroug, D. Juvé, D. Tréheux und E.G. Moya, J. Europ. Ceram. Soc. **12** (1993) 385.
- [Shirley (1971)] D.A. Shirley, Phys. Rev. **B5** (1972) 4709.
- [Shields (1991)] J.E. Shields, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 580.
- [Shu et al. (1997)] J. Shu, B.E.W. Bongondo, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, J. Mat. Sci. Let. **16** (1997) 294.
- [Siegbahn et al. (1967)] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johannsson, T. Bergmark, S.E. Karlsson, I. Lindgren, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Sr. IV, Vol. **20**, Almquist & Wiksell, Stockholm (1967).
- [Smith (1995)] D.L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*, 1. Aufl., McGraw-Hill (1995).
- [Soro et al. (1998)] J.M. Soro, J.von Stebut, L.Lelait, J.C. van Duysen und G. Zacharie, Surf. Coat. Technol. **98** (1998) 1490.
- [Spalvins und Sliney (1994)] T. Spalvins und H.E. Sliney, Surf. Coat. Technol. **68/69** (1994) 482.

- [Stromswold et al. (1994)] E.I. Stromswold, R.E. Pratt und D.J. Quesnel, J. Electron. Mat. **23(10)** (1994) 1047.
- [Tanuma et al. (1991)] S. Tanuma, C.J. Powell und D.R. Penn, Surf. Interf. Anal. **17** (1991) 927.
- [Tourgaard (1990)] S. Tougaard, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. **52** (1990) 243.
- [Tréheux et al. (1994)] D. Tréheux, P. Lourdin, V. Guipont und D. Juvé, J. Phys. III France **4** (1994) 1883.
- [Tu et al. (1992)] K.-N. Tu, J.W. Mayer und L.C. Feldman, *Electronic thin film science: for electrical engineers and materials scientists*, New York: Macmillan (1992).
- [Tu (2002)] K.-N. Tu, private Mitteilung (2002).
- [Venables (1984)] J.A. Venables, G.D. Spiller und M. Hanbücken, Rep. Prog. Phys. **47** (1984) 399.
- [Venables (1994)] J.A. Venables, Surf. Sci. **299/300** (1994) 798.
- [Venkataraman (1992)] S. Venkataraman, D.L. Kohlstedt und W.W. Gerberich, J. Mater. Res. **7** (1992) 1.
- [Venkataraman und Neumann (1990)] M. Venkataraman und J.P. Neumann, *Bulletin of alloy phase diagrams / International Council on Alloy Phase Diagrams*; Am. Soc. Met., National Bureau of Standards, Metals Park, Ohio: Soc. (1990).
- [Viswanathan und Kohlstedt (1993)] S. Viswanathan und D.L. Kohlstedt, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **308**, (1993) 659
- [Vogel (1995)] H. Vogel, *Gerthsen Physik*, 18. Aufl., Springer Verlag (1995).
- [von Bolton (1911)] W. von Bolton, Z. Electrochem. **17** (1911) 971.
- [Watkins (1991)] R.D. Watkins, *Ceramics and Glasses*, Engineered Materials Handbook, **4**, ASM International (1991) 478.

- [Yang (1999)] R.T. Yang, *Gas separation by adsorption processes*, 2. Aufl., Imperial College Press (1999).
- [Zaporajtchenko (1999)] V. Zaporajtchenko, private Mitteilung (1999) .
- [Zaporajtchenko et al. (2000)] V. Zaporajtchenko K. Behnke, T. Strunskus und F. Faupel, *Surf. Interf. Anal.* **30** (2000) 439.
- [Zhang und Smith (2000)] W. Zhang und J.R. Smith, *Phys. Rev. Lett.*, **85(15)** (2000) 3225.
- [Zhukovskii (1998)] Y.F. Zhukovskii, M. Alfredsson, K. Hermansso, E. Heifets, E.A. Kotomin, *Nuclear Instr. Methods, Phys. Res.* **B 141** (1998) 73.
- [Ziesmer (2002)] S. Ziesmer, private Mitteilung (2002).

Anhang

Kapitel 4.2.1 Aufdampfanlage 1 – kreuzförmiger Stahlrezipient

A. Probenträger mit drehbarer Blende für Mehrfachbeschichtung

Tabelle 1: Proben 1-5 - Profilometermessung

Probe 6: keine Schichtdickenbestimmung mit dem Profilometer möglich aufgrund von Verunreinigungen

MW = Mittelwert,
 Max/Min-MW = Mittelwert der maximalen und minimalen Schichtdicke,
 Δ Max/Min = Differenz zwischen minimaler und maximaler Schichtdicke,
 $\%$ Δ Max/Min = prozentualer Anteil der maximalen Schwankung an der aus Maximal,-und Minimalwert berechneten mittleren Schichtdicke,
 (Min/Max)*100 = prozentualer Anteil der minimalen an der maximalen Schichtdicke

Schichtdicke [\AA]						
	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
	130	260	470	1000	1450	
	130	260	560	1040	1600	
	140	280	500	1080	1650	
	140	240	600	1000	1550	
	130	260	580	1200	1350	
	130	300	550	1200	1500	
	150	280	580	1280	1500	
	160	330	500	1260	1550	
	140	280	550	1100	1570	
	170	280	540	1150	1500	
	160	280	550	1050	1580	
	160	300	565	1100	1680	
				1060	1650	
					1720	
MW	145 \pm 14	279 \pm 23	545 \pm 36	1117 \pm 90	1561 \pm 95	
Max/Min-MW	150 \pm 20	285 \pm 45	535 \pm 65	1140 \pm 140	1585 \pm 135	
Δ Max/Min	40	90	130	280	270	
$\%$ Δ Max/Min	27	32	24	25	17	
(Min/Max)*100	76	73	78	78	84	

B. Probenträger für jeweils eine mittig positionierte Probe

Tabelle 2 : Proben 1-4 und 5 (nachdem die Tiegelgeometrie geändert wurde!)
 Profilometermessung

Dicke [nm] = Schichtdicke in nm, Profilometermessung
 P. v. + = Position vertikal oben, in Graphik positiver Bereich der Abszisse
 P. v. - = Position vertikal unten, in Graphik negativer Bereich der Abszisse
 P. h. + = Position horizontal links, in Graphik positiver Bereich der Abszisse
 P. h. - = Position horizontal rechts, in Graphik negativer Bereich der Abszisse

Probe	P. v. + [mm]	Dicke [nm]	P. v. - [mm]	Dicke [nm]	P. h. + [mm]	Dicke [nm]	P. h. - [mm]	Dicke [nm]
1	7,067	122	-0,246	160	5,975	150	-0,29	160
	6,047	126	-1,243	164	4,974	155	-1,322	156
	5,056	134	-2,237	165	3,979	157	-2,321	157
	4,063	140	-3,245	165	2,98	157	-3,315	155
	3,06	149	-4,236	162	1,994	160	-4,312	155
	2,053	150	-5,248	162	0,981	155	-5,297	145
	1,056	158	-6,245	165	0,289	158		
	0,246	156	-7,242	165				
2	6,948	110	-0,251	116	6,447	118	-0,25	116
	5,948	114	-1,25	114	5,453	117	-1,247	114
	4,951	120	-2,252	110	4,45	114	-2,247	110
	3,951	115	-3,25	107	3,446	116	-3,249	108
	2,953	117	-4,251	100	2,454	116	-4,248	106
	1,949	118	-5,247	100	1,449	115	-5,246	100
	0,95	115	-6,25	94	0,453	118		
	0,251	114			0,25	116		
3	5,855	98	-0,25	118	7,297	100	-0,399	119
	4,851	106	-1,248	122	6,298	106	-1,4	120
	3,853	105	-2,248	124	5,301	108	-2,402	122
	2,853	112	-3,247	120	4,298	110	-3,399	118
	1,85	115	-4,248	120	3,297	112	-4,403	118
	0,851	116	-5,246	123	2,302	120	-5,401	116
	0,25	116	-6,246	120	1,303	118	-6,402	112
			-7,247	120	0,3	118	-7,397	108

4	7,502	72	-0,2	98	6,701	91	-0,3	98
	6,501	74	-1,197	99	5,7	89	-1,098	93
	5,501	80	-2,2	100	4,7	94	-1,3	93
	4,501	88	-3,2	100	3,703	94	-1,497	97
	3,501	92	-4,2	100	2,707	94	-2,5	98
	2,5	91	-5,199	100	1,702	99	-2,998	96
	1,502	96	-6,2	101	0,704	100	-3,498	95
	0,5	98	-6,696	100	0,3	99	-4	94
	0,2	96	-7,199	98			-4,999	90
							-5,994	90
						-6,898	92	
5	6,199	50	-0,199	96	5,75	70	-0,25	94
	5,2	56	-1,2	100	4,752	74	-1,248	94
	4,201	64	-2,201	104	3,753	84	-2,25	87
	3,2	72	-3,2	105	2,75	87	-3,25	80
	2,199	78	-4,2	96	1,752	92	-4,248	74
	1,2	84	-5,201	94	0,75	94	-5,249	70
	0,2	90	-6,2	89	0,25	94	-5,948	65
			-6,501	82			-6,05	65

Tabellen Proben 1-9 und 10

Tabelle 3 : Parameter - Strom und Substrattemperatur steigen während des Bedampfens an.

Probe	Heizspannung [V]	Heizstrom [A] Start-Ende	ØHeizleistung [W]	ØArbeitsdruck [$\cdot 10^{-6}$ mbar]	Temperatur [K] Start-Ende	Zeit [min]
1	10,5	2,69-2,71	28,35	0,87	25-34	15
2	10,8	2,60-2,61	28,19	2	27-36	15
3	11,0	2,75-2,75	30,25	0,69	25-35	15
4	11,3	2,77-2,77	27,83	2,7	30-39	15
5	11,5	2,94-2,95	31,3	2,7	33-43	15
6	11,8	2,90-2,97	33,93	0,7	28-39	15
7	12,0	2,76-2,80	34,69	2,3	34-44	15
8	12,3	2,77-2,80	33,36	2,4	43-52	15
9	12,5	2,67-2,74	34,32	0,44	28-38	15
10	11,0	2,53-2,52	33,88	0,77	25-35	15

Tabelle 4: Profilometermessung

Schichtdicke [nm]									
Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6	Probe 7	Probe 8	Probe 9	Probe 10
45	54	68	90	102	130	100	106	109	42
47	54	66	91	100	130	110	114	112	36
47	55	67	93	100	133	110	116	114	42
46	54	68	93	110	135	110	120	122	40
44	55	69	93	112	140	110	126	125	42
46,5	55,5	68	94	111	134	116	132	129	43
46	54	70	88	116	134	115	132	130	40
45,5	53	68	90	116	134	110	136	132	40
46	50	67	90	115	130	110	135	128	41
47	52	68	84	110	128	110	135	130	40
47	52	70	86	100	126	100	136	130	40
46,5	49	70	86	107	130	100	126	127	40
45	50	69	90	102	130	110	130	122	42
45	54	72	93	100	135	108	130	118	40
46,5	54	68	89	100	135	114	120	114	41
48,5	54	71	94	110	135	114	125	110	40
48	55	70	94	114	130	112	120	118	40
48	54	72	94	110	135	114	115	121	42
47	55	70	91	113	132	114	120	126	42
46	53	69	92	115	132	114	122	129	36
47	54	68	90	110	127	114	126	132	
48	53	66	88	112	127		130	131	
49	53	66	89	112	117		131	129	
47	54	67		109			132	130	
46	50			106			129	128	
				100			130	126	
							132	124	
							131	116	
							128	115	

Schichtdicken wurden auch hier in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen bestimmt, jedoch nicht wie in Tabelle 2 nach ihrer Position aufgeschlüsselt.

Tabelle 5: Mittelwerte, Schichtdickenvariation und Aufdampfraten der Proben 1-9 und 10

Probe	arithm. MW [nm]	Ø Aufdampfrate [nm/min]	Max/Min-MW [nm]	Fehler [%]
1	46,6 ± 1,2	3,1	52,3 ± 3,3	6
2	53,2 ± 1,7	3,5	69,0 ± 3,0	4
3	68,6 ± 1,7	4,6	46,5 ± 2,5	5
4	90,5 ± 2,8	6,0	89,0 ± 5,0	6
5	108,4 ± 5,6	7,2	108,0 ± 8,0	7
6	131,2 ± 4,5	8,7	128,5 ± 11,5	9
7	110,2 ± 4,7	7,3	108,0 ± 8,0	7
8	128,3 ± 5,4	8,6	121,0 ± 15,0	12
9	124,8 ± 6,2	8,3	120,5 ± 11,5	10
10	40,5 ± 1,8	2,7	39,5 ± 3,5	9

arithm. MW [nm] bzw. arithmetischer Mittelwert berechnet aus der Grundgesamtheit

Fehler arithm. MW entspricht der Standardabweichung ausgehend von der Grundgesamtheit

Ø Aufdampfrate [nm/min] bzw. aus dem arithmetischen Mittelwert und der Aufdampfzeit berechnete Aufdampfrate = $(arithm. MW)/15$

Max/Min-MW bzw. aus der maximalen und der minimalen Schichtdicke berechneter Mittelwert = $(Max+Min)/2$

Fehler Max/Min-MW bzw. maximale Schwankung zwischen Probenrand und Probenmitte = $(Max-Min)/2$

Fehler [%] bzw. maximale Schwankung zwischen Probenrand und Probenmitte = $((Max-Min)/2) * 1/((Max+Min)/2) * 100$

Kapitel 5.1 : Vorversuche zum Sputtern von Silber

Tabelle 6: Ergebnisse der Permeationsmessung

Meßreihe	Leckrate [mbar l/s]			
	Probe 1	Probe2	Probe3	Referenz
1	$7,40 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$4,40 \cdot 10^{-7}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$
	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$5,20 \cdot 10^{-7}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$
	$8,70 \cdot 10^{-6}$	$9,10 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	$6,20 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$
	$7,50 \cdot 10^{-6}$	$5,10 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$
	$9,80 \cdot 10^{-6}$	$4,40 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-6}$
	$6,30 \cdot 10^{-6}$	$4,90 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$2,60 \cdot 10^{-6}$
	$8,70 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$
2	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-7}$	$3,30 \cdot 10^{-6}$
	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$
	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$3,00 \cdot 10^{-7}$	$3,70 \cdot 10^{-6}$
	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$9,40 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$4,90 \cdot 10^{-7}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$
	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$4,30 \cdot 10^{-6}$
	$2,50 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$6,20 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$
	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$5,90 \cdot 10^{-7}$	$5,40 \cdot 10^{-6}$
	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$5,00 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Franz Faupel möchte ich für die interessante Themenstellung und seine ständige Diskussionsbereitschaft danken. Ich habe die Zeit am Lehrstuhl für Materialverbunde als sehr positiv und motivierend in Erinnerung und bin froh und dankbar, daß ich in einem so angenehmen und durch den freundschaftlichen Führungsstil von Prof. Dr. Franz Faupel geprägten Arbeitsumfeld meine Doktorarbeit anfertigen durfte.

Prof. Dr. Helmut Föll danke ich für die Übernahme des Korreferates und die Möglichkeit die apparative Ausstattung seiner Arbeitsgruppe für einige Experimente und Synthesen zu benutzen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ebenfalls bei den Mitarbeitern von Prof. Dr. Werner Weppner sowie bei Dr. Jörg Hoffmann vom Institut für Materialphysik der Universität Göttingen bedanken.

Den Herren Priv. Doz. Dr. Klaus Rätzke, Dr. Vladimir Zaporojtchenko, Dr. Thomas Strunskus und Dr. habil. Helmut Kamusewitz möchte ich für die geleistete Unterstützung, ihre Ideen und Impulse in den letzten Jahren danken. Insbesondere meinem Bürogenossen Priv. Doz. Dr. Klaus Rätzke danke ich für seine Hilfe beim Umschiffen experimenteller Klippen, seinen galligen Humor und freitägliche Klima-anomalien. Er war mir beim Erstellen der Dissertationsschrift ein ständiger und nie ungeduldiger Ansprechpartner.

Weiterhin danke ich Dipl.-Ing. Doreen Senftleben und Sebastian Wille, die maßgeblich an den Arbeiten über Aluminiumoxidsole beteiligt waren, sowie Dipl.-Min. Marlies Schwitzke, durch die ich eine sehr detaillierte Einführung in die Benutzung des Rasterelektronenmikroskops erhielt. Kai Dolgner danke ich ganz besonders für zahlreiche Diskussionen und die Hilfestellung bei der Interpretation von XPS-Daten.

Stefan Rehders sowie der Werkstatt unter der Leitung von Bernd Neumann und Matthias Burmeister danke ich für ihre Unterstützung bei den verschiedensten

Konstruktionen. Rainer Kloth war mir ein stets hilfsbereiter Ansprechpartner in allen Fragen der Rechnerproblematik.

Ich danke Dr. Sönke Ziesmer und Dr. Enno Bojemüller vom Institut für Anorganische Chemie/Lehrstuhl für Kolloidchemie für die Durchführung von Teilchengrößenbestimmungen und BET-Analysen.

Bei dem GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH möchte ich mich für die Unterstützung dieses gemeinsamen Hochschulprojektes durch Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln bedanken.

Allen namentlich nicht erwähnten Mitarbeitern und Kollegen am Lehrstuhl für Materialverbunde möchte ich natürlich ebenfalls für kleine und große Gefallen, für die nette Arbeitsatmosphäre und viele schöne Stunden danken.

Besonderer Dank gilt meinem Freund Peter Kohstall, der mich durch die Jahre meiner Promotionszeit begleitet hat und mit dem ich viele Details dieser Arbeit diskutieren konnte. Zum Schluß, aber nicht zuletzt gilt mein Dank selbstverständlich meinen Eltern. Sie haben mir nicht nur das Studium ermöglicht, sondern mich immer und in jeder Hinsicht unterstützt.