

Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (<http://www.ub.tuwien.ac.at>).

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (<http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/>).



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

D I P L O M A R B E I T

Herstellung von Titandioxid-Schichten in anataser Phase auf Mikrogaskugeln mit Hilfe von reaktivem Pulsed-DC-Sputtern.

Ausgeführt am Institut für
Festkörperphysik, E138
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von
Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christoph Eisenmenger-Sittner

durch
Martin Quirchmair
Tuffeltsham 40
4846 Redlham

Wien, April 2012

Kurzfassung

Um den immer größer werdenden Energiehunger der modernen Gesellschaft zu stillen wird ständig nach neuen Energiequellen gesucht. Um die gewonnene Energie auch mobil nutzen zu können, sei es in Autos, Satelliten oder anderen mobilen Systemen, werden zum Transport Energiespeicher benötigt. Ein potentieller Energieträger ist hierbei Wasserstoff, jedoch ist die Effizienz der Speicherung im Moment noch begrenzt, typische Speicherdichten sind hierbei 5 - 6 wt.% bei physikalischer Speicherung im Tank [1].

Eine weitere Möglichkeit Wasserstoff physikalisch zu speichern ist mit der Verwendung von Mikrogaskugeln gegeben. Hierbei wird die Diffusion des Wasserstoffs durch die Wände der Glaskugeln bei einer Temperaturerhöhung zur Freisetzung benutzt. Alternativ kann mit dieser Methode auch Helium gespeichert werden [2, 3].

Da Wasserstoff auch chemisch gespeichert werden kann (z.B. in Form der Reaktion $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO} + 4\text{H}_2$), bietet sich die Überlegung an, diese Speicherung mit der Speicherung in den Glashohlkugeln zu kombinieren. Als Verbindungsglied zwischen diesen beiden Speicherarten fungiert hierbei ein Katalysator, welcher aus Platin, aufgetragen auf einem Untergrund aus Titandioxid in anataser Phase, bestehen soll.

Die Herstellung des Titandioxid-Untergrunds mit Hilfe von reaktivem Pulsed-DC-Sputtern ist somit das Ziel dieser Diplomarbeit.

Abstract

To satisfy the growing hunger for energy of the modern society, there is a permanent quest for new energy sources. For mobile use of the extracted energy, in cars, satellites or other mobile systems, energy storage is crucial. A potential energy carrier is hydrogen, but the efficiency of the storage is still limited. Typical storage densities are 5 - 6 wt.% for physical storage in a tank [1].

Another possibility to store hydrogen in a physical way is the usage of hollow micro glass spheres. For release the diffusion of hydrogen through the walls of the hollow micro glass spheres with increasing temperature may be utilized. Alternatively, this method can be used for helium storage [2, 3].

Since hydrogen can also be stored in a chemical way (e.g. in the form of the reaction $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO} + 4\text{H}_2$), it is possible to combine this form of storage with the storage in the hollow micro glass spheres. As a link between these two types of storage a catalyst is needed, which should be made of platinum, which is deposited on a layer of titaniumdioxide in anatase phase.

The deposition of the titaniumdioxide-layer by using a reactive pulsed-DC-sputtering technique is the goal of this thesis.

Danksagung

Zuerst möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Christoph Eisenmenger-Sittner danken, der mir diese Diplomarbeit im Rahmen des FWF-Projekts P-22718 ermöglicht hat. Er hat sich bei Fragen stets viel Zeit für mich genommen und mich motiviert. Im gleichen Atemzug gilt mein Dank DI Gerwin Schmid. Die Zusammenarbeit mit ihm war für meine Arbeit äußerst bereichernd. Die Diskussionen über die Vorgehensweise bei der Durchführung der Experimente und Analysen haben meine Sichtweise deutlich erweitert. Alles in allem möchte ich der gesamten Arbeitsgruppe "Dünne Schichten" für das sehr angenehme Arbeitsklima und die Ratschläge danken.

Weiters möchte ich mich beim "Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung" für die finanzielle Unterstützung meiner Diplomarbeit im Rahmen des Projektes "Thin films on hollow micro glass spheres (CatSphere)" (P-22718) bedanken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern Anna und Tristan Quirchmair, meinen Bruder Tristan Quirchmair und meine Großeltern Wilma und Karl Quirchmair. Neben der finanziellen Unterstützung, die nicht als selbstverständlich angesehen werden sollte, möchte ich mich für die jahrelange mentale Unterstützung bedanken. Die Tatsache, dass die gesamte Familie in privat schwierigen Zeiten immer enger zusammengerückt ist, hat mir viel Kraft für meinen weiteren Weg gegeben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Projektbeschreibung und Zielsetzung	2
2	Theorie	3
2.1	Kathodenzerstäubung/Sputtern	3
2.2	Reaktives Sputtern	5
2.3	Titandioxid	17
3	Hardware	21
3.1	Verwendete Geräte und Erweiterungen	21
3.2	Versuchsanlage	23
4	Versuchsdurchführung	26
4.1	Aufnahme der Hysterese-Schleife	26
4.2	LabView-Programm	28
4.3	Quadrupol-Massenspektrometer	37
5	Versuche	41
5.1	Erste Titanoxid-Schichten	41
5.2	Messserie S_TiOx	44
5.3	Beschichtung von Glashohlkugeln	51

INHALTSVERZEICHNIS

6	Analysen und Interpretation	54
6.1	Röntgenbeugung (XRD)	54
6.2	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	60
6.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	69
6.4	Lichtmikroskop	72
6.5	Erste Katalyseversuche	73
7	Zusammenfassung	77
	Literatur	80
	Anhang	83

1 Einleitung

1.1 Motivation

Wasserstoff als alternativer Energiespeicher ist bei Suche nach regenerativen Energien ein weit verbreitetes Thema. Aus diesem Grund wird ständig nach immer neuen Möglichkeiten, um Wasserstoff effektiv speichern zu können, gesucht.

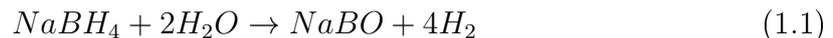
Wie bereits in der Diplomarbeit "Beschichtung von Mikrogaskugeln zur Wasserstoffspeicherung in Verbindung mit NaBH_4 " von Gerwin Schmid beschrieben wurde, kann Wasserstoff in kleinen Hohlkugeln (5 - 200 μm) gespeichert werden und mit Hilfe von thermischer Energie wieder freigesetzt werden. Dies legt nahe, diese Speichermöglichkeit mit einer chemischen Speicherung (zum Beispiel in Form von NaBH_4) zu kombinieren um die aus der exothermen Reaktion ($\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + 4\text{H}_2$) entstehende Wärme zur Freisetzung von Wasserstoff zu nutzen. Hierzu müssen die Mikrogaskugeln mit einem Katalysator beschichtet werden, der die Reaktion beschleunigt und somit das Erreichen der nötigen Temperatur ermöglicht [2-4].

Der Katalysator besteht hierbei aus Platin, welches jedoch auf einem Untergrund von Titandioxid eine bessere Wirkung zeigt.

Da sowohl für den Katalysator als auch für den TiO_2 -Träger sehr reine und dünne Schichten benötigt werden, bietet sich die Kathodenzerstäubung (Sputtern) an.

1.2 Projektbeschreibung und Zielsetzung

Ziel des FWF-Projekts "Thin films on hollow micro glass spheres (CatSphere)" (P-22718) ist die Speicherung von Wasserstoff in Mikrogaskugeln (Hohlkugeln) zu optimieren. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Glaswände der Kugeln für Wasserstoff bei Raumtemperatur undurchlässiger sind, jedoch bei Erwärmung die Diffusion des Wasserstoffs durch die Wände zunimmt [4]. Um diese Eigenschaft nutzen zu können ohne extern Wärme zuführen zu müssen, wird angestrebt diese Speicherform in Verbindung mit einer chemischen Speicherung (z.B. NaBH_4 [5], siehe Gleichung 1.1) zu verwenden.



Um die beschriebene exotherme Reaktion zu beschleunigen und somit die nötige Wärme zu gewinnen wird ein Katalysator benötigt, welcher aus Platin, aufgetragen auf einem Titandioxid-Untergrund in anataser Phase, bestehen soll [3, 6, 7].

Die Aufgabenstellung dieser Diplomarbeit ergibt sich somit aus der ersten Phase des FWF-Projekts und umfasst die folgenden Punkte:

- Auf- bzw. Umbau und Inbetriebnahme der Sputteranlage
- Herstellung erster oxidischer Schichten mittels reaktivem Sputtern
- Charakterisierung der Schichten
- erste Beschichtungen von Titandioxid auf Mikrogaskugeln

2 Theorie

2.1 Kathodenzerstäubung/Sputtern

Beim Sputtern handelt es sich um ein Kathodenzerstäubungsverfahren. Im Wesentlichen kommt es hierbei beim Auftreffen energiereicher Ionen auf die Targetoberfläche, neben anderen Wechselwirkungen zur Emission von Atomen, Atomclustern und Molekülen des Targetmaterials. Hierzu wird das Target (Beschichtungsmaterial) und das Substrat (zu beschichtendes Material) in eine Hochvakuumkammer gebracht und je nach Verfahren (Gleichspannungs-(DC)-Sputtern, Pulsed-DC-Sputtern, Hochfrequenz-(RF)-Sputtern, Bias-Sputtern, Triodensystem, etc.) auf unterschiedliche Weise ein Ionenbombardement erzeugt. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass das Targetmaterial durch Impulsübertrag und nicht thermisch in die Gasphase übergeführt wird. Somit kann nahezu jede Substanz zerstäubt werden.

Eine schematische Darstellung des Sputter-Prozesses und der schematische Aufbau einer Sputteranlage sind in Abbildung 2.1 und 2.2 zu finden.

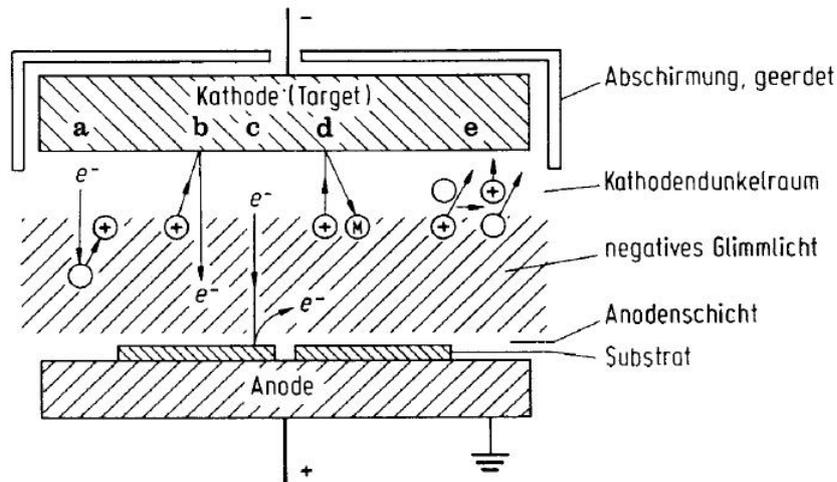


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses in Planargeometrie. **a)** Ionisation, **b)** Elektronenemission vom Target, **c)** Elektronen von der Anode, **d)** Neutralteilchenemission vom Target, **e)** Umladung [8].

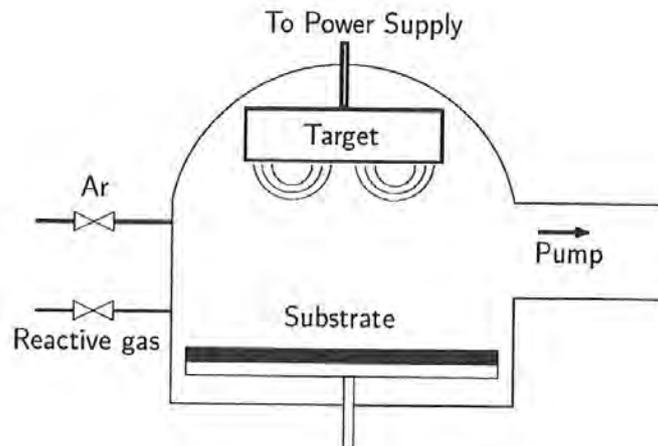


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Sputter-Anlage mit zusätzlichem Einlass für ein reaktives Gas [9].

Das hier verwendete System ist ein Magnetron-Sputtersystem in planarer Ausführung. Wichtiger Vorteil dieser Systeme ist die hohe Beschichtungsrate bei geringem Arbeitsgasdruck (bis unter 0,1 Pa) und geringer Substraterwärmung.

Durch das Magnetron wird an der Targetoberfläche, mit Hilfe eines zum \vec{E} -Feld orthogonalen \vec{B} -Feldes und der dadurch entstehenden $(\vec{E} \times \vec{B})$ -Drift, ein Gebiet erzeugt, in dem die Elektronen einen geschlossenen Ringstrom bilden. Das \vec{B} -Feld (einige 10 mT)

beeinflusst die schwereren Ionen praktisch nicht.

Bei Magnetronentladungen können Kathodendunkelraum, Plasma und Anodenfallraum beobachtet werden. Durch den Ionenstoss an der Kathode werden Elektronen frei und durchlaufen zyklische Bahnen. Das Elektron bleibt jedoch nur frei, wenn es beim Durchlaufen der Kreisbahn durch einen Stoss Energie verliert. Bei jedem Stoss beginnt eine neue Kreisbahn und das Elektron schreitet somit in radialer Richtung der Anode entgegen. Es entsteht in Richtung $\vec{E} \times \vec{B}$ ein Elektronenringstrom der Dichte $j_{e\theta}$.

2.2 Reaktives Sputtern

Die folgenden Passagen (Kapitel 2.2 und 2.2.1) über reaktives Sputtern sind größtenteils aus [9] entnommen.

Reaktives Sputtern beschreibt das Zerstäuben eines elementaren Targets in Anwesenheit eines reaktiven Gases (z.B. Sauerstoff oder Stickstoff), mit dem das Targetmaterial eine Verbindung (z.B. Oxide, Nitride, Boride, Carbide, etc.) eingehen kann. Grundsätzlich kommt es bei jedem Sputterprozess zu einer solchen Reaktion, da sich immer eine geringe Menge an Restgas in der Vakuumkammer befindet. Jedoch wird hier von einer gezielten Zufuhr eines Gases gesprochen (siehe Abbildung 2.2).

Die Anwesenheit des reaktiven Gases, im Speziellen dessen Durchfluss, beeinflussen die Beschichtungsrate und die Zusammensetzung der aufgetragenen Schicht erheblich. Typische Prozesskurven sind in Abbildung 2.3 und 2.4 dargestellt.

2.2 Reaktives Sputtern

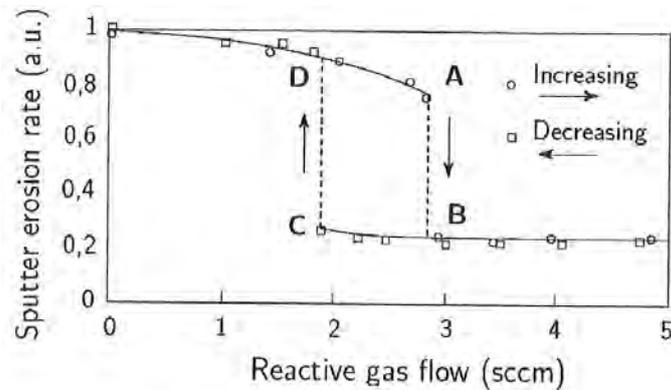


Abbildung 2.3: Typische experimentelle Kurve für einen reaktiven Sputter-Prozess [9].

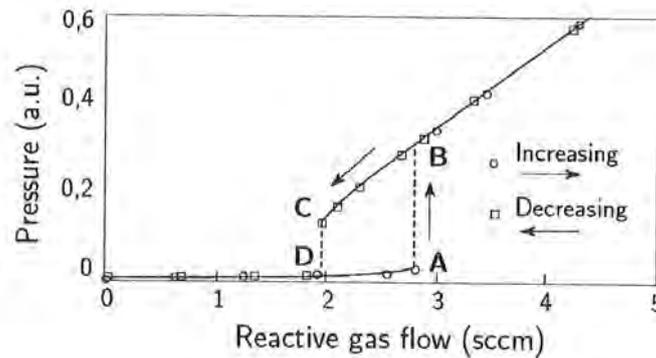


Abbildung 2.4: Partialdruck des reaktiven Gases entsprechend Abbildung 2.3 [9].

Abbildung 2.3 zeigt die Beschichtungsrate in Abhängigkeit vom Durchfluss des reaktiven Gases. Zu beachten ist hierbei, dass die Kurve verschiedene Wege bei steigendem und fallendem Durchfluss durchläuft (Hysterese). Langsames Steigern des Durchflusses bis zum Punkt A führt zu einem lawinenartigen Übergang zu Punkt B, analog führt langsames Abnehmen bis zum Punkt C zu einem lawinenartigen Übergang zu Punkt D. Diese lawinenartigen Übergänge machen die Prozesssteuerung für reaktives Sputtern schwierig, da die angestrebten Arbeitspunkte in den Flanken der Kurven liegen und instabil sind, was eine Regelung von mindestens einem Prozessparameter (z.B. Durchfluss des reaktiven Gases) erfordert. Abbildung 2.4 zeigt den Partialdruck des reaktiven Gases in Abhängigkeit vom Durchfluss. Die Kurve zeigt Sprünge in den Punkten A und C. Betrachtet man nun die Abbildungen 2.3 und 2.4 am Beispiel von

AlN, also einem elementaren Al-Target in einer Ar + N₂-Atmosphäre, so kann das Verhalten des Partialdruckes wie folgt interpretiert werden.

Es ist bekannt, dass die Sputterausbeute von Al signifikant höher ist als jene von AlN, was der Grund für das komplexe Verhalten der Prozess-Kurven ist. Wird der Stickstoff-Durchfluss nur leicht erhöht, wird sich keine erhebliche Änderung der Zusammensetzung der Target-Oberfläche ergeben, weshalb sich die Beschichtungsrate nicht merklich ändert. Da die Oberfläche des beschichteten Substrats (dazu zählen z.B. auch die Kammerwände) um ein Vielfaches größer ist als die Oberfläche der Erosionszone des Targets, bildet sich die Verbindung hauptsächlich im Substratbereich. Da annähernd der ganze Stickstoff zur Bildung von AlN am Substrat verwendet wird, ändert sich der Partialdruck bis zum Punkt A praktisch nicht. Das Target befindet sich hier im metallic mode.

Am Punkt B ist genügend reaktives Gas vorhanden um auf der gesamten Target-Oberfläche AlN zu bilden, das Target befindet sich nun im poisoned mode, welcher einen signifikant niedrigeren Sputter-Yield aufweist. Ab diesem Punkt führt der nicht reagierte Stickstoff zu einem annähernd linearen Anstieg des Drucks. Wird der Stickstoff-Durchfluss wieder erniedrigt bleibt auch nach Unterschreitung der Schwelle A-B ein Partialdruck übrig, der sich mit der niedrigeren Sputter-Rate von AlN erklärt. Ab dem Punkt C ist nicht mehr ausreichend Stickstoff vorhanden um auf der gesamten Target-Oberfläche AlN zu bilden und das Target geht wieder in den metallic mode über.

2.2.1 Modell für reaktives Sputtern

Ausgangspunkt der Modellbildung ist die schematische Darstellung der Sputteranlage in Abbildung 2.2 in Kombination mit den in den Abbildungen 2.5 und 2.6 dargestellten Teilchen- bzw. Gasflüssen. Das gesamte System befindet sich im stationären Zustand.

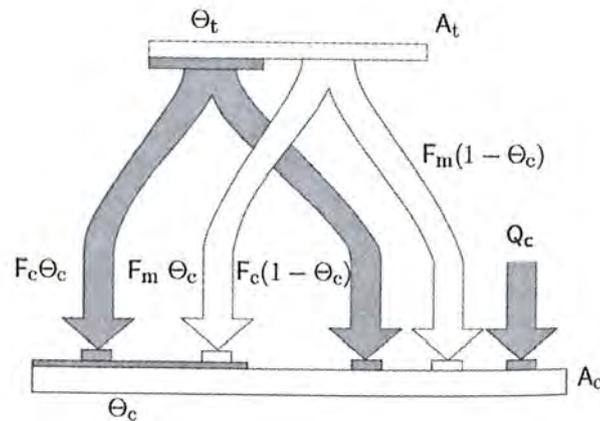


Abbildung 2.5: Teilchenfluss zum Substratbereich A_c [9].

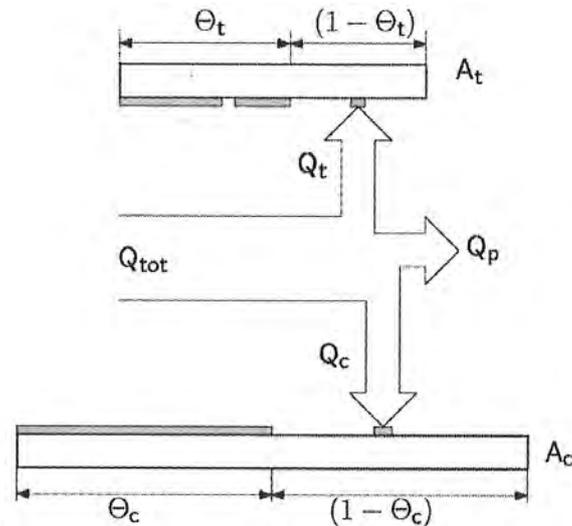


Abbildung 2.6: Fluss des reaktiven Gases im System [9].

Der Anteil θ_t der Target-Oberfläche A_t hat mit dem reaktiven Gas reagiert und eine Verbindungsschicht gebildet. Eine analoge Situation ist im Substratbereich A_c zu beobachten, mit dem zur Verbindung reagierten Anteil θ_c . Durch das Abtragen des Targets entsteht ein Fluss an metallischen Atomen F_m , der, aus vereinfachenden Gründen, aus dem metallischen Bereich des Targets $(1 - \theta_t)$ entspringen soll. Ebenso soll das Absputtern im Bereich der Verbindung θ_t einen Fluss F_c an Atomen der Verbindung hervorrufen. Die Argon-Ionen-Stromdichte, welche die Absputterung des Targets verursacht, wird mit J bezeichnet.

Abbildung 2.6 zeigt die drei verschiedenen Wege, in die der totale Fluss Q_{tot} des reaktiven Gases aufgeteilt wird. Q_{tot} setzt sich aus dem am Substrat reagierenden Anteil Q_c , dem am Target reagierenden Anteil Q_t und dem direkt von der Vakuumpumpe abgesaugten Anteil Q_p zusammen.

Der wichtigste Parameter ist der Partialdruck P des reaktiven Gases, da dieses für die Bildung der chemischen Verbindung verantwortlich ist. Der Zusammenhang zwischen dem Fluss F der Moleküle und dem Partialdruck P ist gegeben durch

$$F = \frac{P}{\sqrt{2kT\pi m}} \quad (2.1)$$

mit k als Boltzmannkonstante, T als absolute Temperatur und m als Masse der Gasmoleküle.

Da sich das gesamte System im Gleichgewicht befinden soll, gibt es keine zeitabhängige Änderung im Prozess. Weiter nehmen wir an, dass der Partialdruck von Argon viel höher als der des reaktiven Gases ist, wodurch der Beitrag des ionisierten reaktiven Gases zum Sputterprozess vernachlässigt werden kann.

Um die Gleichungen für den stationären Zustand am Beispiel von TiO_2 herzuleiten, werden die Gleichungen aus [9] ab hier teilweise leicht modifiziert.

Im Gleichgewicht müssen gleich viele Moleküle TiO_2 von θ_t abgetragen werden, wie am metallischen Bereich des Targets gebildet werden. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\frac{J}{q} Y_c \theta_t = \alpha F (1 - \theta_t). \quad (2.2)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt den Abtrag von Molekülen der Verbindung, wobei q für die elektrische Ladung und Y_c für die Sputter-Ausbeute der TiO_2 -Moleküle steht. F ist der Gasfluss des reaktiven Gases (für Moleküle mit 2 Atomen) bei einem Partialdruck P und α beschreibt den Adsorptionskoeffizienten, also die Wahrscheinlichkeit, dass ein O_2 -Molekül mit dem Targetmaterial reagiert.

Die gesamte Rate an abgetragenen TiO_2 -Molekülen F_c ist damit

$$F_c = \frac{J}{q} Y_c \theta_t A_t. \quad (2.3)$$

Ein Teil θ_c der Moleküle wird sich an dem oxidischen Bereich $\theta_c A_c$ des Substrats ablagern, was die chemischen Gegebenheiten in diesem Bereich des Substrats A_c nicht ändert. Wird jedoch TiO_2 auf dem metallischen Bereich $(1 - \theta_c) A_c$ des Substrats abgelagert, wird aus dem metallischen Bereich ein oxidierter Bereich. Somit kann die Umwandlung eines metallischen Bereichs durch Deposition von TiO_2 durch $F_c(1 - \theta_c)$ beschrieben werden.

Andererseits kann die Verbindung auch durch Reaktion von O_2 am metallischen Bereich $(1 - \theta_c) A_c$ des Substrats gebildet werden. Somit ergibt sich eine Umwandlungsrate von Ti zu TiO_2 von Q_c , mit

$$Q_c = \alpha F(1 - \theta_c) A_c. \quad (2.4)$$

Die totale Rate an abgelagerten TiO_2 -Molekülen an der Substratoberfläche ist die Summe aus $F_c(1 - \theta_c)$ und Q_c .

Ebenso treffen gesputterte Ti-Atome auf das Substrat. Die totale Abtragerate F_m an metallischen Atomen vom Target ist

$$F_m = \frac{J}{q} Y_m (1 - \theta_t) A_t, \quad (2.5)$$

mit Y_m als Sputter-Ausbeute der Metallatome.

Analog zum oben betrachteten Fall überlagern metallische Atome Bereiche von θ_c und wandeln diese in Teile des metallischen Bereichs $(1 - \theta_c)$ um. In Kombination mit den Mechanismen der TiO_2 -Bildung ergibt sich die Bilanz-Gleichung für das Substrat:

$$F_c(1 - \theta_c) + Q_c = F_m \theta_c. \quad (2.6)$$

Aus den Gleichungen 2.2 bis 2.6 kann nun θ_c und θ_t als Funktion von F dargestellt werden.

2.2 Reaktives Sputtern

Um die Beschichtungsrate D zu bekommen betrachten wir die Gesamtzahl an vom Target abgetragenen Metallatomen R_m .

$$R_m = \frac{J}{q} [Y_m(1 - \theta_t) + Y_c\theta_t] \quad (2.7)$$

Mit der Annahme, dass R_m gleichmäßig über A_c verteilt wird und unter Berücksichtigung der spezifischen Dichte des Metalls bzw. seiner chemischen Verbindung, ergibt sich die Beschichtungsrate D zu

$$D = R_m [c_1(1 - \theta_c) + c_2\theta_c], \quad (2.8)$$

mit c_1 und c_2 als materialspezifische Konstanten um die geeignete Einheit für D zu erhalten.

Typische Kurven für berechnete Werte von D und R_m sind in Abbildung 2.7 gegeben.

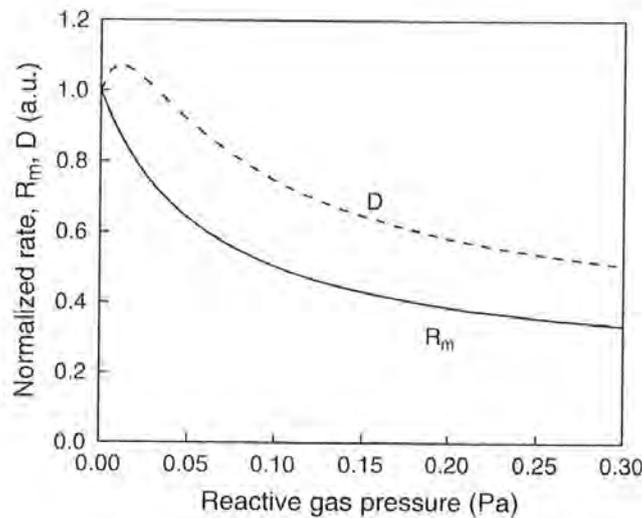


Abbildung 2.7: Sputter-Abtragsrate R_m und Substrat-Beschichtungsrate D in Abhängigkeit des Partialdrucks P [9].

Das Maximum von D rührt daher, dass die abgetragenen Metallatome mit dem reaktiven Gas an der Substrat-Oberfläche reagieren. Danach ist der Abfall der Kurve nahezu ident mit dem von R_m .

2.2 Reaktives Sputtern

In Abbildung 2.7 zeigen D und R_m keine Hystereseeffekte. Um die Hysterese wie in Abbildung 2.3 beobachten zu können muss D bzw. R_m in Abhängigkeit des gesamten reaktiven Gasflusses Q_{tot} betrachtet werden. Hierzu wird eine Beziehung zwischen Q_{tot} und P benötigt, welche sich aus

$$Q_{tot} = Q_t + Q_c + Q_p \quad (2.9)$$

und der analog zu Gleichung 2.4 geltenden Relationen

$$Q_t = \alpha F(1 - \theta_t)A_t, \quad (2.10)$$

$$Q_c = \alpha F(1 - \theta_c)A_c, \quad (2.11)$$

$$Q_p = SP, \quad (2.12)$$

mit S als Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe, ergibt. Zur Vereinfachung wird der selbe Adsorptionskoeffizient α für das Target und das Substrat verwendet.

Diese Gleichungen definieren eindeutig den Zusammenhang zwischen Q_{tot} und P . Somit können θ_c , θ_t , P , D und R_m in Abhängigkeit von Q_{tot} gezeichnet werden, wie in den Abbildungen 2.8 bis 2.10 zu sehen ist.

2.2 Reaktives Sputtern

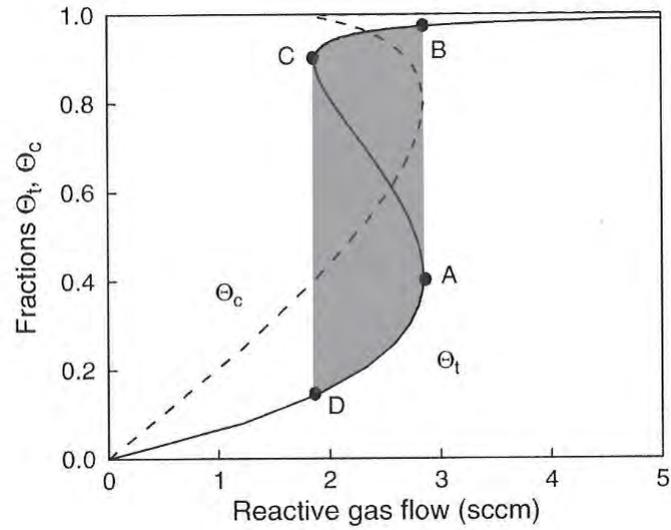


Abbildung 2.8: Berechnete Bereiche der chemischen Verbindung am Target θ_t und am Substrat θ_c in Abhängigkeit vom Durchfluss des reaktiven Gases [9].

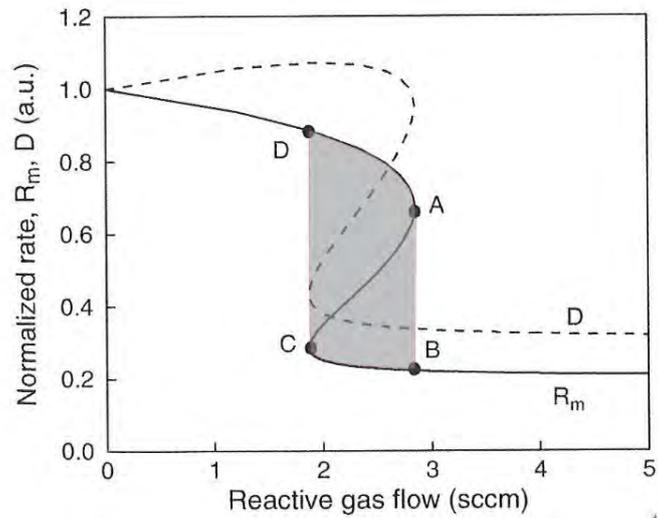


Abbildung 2.9: Berechnete Sputter- R_m und Beschichtungsrate D in Abhängigkeit vom Durchfluss des reaktiven Gases [9].

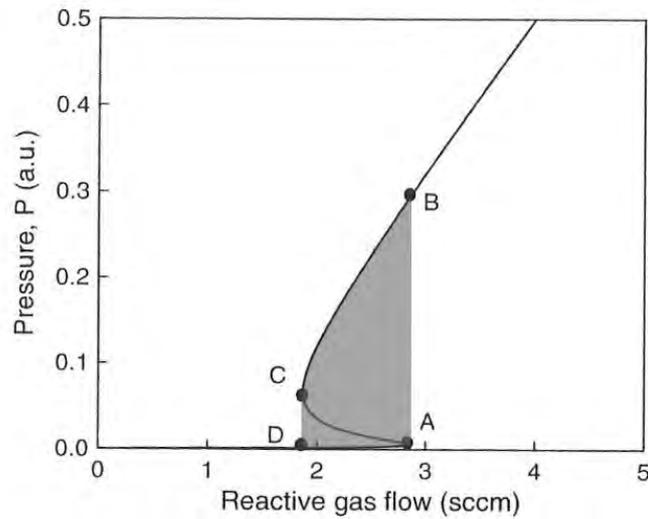


Abbildung 2.10: Berechneter Partialdruck P in Abhängigkeit vom Durchfluss des reaktiven Gases [9].

Analog zu den Abbildungen 2.3 und 2.4 sind die Punkte A, B, C und D eingezeichnet. Kontinuierliches Erhöhen bzw. Erniedrigen des reaktiven Gasflusses Q_{tot} führt zu einem lawinenartigen Übergang von A nach B bzw. C nach D. Durch reines variieren von Q_{tot} ist kein Operieren im Bereich A-C möglich. Die Breite der S-Kurve repräsentiert die Breite der Hysterese und ist in den Abbildungen grau hinterlegt.

Ein optimaler Arbeitspunkt liegt so nah wie möglich von links an Punkt A, es ist jedoch schwierig hier eine stabile Beschichtung durchzuführen, da immer kleine Fluktuationen im Prozess auftreten können. Das Target befindet sich hier im transition mode. Ein kleiner Anstieg des Gasflusses kann große Auswirkung auf die Beschichtungsrate haben. Um wieder in den optimalen Arbeitspunkt zu gelangen, muss die gesamte Hystereseschleife durchlaufen werden.

Wie aus Abbildung 2.7 zu sehen ist, ist der Partialdruck P ein guter Regelparameter, da jedem Wert von P nur ein Wert von D bzw. R_m entspricht. Darum wird in der Regel auch mit Hilfe einer Druckregelung der Prozess stabilisiert.

2.2.2 Pulsed-DC-Sputtern

Wenn sich isolierende Schichten (z.B. TiO_2 und Al_2O_3), durch die Zufuhr eines reaktiven Gases, auf der Target-Oberfläche bilden, kann sich diese aufladen. Ist die Aufladung groß genug um die Überschlagsspannung der isolierenden Schicht zu überschreiten, tritt eine Bogenentladung (Arc) auf. Diese Bogenentladungen schlagen im allgemeinen Tröpfchen aus dem Target, die die Qualität der Schicht negativ beeinflussen. Um das zu vermeiden kann zum Beispiel mit einer Hochfrequenz-(RF)-Versorgung gesputtert werden, was jedoch im Betrieb höhere Kosten verursacht als eine DC-Versorgung und auf Grund der hohen Frequenz (13,56 MHz) einen zusätzlichen Schwingkreis zum Abgleich benötigt. Weiters ist die Beschichtungsrate beim RF-Sputtern nur etwa halb so groß wie beim DC-Sputtern mit gleicher Leistung [10]. Pulsed-DC-Sputtern bietet im Vergleich einige Vorteile, da auf Grund der niedrigeren Frequenz ($\approx 5 - 150$ kHz) kein Abgleich mittels Schwingkreis notwendig ist und wegen der asymmetrischen Form mehr Leistung in den eigentlichen Sputter-Prozess eingebracht wird.

Eine schematische Darstellung des Pulsed-DC-Sputterns ist in Abbildung 2.11 und 2.12 zu sehen.

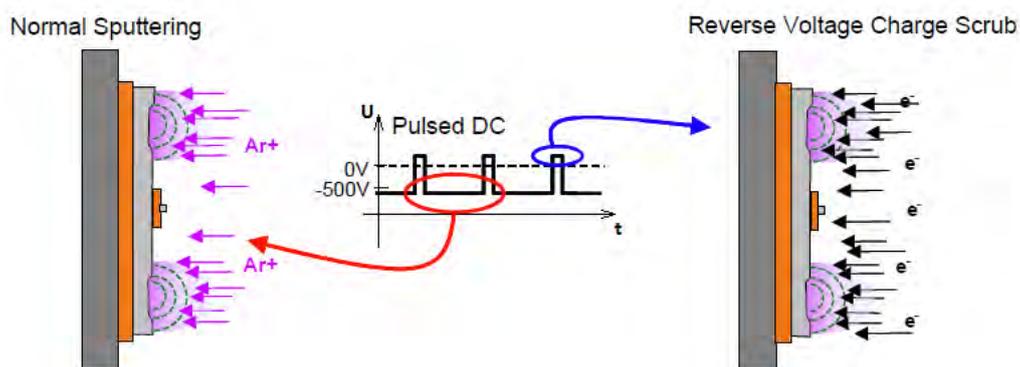


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Pulsed-DC-Sputterns. Während des negativen Pulses werden Ionen zum Target beschleunigt um zu Sputtern, beim positiven Puls werden Elektronen auf das Target geschossen, wodurch die Aufladung aufgehoben wird [10].

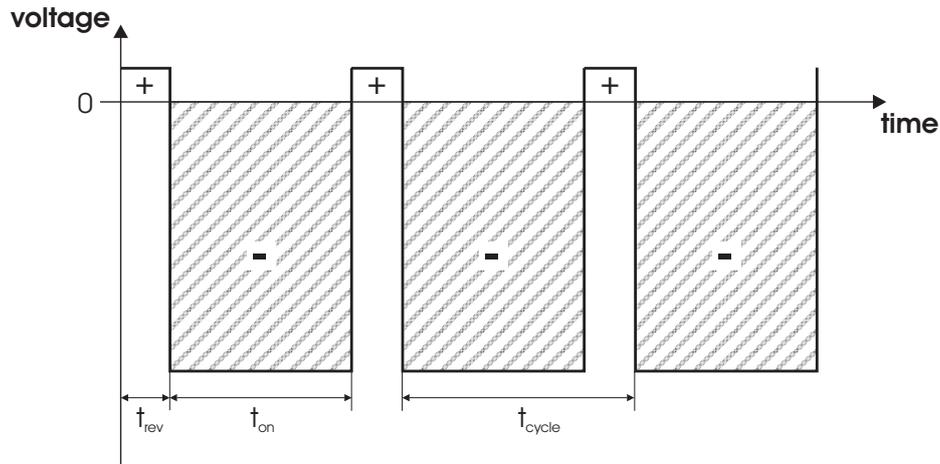


Abbildung 2.12: Darstellung des Spannungssignals beim Pulsed-DC-Sputtern. t_{rev} bezeichnet die Reversetime, t_{on} die effektive Sputterzeit und t_{cycle} die Zeit des gesamten Arbeitszyklus.

Das Spannungssignal kann somit in zwei Bereiche eingeteilt werden, die für das Pulsed-DC-Sputtern charakteristisch sind. Diese Bereiche sind zum einen die Reversetime t_{rev} und zum anderen die effektive Sputterzeit t_{on} , wobei die Summe aus den beiden die Dauer des gesamten Arbeitszyklus (duty cycle) t_{cycle} ergibt.

Das Pulsen der DC-Quelle bewirkt, dass die Polarität der am Target angelegten Spannung alterniert. Während des negativen Puls befindet sich das Target im normalen Sputter-Betrieb und wirkt attraktiv auf die Argon-Ionen die dieses zerstäuben. Beim Auftreten des positiven Pulses werden die Elektronen des Plasmas vom Target angezogen und führen zu einer Entladung. Da die Amplitude und die Dauer des negativen Pulses größer als die des positiven ist, wird diese Form als asymmetrisches Pulsed-DC-Sputtern bezeichnet und ist die meist verwendete Form zum Sputtern von Isolatoren [10].

Weitere positive Eigenschaften des reaktiven Pulsed-DC-Sputterns im Vergleich zu reaktiven DC-Sputtern von TiO_2 sind die höhere Haftfestigkeit auf Glas und die niedrigere Rauigkeit der Oberfläche [11], wobei Zweiteres für die Anwendung als Katalysator eher unerwünscht ist.

2.3 Titandioxid

Die folgenden Passagen über Titandioxid sind größtenteils aus [12] entnommen.

Titan bildet mehrere stabile Oxide. Neben der hier relevanten Titandioxidphase (TiO_2), existieren noch weitere Phasen, wie TiO , Ti_2O_3 und noch einige mehr. Titandioxid kann sich in den stabilen Phasen Rutil, Anatas und Brookit bilden, wobei die rutil Phase die thermodynamisch stabilste Form ist. Eine Umwandlung von Anatas bzw. Brookit in Rutil bei erhöhten Temperaturen ist nicht reversibel (siehe auch Phasendiagramm in Abbildung 2.13).

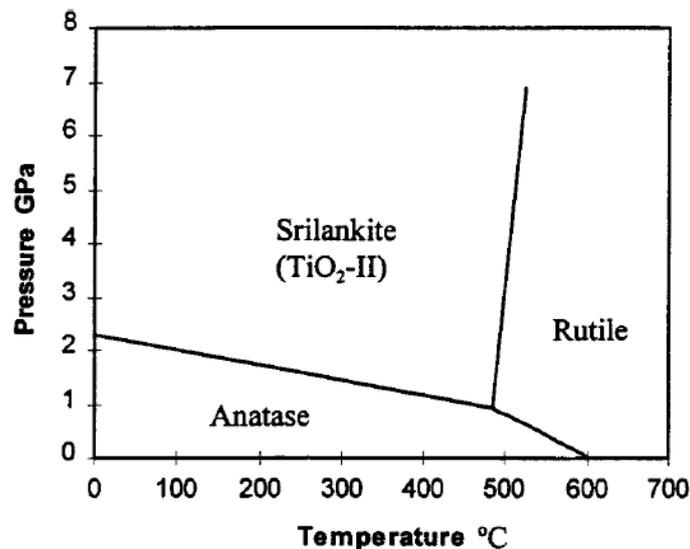


Abbildung 2.13: Temperatur-Druck-Phasendiagramm von TiO_2 , wobei Srilankite der Brookitstruktur entspricht [13].

Rutil ist das am häufigsten vorkommende Titanoxidmineral. Das wissenschaftliche Interesse an rutilen Titandioxid beruht unter anderem auf der lichtinduzierten Zersetzung von Wasser, dem Einsatz zur Abwasserreinigung und der Nutzung als Trägermaterial in der heterogenen Katalyse. Rutil ist tetragonal und besitzt die Raumgruppe $P4_2/mnm$ mit den Gitterkonstanten $a = b = 0,459$ nm und $c = 0,296$ nm. Abbildung 2.14 zeigt die Elementarzelle von Rutil, wobei der Sauerstoffoktaeder mit Titan im Zentrum die Hauptstruktureinheit bildet. Es sind zwei TiO_2 Einheiten in

2.3 Titandioxid

der Elementarzelle enthalten.

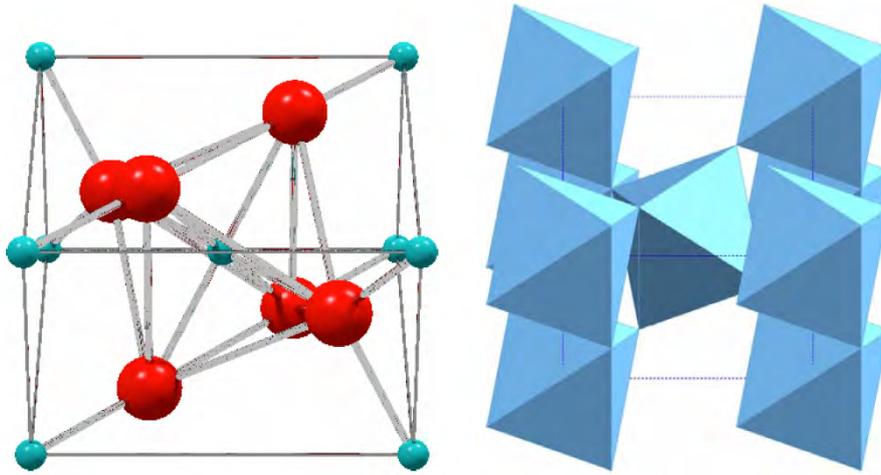


Abbildung 2.14: Elementarzelle von Rutil, links in Zentralperspektive, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung [12].

Weiters weist Titandioxid in rutiler Form ein Volumen von $31,216 \text{ \AA}^3$ pro Molekül bzw. eine Dichte von $4,13 \text{ g/cm}^3$ auf [14].

Anatas ist die zweithäufigste Modifikation von Titandioxid in der Natur. Die Anwendungsmöglichkeiten von Anatas sind ähnlich denen von Rutil, jedoch wurden teilweise bessere photokatalytische Eigenschaften gefunden. Anatas kristallisiert ebenso tetragonal in der Raumgruppe $I4_2/amd$ mit den Gitterparametern $a = b = 0,379 \text{ nm}$ und $c = 0,954 \text{ nm}$. Die Elementarzelle von Anatas ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

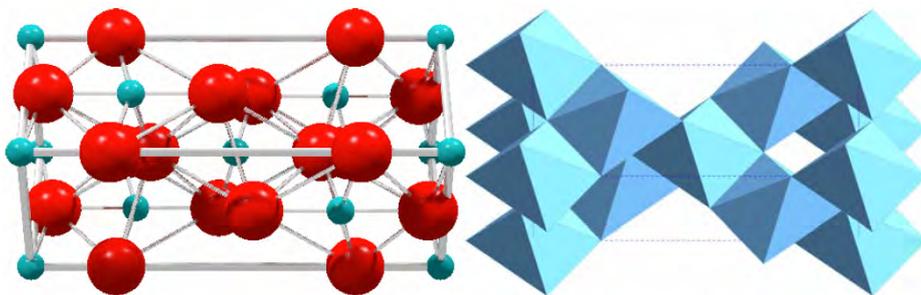


Abbildung 2.15: Elementarzelle von Anatas, links in Zentralperspektive, rote Kugeln sind Sauerstoff, blaue Kugeln Titan, rechts in der Oktaeder-Darstellung [12].

Die Hauptstruktureinheit ist wieder der Sauerstoffoktaeder, der aber anders als im

2.3 Titandioxid

Rutil ausschließlich über Kanten mit seinen Nachbarn verknüpft ist. Der Elementarzelleninhalt beträgt vier TiO_2 Einheiten. Anatas ist etwas weniger dicht als Rutil und besitzt bei einem Volumen von $34,061 \text{ \AA}^3$ pro Molekül eine Dichte von $3,79 \text{ g/cm}^3$ [14].

Brookit ist das dritte natürlich vorkommende Titandioxid und stellt die seltenste Form dar. Sie soll nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden und wird nicht näher beschrieben, da sie für diese Arbeit vorerst keine Relevanz hat.

Wie bereits oben beschrieben zeigt Anatas in der Katalyse oft bessere Eigenschaften als Rutil. Da es in der Katalyse eine Vielzahl an möglichen Kombinationen von Trägermaterialien und Katalysatoren gibt, ist die Suche nach der besten Kombination sehr schwierig. Die Wahl des Platin-Katalysators auf einem Träger aus anatasem Titandioxid hat verschiedene Gründe, welche auf den in [5] beschriebenen Katalyseversuchen beruhen, deren Ergebnisse in den Abbildungen 2.16 und 2.17 zu sehen sind. Die hier interessante Reaktion $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2$ ist in Abbildung 2.16 zu finden.

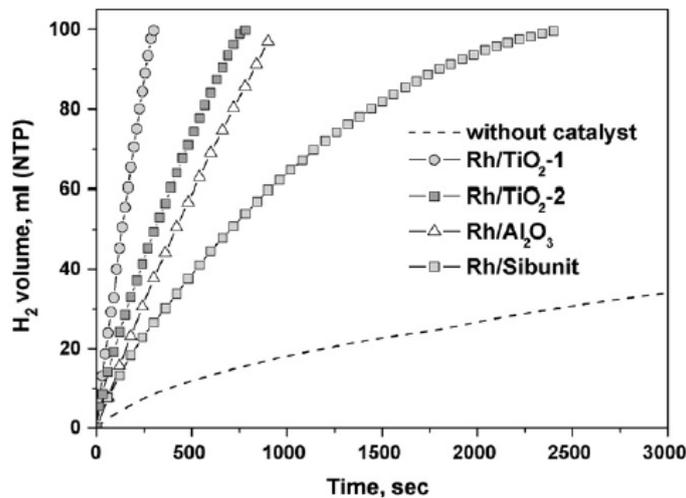


Abbildung 2.16: H_2 Produktion aus NaBH_4 bei 40°C mit Unterstützung von verschiedenen Katalysatoren mit Edelmetallanteil von 1 wt.%. Das Molverhältnis $\text{Rh} : \text{NaBH}_4$ ist 1 : 2000 [5].

2.3 Titandioxid

TiO₂ – 1 beschreibt hierbei anatases Titandioxid, wohingegen TiO₂ – 2 zu 96 % aus Anatas und zu 4 % aus Rutil besteht. Es ist deutlich zu sehen, dass Rhodium auf dem reinen Anatasträger die beste katalytische Wirkung zeigt, aus diesem Grund wurde als Träger Anatas gewählt.

In [5] wird jedoch auch noch eine andere mögliche Form der chemischen Speicherung verwendet. Abbildung 2.17 zeigt die Ergebnisse der Katalyseversuche für die Reaktion $\text{NH}_3\text{BH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{BO}_2^- + 3\text{H}_2$.

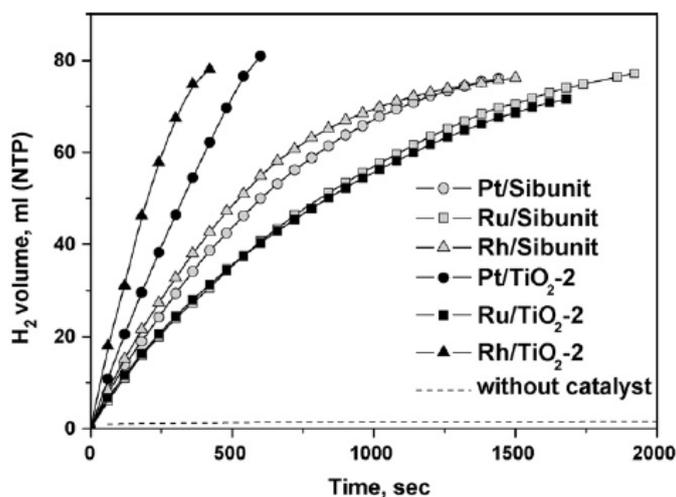


Abbildung 2.17: H₂ Produktion aus NH₃BH₃ bei 40 °C mit Unterstützung von verschiedenen Katalysatoren mit Edelmetallanteil von 1 wt.%. Das Molverhältnis Rh : NH₃BH₃ ist 1 : 2000 [5].

Hier zeigt Platin auf dem Träger aus Titandioxid TiO₂ – 2 ebenfalls sehr gute katalytische Eigenschaften, wodurch als Katalysatormaterial Platin gewählt wurde. Weiters ist noch zu erwähnen, dass der Gewichtsanteil von Platin mit 1 wt.% im Vergleich zu Titandioxid relativ gering ist, wodurch sich vermuten lässt, dass nur sehr geringe Beschichtungszeiten für Platin notwendig sein werden.

Für das hier verwendete Prinzip, das auf der Reaktion $\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{BO}_2^- + 4\text{H}_2$ in Kombination mit einem Katalysator aus Platin auf einem Träger aus Anatas beruht, konnte bis dato keine exakt passende Literatur gefunden werden.

3 Hardware

3.1 Verwendete Geräte und Erweiterungen

Um mit der bereits vorhandenen Sputteranlage reaktiv Pulsed-DC-Sputtern zu können, musste diese um einige Komponenten erweitert werden. Die wichtigsten Komponenten der Anlage sind (neue Teile sind mit * gekennzeichnet):

- Vakuumkammer
- Diffusionspumpe
- Penning-Druckmesszelle (Alcatel CF2P)
- Baratron-Druckmesszelle (MKS Type 690)
- Signalformer für Baratron (Type 270B)
- Nadelventil (Alcatel Type 6819)
- Zwei Gasflussregler/Massflowcontroller (MKS Type 1179B)*
- 4/8-Kanal-Steuereinheit für Massflowcontroller (MKS Type 647C)*
- Pulsed-DC-Sputter-Quelle (Advanced Energy PinnacleTM Plus+ 5x5 kW)*
- NI CompactDAQ 4-Slot USB Chassis (NI cDAQ-9174)* mit 4-Channel Analog Input Module (NI 9215)*

3.1 Verwendete Geräte und Erweiterungen

- Multimeter (FLUKE 287 True-rms)*
- Quadrupol-Massenspektrometer (Alcatel Multi Turboquad)

Da beim reaktiven Sputtern, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, eine Regelung des Gasflusses bzw. des Partialdruckes des reaktiven Gases benötigt wird, wurden für das Arbeitsgas (Ar) und für das reaktive Gas (O₂) zwei Massflowcontroller (MFC) zusätzlich zum bereits vorhandenen Nadelventil an die Vakuumkammer montiert. Um die beiden Gase bereits vor Eintritt in die Vakuumkammer zu mischen, werden sie mittels gemeinsamen Gaseinlass zugeführt. Der schematische Aufbau der MFCs ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Der Durchfluss des Gases wird mit Hilfe eines Sensorröhrchens geregelt, in welchem ein bestimmtes Temperaturprofil aufrechterhalten wird und somit die zugeführte Energie proportional der Durchflussrate ist. Auf dem Sensor liegen Widerstandsheizelemente, die die aktiven Zweige einer Brückenschaltung bilden. Ihre Temperaturen sind so festgelegt, dass Spannungsänderungen an der Sensorwicklung die lineare Funktion von Abweichungen im Durchfluss sind. Der digitale Regler arbeitet mit einem PID-Algorithmus und die typische Zeit zum Einregeln beträgt 0,8 s. Um den Maximaldurchfluss zu erreichen, wird eine Druckdifferenz von 0,7 bar bis 2,75 bar benötigt [15].

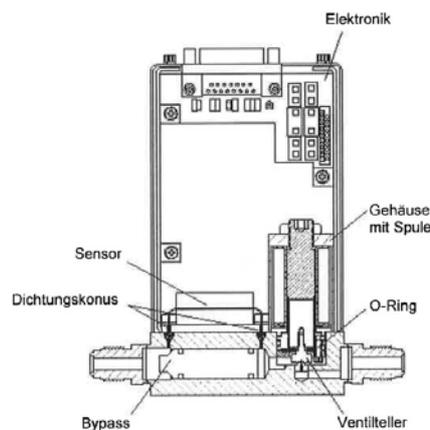


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Massflowcontrollers (MFC) [15].

Die MFCs werden mit der MKS 647C angesteuert und auf den gewünschten Durchfluss eingestellt. Weiters kann durch eine Verbindung mit dem Signalformer des Baratron auch der Gesamtdruck des Systems in die Regelung mit einfließen. Mit Hilfe der seriellen Schnittstelle der MKS 647C können die Prozessparameter mit Hilfe einer in LabView erstellten Steuerung ausgelesen werden.

Die Pulsed-DC-Sputter-Quelle verfügt über zwei unabhängige Ausgänge (Seite A und B). Mit Hilfe des "Dual Iso User Port" können an Hand analoger Signale verschiedene Prozessparameter, u.a. Spannung, Strom und Leistung, ausgelesen werden. Diese Signale werden dann mit dem Analog Input Module eingelesen und in die LabView Steuerung eingebunden. Weiters kann die Temperatur des Substrathalters mittels dem im Substrathalter eingebauten Pt100-Temperaturfühler, der mit Hilfe eines FLUKE 287 Multimeters gemessen wird, bestimmt werden. Zur möglichen Kontrolle der Gaszusammensetzung ist noch ein Quadrupol-Massenspektrometer an die Vakuumkammer gekoppelt.

3.2 Versuchsanlage

Für die Durchführung der Versuche wurde die in Abbildung 3.2 dargestellte Sputteranlage verwendet.

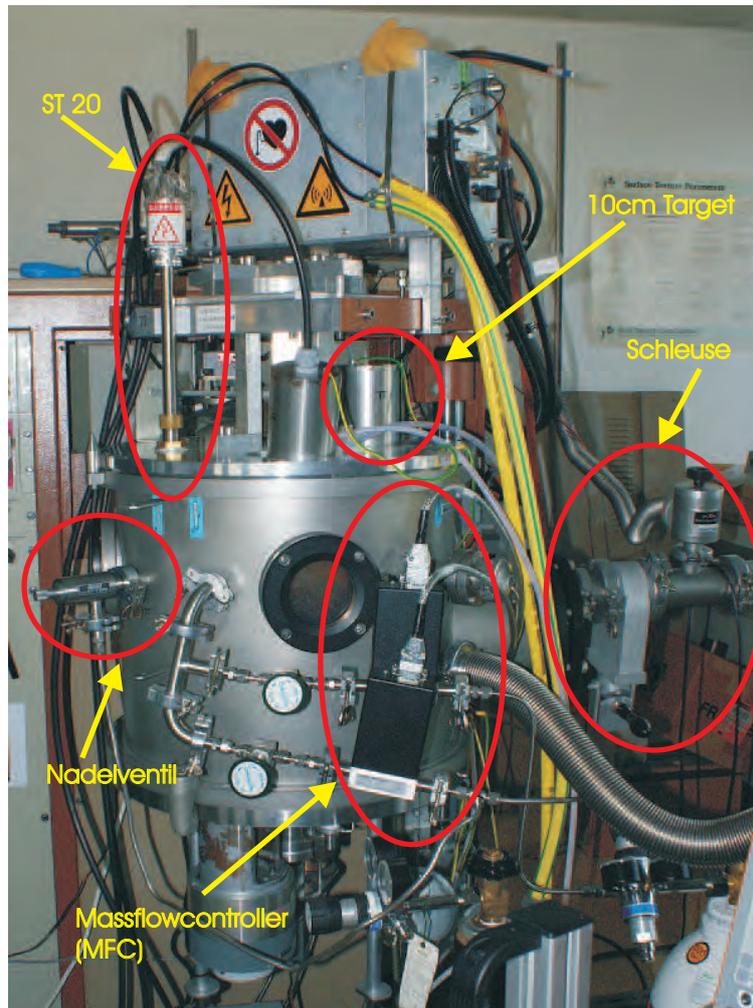


Abbildung 3.2: Verwendete Sputteranlage zur Durchführung der Experimente.

Die Sputteranlage besteht aus einer Vakuumkammer mit Diffusionspumpe, einer Penning- sowie einer Baratron-Druckmesszelle, einem Nadelventil zum alternativen Argoneinlass, zwei Massflowcontroller für Argon und ein weiteres reaktives Gas, einer Schleuse zum Einführen des Probenhalters, sowie drei Sputtertargets (10 cm Target, 10 cm Target (schräg montiert) und ST20 2" Sputterquelle). In der Vakuumkammer befindet sich ein von Johannes Hell für seine Diplomarbeit "Aufbau und Charakterisierung einer PVD-Beschichtungsanlage zur Beschichtung granularer Materialien" konstruiertes Planetensystem zur Beschichtung von Granulaten (siehe Abbildung 3.3) [16, 17].

3.2 Versuchsanlage

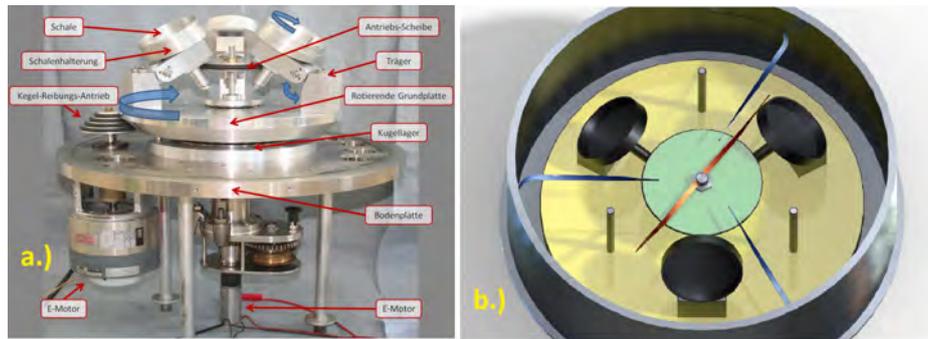


Abbildung 3.3: Planetensystem in der Vakuumanlage zum Beschichten von Granulaten. a.) zeigt das Planetensystem mit Antrieb. b.) zeigt eine Skizze des Systems mit den in der Mitte eingebauten Schlagfedern [3].

Das System ist aus drei drehbaren und in der Neigung verstellbaren Schalenhalterungen aufgebaut, in denen verschiedene Schalen (je nach Art des Granulats) montiert werden können. Die hier verwendete Schale ist die von Gerwin Schmid entworfene TK-Hai-Schale [18] (Abbildung 3.4), die in einem Winkel von 50° montiert wurde.



Abbildung 3.4: TK-Hai-Schale zur Beschichtung von Glashohlkugeln [3, 18].

Weiters sind das 10 cm-Target und das 2"-Target in einer Linie mit der Schleuse montiert, was es möglich macht, mittels Substrathalter plane Glassubstrate zu beschichten, mit welchen eine Schichtcharakterisierung, in Form von Röntgenbeugungs (XRD)-, Rasterelektronenmikroskopie (SEM)- und Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Analysen, durchgeführt werden kann.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Aufnahme der Hysterese-Schleife

Nach der Erweiterung und dem Umbau der Vakuumanlage wurden erste Versuche mit reaktivem Sputtern durchgeführt. Wie aus [9] und [10] hervorgeht, ist das Kennen der Hysterese-Schleife des Beschichtungsprozesses von großer Wichtigkeit für die Wahl des Arbeitspunktes. Dieser sollte in der Flanke der Schleife gewählt werden, wodurch die Beschichtung im transition-mode durchgeführt wird. Zu diesem Zweck wurden zuerst Hysterese-Schleifen mit einem 10 cm Titan-Target durch Variation des O₂-Durchflusses in Anlehnung an [10] ($t_{rev} = 2 \mu\text{s}$, $f = 100 \text{ kHz}$) aufgezeichnet, die in Abbildung 4.1 und 4.2 zu sehen sind. Die gezeigten Kurven zeigen die in Kapitel 2 beschriebenen charakteristischen Verläufe, wie die lawinenartigen Anstiege bzw. Abstiege von Druck, Spannung und Strom und den nach vollständiger Vergiftung des Targets auftretenden linearen Zusammenhang zwischen O₂-Partialdruck und O₂-Fluss. Der O₂-Partialdruck wird hierbei aus der Differenz zwischen Gesamtdruck und dem vorher eingestellten Argondruck p_{Ar} berechnet. Weiters sind die Kurven der Spannung in Abhängigkeit des O₂-Partialdrucks zu beachten. Da die Spannung von der Targetzusammensetzung abhängt, kann diese als ein Maß für die Vergiftung des Targets und somit als Maß für Abtragrate interpretiert werden. Somit sollten diese Kurven, analog zu Abbildung 2.7, keine Hysterese zeigen. Tatsächlich zeigen die Kurven für steigenden und fallenden O₂-Durchfluss nur relativ geringe Abweichungen, was ein bevorzugtes Regeln mit Hilfe des Drucks bestätigt.

4.1 Aufnahme der Hysterese-Schleife

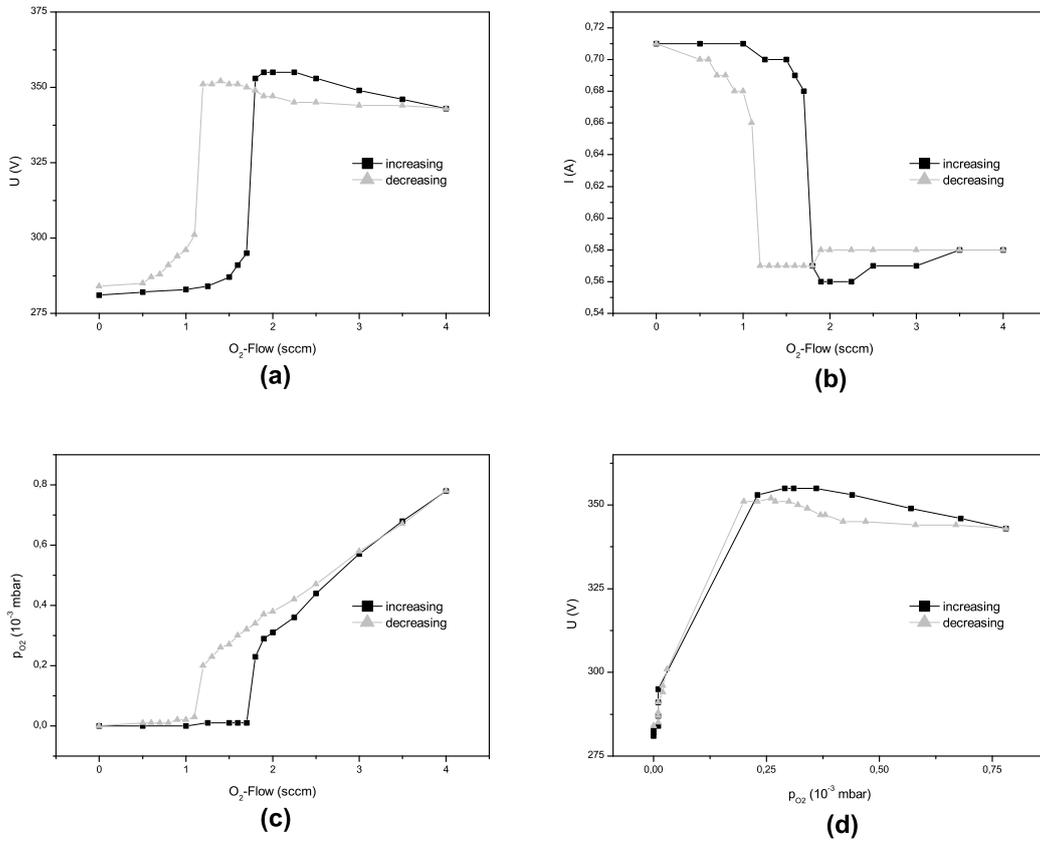


Abbildung 4.1: Prozesskurven von 10 cm Titan-Target bei $P = 200$ W, $f = 100$ kHz, $t_{rev} = 2$ μ s und $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar. U bezeichnet die Spannung, I den Strom, $O_2\text{-Flow}$ den Sauerstoffdurchfluss und p_{O_2} den Sauerstoffpartialdruck.

4.2 LabView-Programm

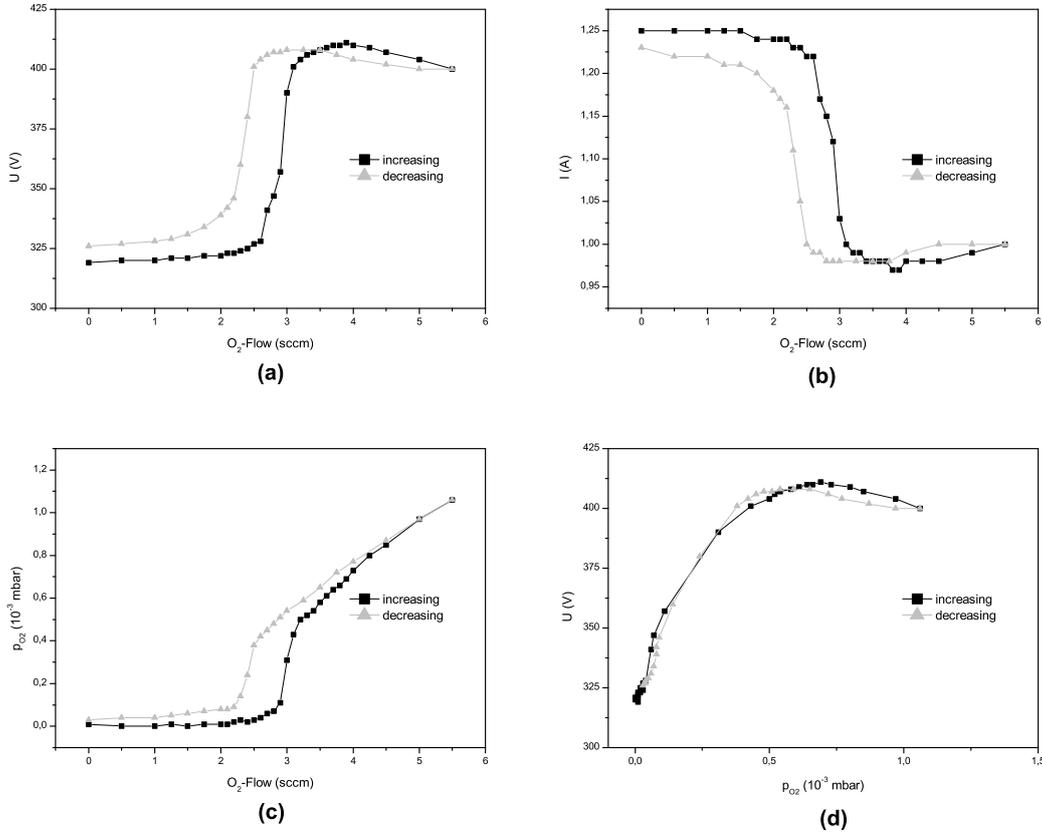


Abbildung 4.2: Prozesskurven von 10 cm Titan-Target bei $P = 400$ W, $f = 100$ kHz, $t_{rev} = 2$ μ s und $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar. U bezeichnet die Spannung, I den Strom, O_2 -Flow den Sauerstoffdurchfluss und p_{O_2} den Sauerstoffpartialdruck.

4.2 LabView-Programm

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wird zur Stabilisierung des reaktiven Sputterprozesses eine Regelung benötigt. Darum wurde mit Hilfe von LabView ein Programm entworfen, mit welchem sich zum einen die Prozessparameter wie Spannung, Strom, Leistung, momentaner Durchfluss, Gesamtdruck und Temperatur (des Substrathalters) aufzeichnen lassen und zum anderen eine Regelung des Sputterprozesses durchführen lässt.

4.2.1 Spannungsregelung

Da zu Anfang des FWF-Projekts das Verbindungskabel zwischen Baratron und der Steuereinheit für die Massflowcontroller (MKS 647C) noch nicht zur Verfügung stand, wurde für die ersten Beschichtungen nach einem alternativen Regelparameter zum O₂-Partialdruck gesucht. Aus den Hysterese-Kurven (Abbildung 4.1 und 4.2) bietet sich somit folgende Überlegung an:

Da bei konstanter Leistung P die Spannung U mit zunehmender Vergiftung des Targets steigt bzw. der Strom I sinkt, kann daraus geschlossen werden, dass bei festgehaltenem Strom die Spannung und somit die Leistung und die Abtrage rate steigt. Bei abnehmender Vergiftung nehmen Spannung, Leistung und Abtrage rate wieder ab. Das hat zur Folge, dass sich der Arbeitspunkt in diesem Modus zu einem gewissen Teil selbst stabilisiert. Da diese Stabilisierung allein nicht ausreicht wird zusätzlich ein Spannungsfenster $[U_{min}, U_{max}]$ innerhalb der Flanke der Hysterese gewählt, in welchem sich die Spannung während des Beschichtungsprozesses befinden soll. Die Spannung wird dann innerhalb dieses Fensters mit Hilfe von Änderungen im O₂-Durchfluss stabilisiert.

Mit dieser Art der Regelung wurde die erste Messserie durchgeführt.

Eine Beschichtung mit Hilfe der Spannungsregelung wird wie folgt durchgeführt. Zu Beginn wird mit konstanter Leistung P gesputtert. Nach einer kurzen Konditionierungsphase (etwa 15 Minuten in reiner Ar-Atmosphäre, wenn die Anlage vorher nicht belüftet war) wird die Spannung U_{met} im metallic-mode abgelesen. Danach wird die Sauerstoffzufuhr so lange erhöht bis sich der Maximalwert der Spannung U_p einstellt, das Target befindet sich nun im poisoned-mode. Somit ergibt sich die Höhe der ansteigenden Flanke der Spannungshysterese aus $(U_p - U_{met})$. Nun kann das gewünschte Intervall $[U_{min}, U_{max}]$ gewählt werden. Die Wahl erfolgt bei Erstellung einer Messserie indem man immer das gleiche relative Intervall setzt. Mit ξ_{min} und ξ_{max} als untere und obere relative Grenzen in Prozent, ergibt sich somit Gleichung 4.1 zur Berechnung des Intervalls.

$$[U_{min}, U_{max}] = \frac{[\xi_{min}, \xi_{max}]}{100} (U_p - U_{met}) + U_{met} \quad (4.1)$$

Nun wird aus diesem Intervall der für die Beschichtung notwendige Strom I mittels

$$I = \frac{2P}{U_{min} + U_{max}} \quad (4.2)$$

berechnet. Danach wird, beginnend im metallic-mode, mit diesem konstanten Strom beschichtet und der O₂-Durchfluss so lange erhöht bis sich die Spannung im gewünschten Intervall befindet. Es ist darauf zu achten, dass die Zufuhr des Sauerstoffs langsam erhöht wird, da das System eine gewisse Zeit braucht um auf Änderungen zu reagieren und bei zu schneller Erhöhung das Target in den poisoned-mode laufen kann. Ist der gewünschte Arbeitspunkt erreicht, kann die automatische Regelung aktiviert werden. Die Regelung kontrolliert, ob sich die Spannung weiterhin im gewählten Intervall befindet und erhöht bzw. erniedrigt den O₂-Durchfluss um 0,05 sccm falls sich die Spannung oben bzw. unten aus dem Intervall bewegt. Die Schrittweite von 0,05 sccm kommt daher, dass bei der Kommunikation mit der MKS 647C über die serielle Schnittstelle sowohl Durchfluss als auch Druck in 0,1 %-Schritten des maximalen Werts (bei den Massflowcontrollern 50 sccm und beim Baratron 1 Torr) quantisiert werden. Das hat den Nachteil, dass bei der Ansteuerung über die serielle Schnittstelle nicht jeder Wert eingestellt werden kann bzw. dass auch die Momentanwerte nur mit beschränkter Genauigkeit ausgelesen werden können.

Das Regelprogramm soll jedoch hier nicht im Detail beschrieben werden, da diese Art der Regelung einige Nachteile mit sich bringt und nach Beendigung der ersten Messserie durch eine Druckregelung ersetzt wurde. Neben dem Nachteil, dass der O₂-Durchfluss nur in 0,05 sccm Schritten eingestellt werden kann, stellt die Spannungsänderung durch die Erwärmung und die Erosion des Targets ebenfalls ein Problem dar. Da die Spannung mit steigender Targettemperatur steigt, verschiebt sich das Spannungsfenster relativ zur Hysteresenform nach unten, was zur Folge hat, dass man weiter Richtung metallic-mode rückt. Weiters haben noch andere Effekte, wie

die Vergiftung und die Erosion des Targets Einfluss auf die Spannung, was die Reproduzierbarkeit schwierig macht. Das erforderliche Ausmessen der Hysterese ist zudem zeitaufwendig.

4.2.2 Druckregelung

Durch die Verbindung des Baratröns mit der MKS 647C ist diese in der Lage, mit Hilfe der MFC, auf einen eingestellten Gesamtdruck zu regeln. Das führt zu dem in der Theorie (Kapitel 2) beschriebenen Vorteil, dass die Beschichtungsrate in Abhängigkeit des O₂-Partialdrucks keine Hysterese zeigt.

Somit werden die Regelaufgaben im Wesentlichen durch den PID-Regler der MKS 647C übernommen.

LabView-Frontpanel

Das Frontpanel ist in Abbildung 4.3 gezeigt und besteht aus verschiedenen Komponenten.

Die Steuerelemente für die Grundeinstellungen der seriellen Schnittstelle zur Kommunikation mit der MKS 647C und dem FLUKE 287 sind, um Verwirrung und unnötige Fehler zu vermeiden, in dieser Version des Programms ausgeblendet und können bei Bedarf im Blockdiagramm wieder sichtbar gemacht werden. Die drei Graphen und die zugehörigen Digitalanzeigen im oberen Bereich zeigen die momentanen Werte von Spannung, Strom und Leistung. Links unten befindet sich die Steuerung für die Druckregelung und auf der rechten Seite kann gegebenenfalls der O₂-Durchfluss mittels Programm manuell gesetzt werden. Weiters werden noch in der Mitte der momentane Durchfluss, der Gesamtdruck und die Temperatur des Substrathalters angezeigt.

Eine Beschichtung mit der Druckregelung kann nun wie folgt durchgeführt werden: Zuerst wird das LabView-Projekt-File **"PressureControl.lvproj"** geöffnet, das Programm **"main.vi"** gestartet und der gewünschte Dateiname und Speicherort für die Messdaten gewählt. Jetzt kann mittels der Knöpfe **"Open All?"** (Hauptventil auf)



Seite 1

Studentenversion
 Datenerfassung mit NI-DAQmx
 C:\Documents and Settings\Gerwin\Desktop\Martin (Labview)\PressureControl (Final Version)\Main.vi
 Letzte Änderung am 22.02.2012 um 11:18
 Gedruckt am 12.03.2012 um 12:32

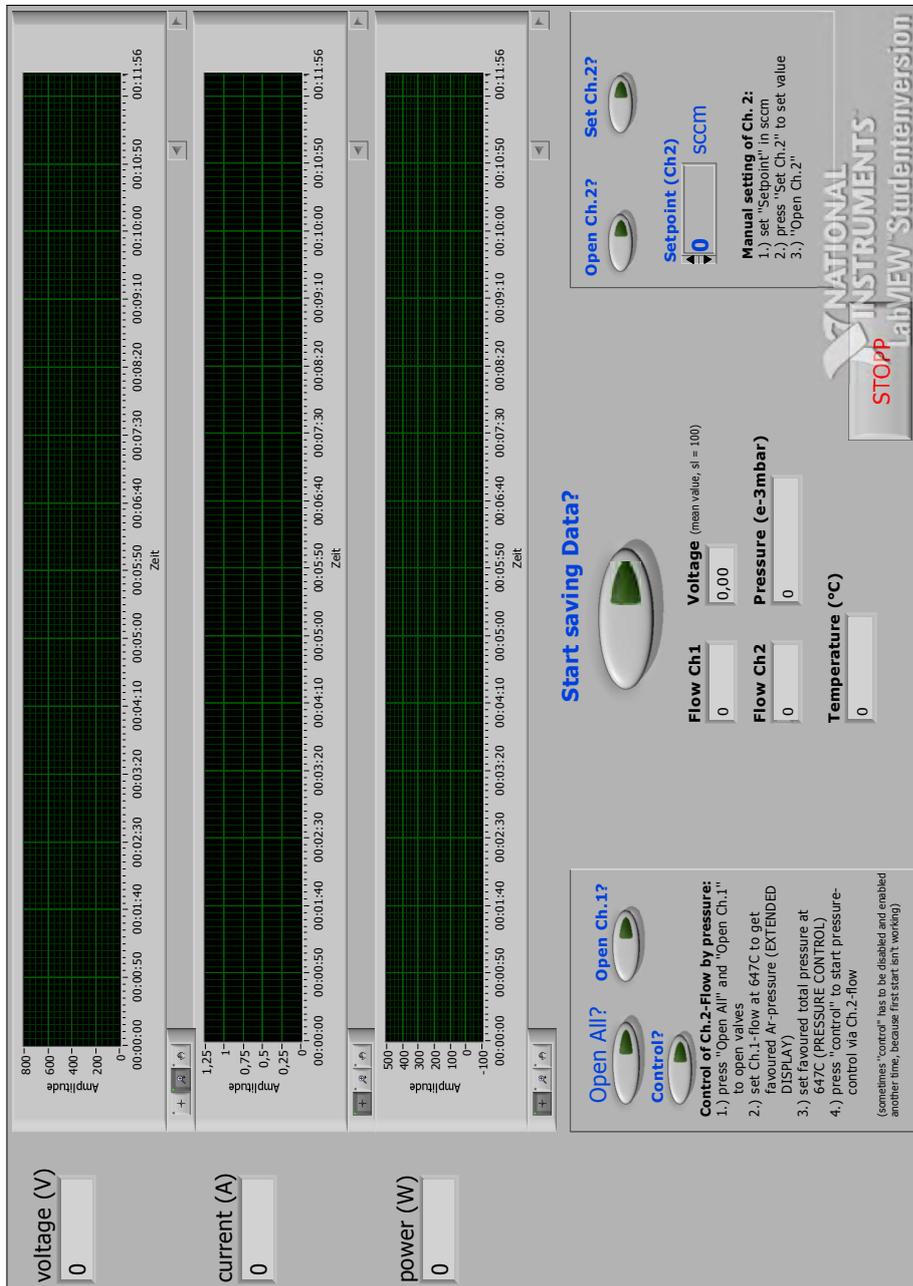


Abbildung 4.3: Benutzeroberfläche/Frontpanel zur Steuerung des LabView-Programms.

und **”Open Ch.1?”** (Ventil für Channel 1 auf) der Argonzufluss geöffnet werden und der gewünschte Durchfluss, entsprechend dem gewünschten Argondruck, unter dem Menüpunkt **”EXTENDED DISPLAY”** an der MKS 647C eingestellt werden. Nach der Zündung des Plasmas wird kurz (≈ 5 Minuten bei eingeschleustem Substrat und $\approx 20 - 30$ Minuten falls die Anlage vorher belüftet war) konditioniert und der Ar-Durchfluss eventuell nachgebessert. Nun können an der MKS 647C unter dem Menüpunkt **”PRESSURE CONTROL”** der gewünschte Gesamtdruck (in mTorr) und die Regelparameter (*GAIN*, *INTEG* und *LEAD*) eingestellt werden. Durch Aktivieren des Schalters **”Control?”** wird die Regelung gestartet. Der den O_2 -Durchfluss steuernde Channel 2 geht jetzt in den Modus **”PID”** über und regelt somit die Sauerstoffzufuhr so, dass sich der gewünschte Gesamtdruck einstellt.

Beobachtet man nun die Gaszusammensetzung mit Hilfe des Quadrupols (siehe Kapitel 4.3), bemerkt man, dass sich zu Beginn der Gesamtdruck ständig erhöht bis er ein Maximum erreicht und dann oft wieder langsam fällt. Der Grund hierfür ist die Erwärmung der Anlage während des Sputterns, was ein Abdampfen und Ausgasen von flüchtigen Stoffen (im speziellen H_2O) zur Folge hat. Das hat jedoch zur Konsequenz, dass wegen des zusätzlichen Partialdrucks dieser Gase nicht mehr ausreichend Sauerstoff zugeführt wird, was die Schicht wieder metallischer machen würde. Darum muss vor Beginn der eigentlichen Beschichtung, speziell beim Beschichten nach vorherigem Öffnen dafür gesorgt werden, dass annähernd stabile Prozessbedingungen herrschen. Um hierfür zu sorgen wird zu Beginn immer wieder die Regelung ausgeschaltet, der Ar-Druck kontrolliert und gegebenenfalls der Ar-Durchfluss nachgebessert. Das wird solange gemacht bis der Argondruck stabil bleibt. Der Nachteil des zeitaufwendigen Konditionierens zum Erreichen stabiler Prozessbedingungen lässt sich hier mit einer Schleuse, zumindest für plane Substrate, gut umgehen. Das Ausmessen der Flankehöhe der Hysterese fällt bei der Druckregelung weg.

Sobald sich das System stabilisiert hat kann mit aktivierter Regelung reaktiv beschichtet werden. Hierzu muss nur mehr das gewünschte Substrat unter das Target gebracht

werden und durch Aktivieren des Schalters **”Start Saving Data?”** können die Beschichtungsparameter (Spannung, Strom, Leistung, Ar-Druchfluss, O₂-Durchfluss, Gesamtdruck und Temperatur des Substrathalters) mitgeschrieben werden. Nach Ablauf der Beschichtungszeit wird die Sputter-Quelle ausgeschaltet und mit dem Schalter **”STOPP”** das Programm beendet.

LabView-Blockdiagramm

Das Blockdiagramm besteht im Wesentlichen aus drei Sequenzen. Die erste Sequenz besteht aus der Initialisierung der seriellen Schnittstellen zur Kommunikation mit der MKS 647C und dem FLUKE 287, dem Setzen der Ausgangswerte der Elemente der Benutzeroberfläche, damit diese den gewollten definierten Zustand besitzen, und dem Erstellen der Datei zum Speichern der Messparameter. In der zweiten Sequenz befinden sich mehreren Schleifen, die verschiedene Aufgaben erfüllen. Die Schleife **”A”** liest den Widerstandswert des FLUKE 287 aus und berechnet die Temperatur des Substrathalters. Für die Zusammenfassung aller Messwerte und das Schreiben in die Datei ist die Schleife **”B”** zuständig. Ein Beispiel zum Aufbau der gespeicherten Datei ist in Tabelle 4.1 zu finden, die die ersten Zeilen der aufgenommenen Messdaten der Probe S_TiOx_011R7 zeigt. Die Datei kann im Anschluss zum Beispiel mit dem Programm **”OriginPro 8”** ausgewertet werden.

time (s)	voltage (V)	current (A)	power (W)	temperature (°C)
0,61	399,95047	0,96718	403,06669	23,85696
1,161	399,84439	0,98909	399,55122	23,85696
1,709	401,57239	0,98735	401,83052	23,88273
...
	flow (sccm) (Ch1)	flow (sccm) (Ch2)	pressure (e-3mbar)	
	0,556	3,95	1,1999	
	61,021	3,95	1,1999	
	61,021	3,8	15,33203	
	

Tabelle 4.1: Aufbau der gespeicherten Datei am Beispiel der ersten Zeilen der gespeicherten Messparameter der Probe S_TiOx_011R7, wobei sich die untere Tabelle rechts an die obere Tabelle anfügt.

Weiters werden hier noch die Spannungen zur Berechnung von Leistung, Spannung und Strom der Sputter-Quelle ausgelesen und ausgewertet. Das Auslesen der momentanen Durchflüsse erfolgt in der Schleife **"C"**, in der, abhängig von der Stellung des **"Control?"**-Schalters, der Channel 2 entweder im PID-Mode (Regelbetrieb) oder im INDEPENDENT-Mode (manueller Betrieb) betrieben wird. Zu Beachten ist hierbei, dass im PID-Mode der Durchfluss auf 40 sccm gestellt wird. Das wird gemacht, da es den Anschein hat, dass die Regeleigenschaften der MKS 647C vom eingestellten Durchfluss abhängen, obwohl dies im Benutzerhandbuch [19] nicht erwähnt wird. Um jedoch diese unnötige Fehlerquelle auszuschließen, werden im PID-Mode als Setpoint immer 40 sccm verwendet. Die letzte Schleife **"D"** ist zuständig für das manuelle Öffnen und Schließen der Ventile.

Die dritte Sequenz schließt nach Betätigung des **"STOPP"** Schalters die Ventile der Massflowcontroller, die seriellen Verbindungen zwischen PC, MKS 647C und FLUKE 287 werden getrennt und das Datenfile wird geschlossen. Dies beendet das LabView-Programm.



Seite 1

Studentenversion
 Datenerfassung mit NI-DAQmx
 C:\Documents and Settings\Gerwin\Desktop\Martin (Labview)\PressureControl (Final Version)\Main.vi
 Letzte Änderung am 20.03.2012 um 15:44
 Gedruckt am 20.03.2012 um 15:44

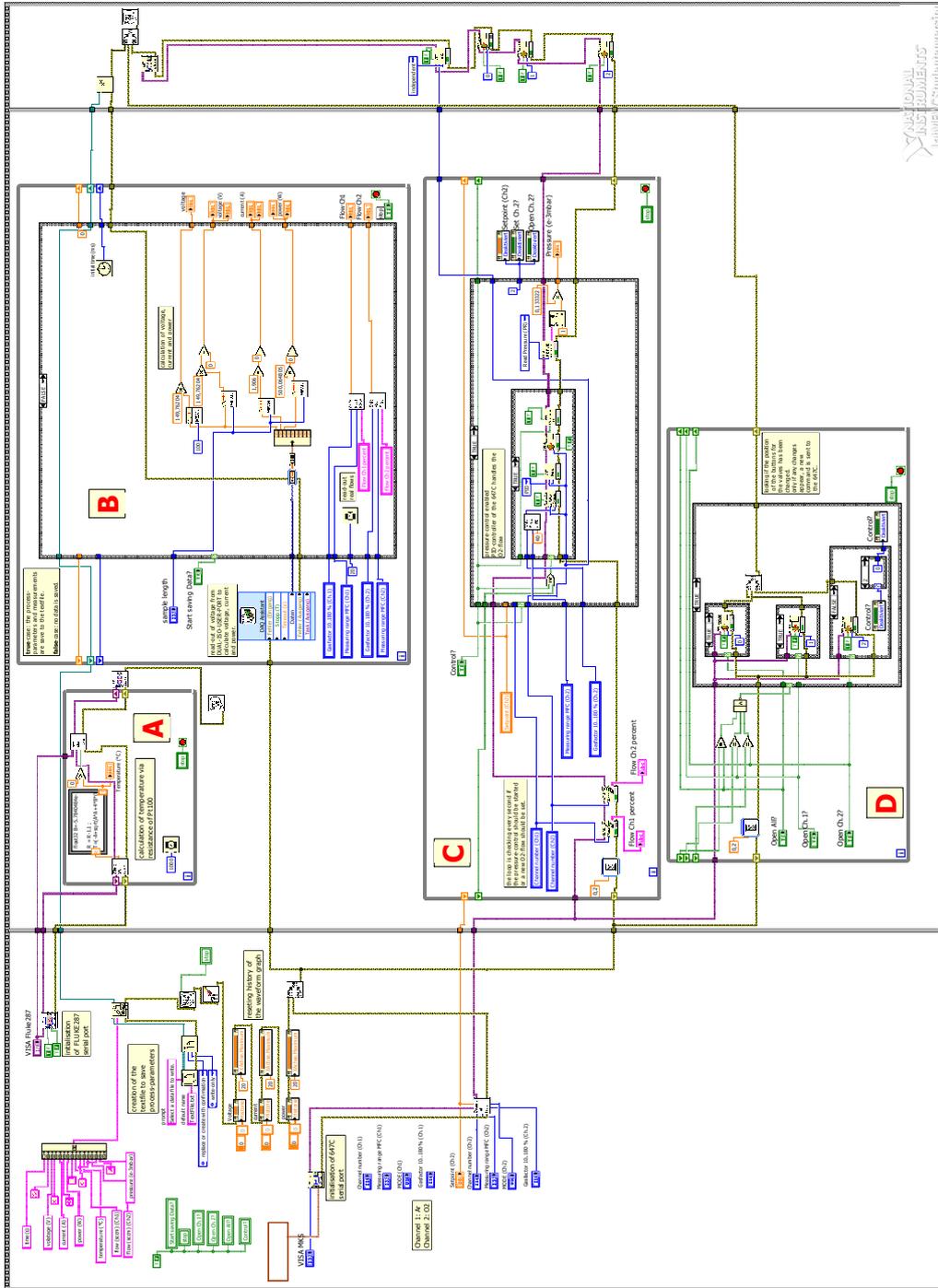


Abbildung 4.4: Blockdiagramm des LabView-Programms.

4.3 Quadrupol-Massenspektrometer

Da beim Konditionieren des Targets nach dem Öffnen der Vakuumkammer aufgefallen ist, dass der Gesamtdruck in der Kammer nicht ganz konstant bleibt, wurde entschieden, die Gaskomposition mit einem Quadrupolmassenspektrometer zu analysieren. Die Analyse erfolgt mit einem "Multi Turboquad" der Firma Alcatel, der mit Hilfe eines Reduzierventils mit der Vakuumkammer verbunden wird. Mit Hilfe des Reduzierventils wird versucht, den Gesamtdruck im Messrezipienten des Quadrupols auf einen konstanten Wert ($< 1 \cdot 10^{-5}$ mbar) zu halten und anschließend die Werte der einzelnen Gastypen zu protokollieren. Da es messtechnisch nicht sinnvoll ist, eine sehr große Anzahl verschiedener Gase auf einmal zu analysieren, wurde folgende Vereinfachung gewählt. Es wird angenommen, dass die Hauptbestandteile des Gasgemisches in der Vakuumkammer aus Argon (Ar, $A = 40$), Stickstoff (N_2 , $A = 28$), Sauerstoff (O_2 , $A = 32$) und Wasser (H_2O , $A = 18$) bestehen und sich in erster Näherung das gesamte Gas aus diesen Bestandteilen zusammensetzt. Somit kann in jedem aufgenommenen Punkt die relative Konzentration jedes Gases berechnet werden.

Betrachtet man nun die Konditionierungsphase nach der Öffnung der Vakuumkammer, so liefert die Analyse das in Abbildung 4.5 gezeigte Ergebnis.

Da die Konditionierung in reiner Argon-Atmosphäre, also ohne zusätzliche Zufuhr von Sauerstoff, erfolgte, ist quasi kein Sauerstoff in der Kammer vorhanden. Auffällig ist der Anstieg von N_2 und H_2O in den ersten 10 Minuten der Konditionierung, wobei das Wasser um etwa einen Faktor 10 stärker vertreten ist und somit den deutlich größeren Einfluss auf das System hat. Der Anstieg spricht für ein Abdampfen dieser Gase durch die Erwärmung der Anlage in Folge des Sputterprozesses. Dieses Abdampfen ist der Grund warum der Gesamtdruck am Anfang der Konditionierungsphase nicht konstant bleibt und stellt beim reaktiven Sputtern ein großes Problem dar.

4.3 Quadrupol-Massenspektrometer

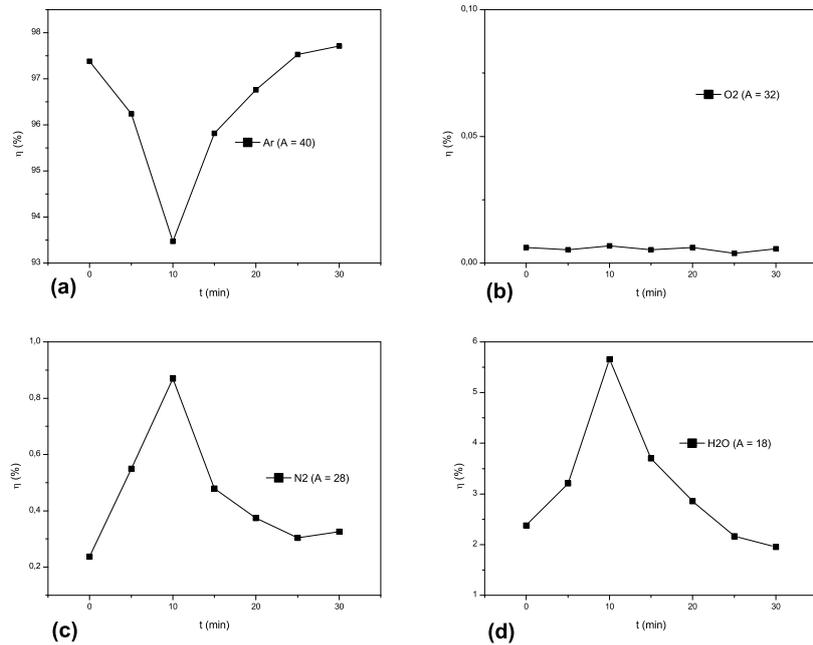


Abbildung 4.5: Quadrupolanalyse einer 30 minütigen Konditionierungsphase des 10 cm-Targets. η beschreibt den relativen Anteil des Gases und t die Zeit.

Die Druckregelung basiert, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, auf dem durch das Baratron gemessenen Gesamtdruck. Das hat jedoch zur Folge, dass jede durch Abdampfen verursachte Druckänderung den absoluten Sauerstoffanteil in der Kammer reduziert, was wiederum den Arbeitspunkt verschiebt. Somit ist eine entsprechend lange Konditionierungsphase vor einer reaktiven Beschichtung bei dieser Methode unerlässlich. Die Erfahrung hat gezeigt, dass eine gute Prozedur zur Stabilisierung darin besteht, vorher einige Zeit (15 bis 30 Minuten) reines Titan zu sputtern, was bei einer etwas geringeren Leistung von 200 W passiert. Danach wird begonnen, bei der gewohnten Leistung von 400 W reaktiv zu sputtern. Durch mehrmaliges Ein- und Ausschalten der Regelung wird die Konstanz des Argondrucks festgestellt und gegebenenfalls auf den richtigen Wert nachgebessert. Sobald sich der Prozess stabilisiert hat kann das Substrat unter das Target gebracht werden und mit der Beschichtung begonnen werden. Die Konditionierungsphase mit reinem Titan ist in der Regel nur nötig, wenn die Kammer vorher geöffnet war. Werden die Substrate in die Vakuumkammer mit Hilfe einer Schleuse eingebracht, reicht ein kurzes reaktives Sputtern vor der eigentlichen

4.3 Quadrupol-Massenspektrometer

Beschichtung aus.

Betrachtet man nun die Daten des Quadrupols während den Beschichtungen, am Beispiel der in den Abbildungen 4.6 bis 4.8 dargestellten Verläufe, so fällt auf, dass auch hier der Wasseranteil zu Beginn steigt. Dieser Anstieg dürfte allen Anschein nach vom Abdampfen des Wassers am Probenhalter kommen.

Um den Prozess noch weiter zu stabilisieren, gibt es die Überlegung die Anlage bereits während dem Evakuieren zu heizen und somit die Abdampfeffekte zu minimieren. Diese Möglichkeit könnte eventuell auch die Konditionierungszeit vor der Herstellung der Probe verkürzen.

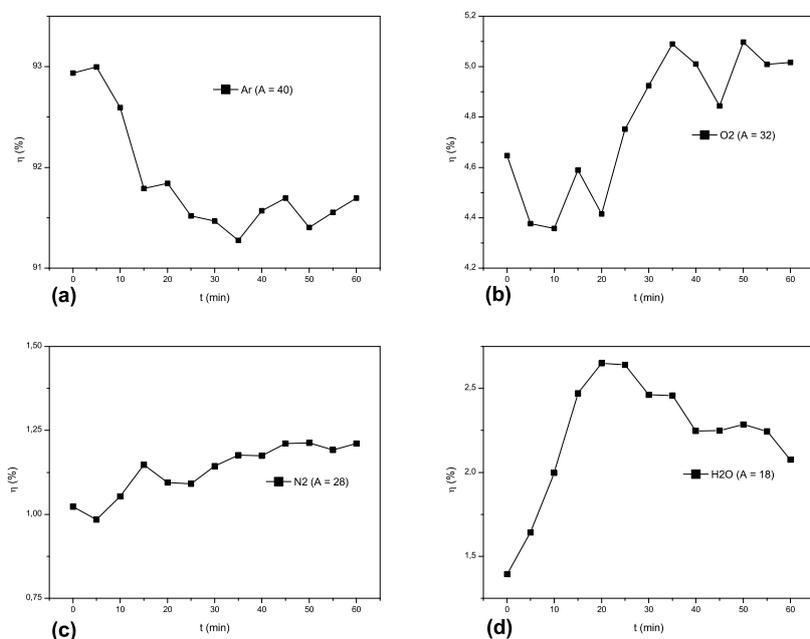


Abbildung 4.6: Quadrupolanalyse der Beschichtungsphase der Probe S_TiOx_011R6. η beschreibt den relativen Anteil des Gases und t die Zeit.

4.3 Quadrupol-Massenspektrometer

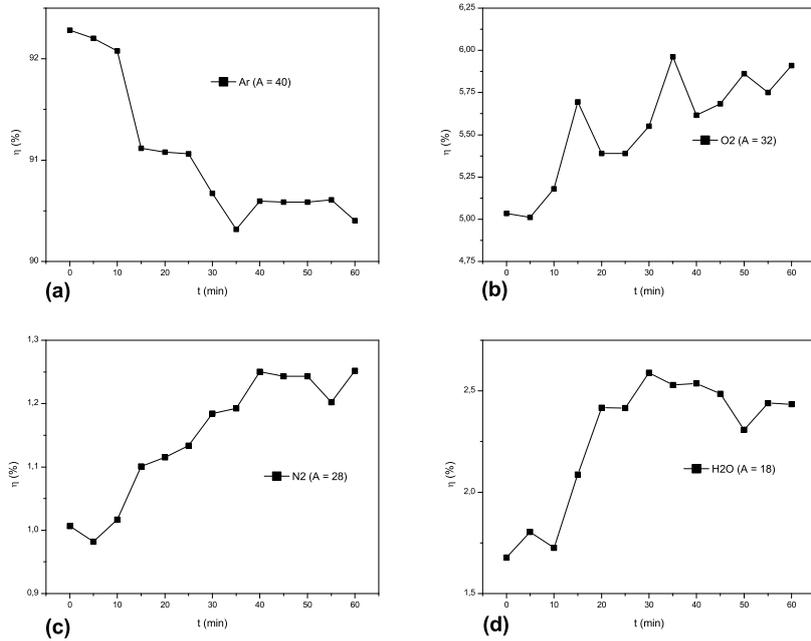


Abbildung 4.7: Quadrupolanalyse der Beschichtungsphase der Probe S_TiOx_011R7. η beschreibt den relativen Anteil des Gases und t die Zeit.

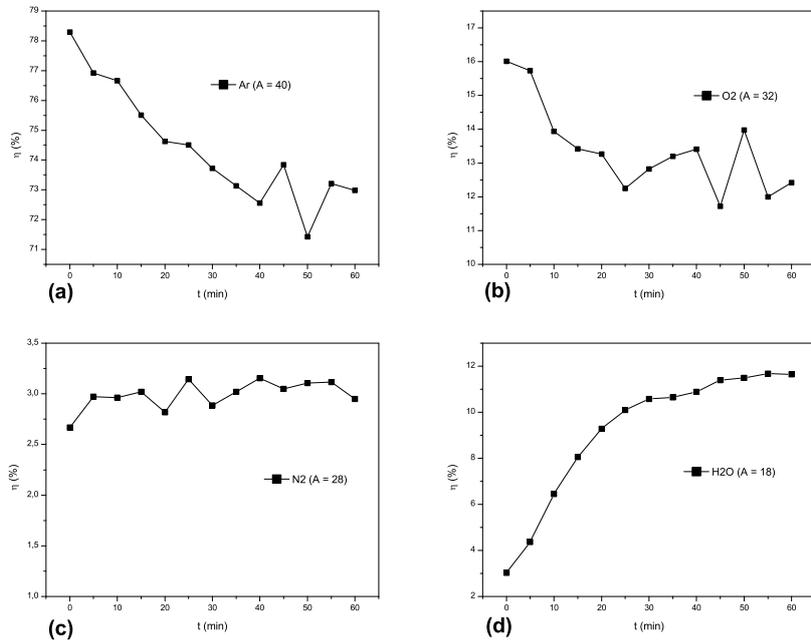


Abbildung 4.8: Quadrupolanalyse der Beschichtungsphase der Probe S_TiOx_010R2. η beschreibt den relativen Anteil des Gases und t die Zeit.

5 Versuche

5.1 Erste Titanoxid-Schichten

Die ersten Titanoxid-Schichten wurden auf Basis der aufgenommenen Hysterese-Kurven (Abbildung 4.2) bei 400 W erzeugt, da eine möglichst hohe Beschichtungsrate erwünscht ist. Die ersten Schichten dienten vor allem dazu um ein Gefühl für die Regelung und die Unterschiede an metallischem Anteil in den Schichten, bei verschiedenen Arbeitspunkten in der Flanke der Hysterese, zu bekommen. Das Ziel war vorerst herauszufinden ab welchem Bereich der Hysterese die Schicht größtenteils oxidisch (durchsichtig) wird. Weiters wurden hierbei noch Fehler im Programm und dem gesamten Messaufbau ausgebessert.

Die Proben TiOx_1 bis TiOx_4 sind Schichten, die bei konstantem Strom und ohne zusätzliche Regelung der Spannung über den O₂-Durchfluss hergestellt wurden. Sie wurden nur zur ersten Beobachtung der Prozessparameter und zum Kennenlernen des Verhaltens des Systems hergestellt und werden hier auf Grund der instabilen Verhältnisse und dem mehrmaligen Eingreifen in den Prozess nicht näher beschrieben.

Nach diesen ersten 4 Beschichtungen wurden die Proben TiOx_5 bis TiOx_9 hergestellt, auf denen die Wahl des Arbeitspunktes für die Messserie beruht. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 5.1 zu finden.

5.1 Erste Titanoxid-Schichten

Probe	Mode	p_{Ar} (10^{-3} mbar)		f_{Ar} (sccm)	t (min)	p_v (10^{-6} mbar)	f_{O_2} (sccm)	p_{ges} (10^{-3} mbar)
TiOx_6	poisoned	3,94		16,78	15	1,5	5,0	4,66
Probe	P (const.) (W)	U (V)		I (A)		p_n (10^{-6} mbar)	d (nm)	r (nm/s)
		min	max	min	max			
TiOx_6	400	415	430	0,93	0,96	30	$132,2 \pm 10,54$	$0,147 \pm 0,012$
Probe	Mode	p_{Ar} (10^{-3} mbar)		f_{Ar} (sccm)	t (min)	p_v (10^{-6} mbar)	f_{O_2} (sccm)	p_{ges} (10^{-3} mbar)
TiOx_5	transition	3,98		16,78	15	2,0	3,10	4,33
TiOx_7	transition	4,00		16,78	15	2,0	2,85	4,21
TiOx_8	transition	4,00		16,78	15	2,0	2,65	4,38
TiOx_9	transition	4,00		16,78	15	2,0	2,85	4,25
Probe	I (const.) (A)	U (Intervall) (V)		P (Intervall) (W)		p_n (10^{-6} mbar)	d (nm)	r (nm/s)
		[U_{min}, U_{max}]		[U_{min}, U_{max}]				
TiOx_5	1,02	[402, 407]		[410, 415]		50	$400,8 \pm 17,11$	$0,445 \pm 0,019$
TiOx_7	1,00	[384, 392]		[384, 392]		40	$430,9 \pm 27,08$	$0,479 \pm 0,030$
TiOx_8	1,00	[393, 398]		[393, 398]		50	$372,7 \pm 14,86$	$0,414 \pm 0,017$
TiOx_9	1,00	[385, 390]		[385, 390]		50	$441,8 \pm 37,07$	$0,491 \pm 0,041$

Tabelle 5.1: Erste Titandioxid-Beschichtungen im pulsed-DC-Mode bei $f = 100$ kHz und $t_{rev} = 2 \mu s$. Die Parameter sind: Argondruck p_{Ar} , Argonfluss f_{Ar} , Beschichtungszeit t , Druck am Beginn p_v , Sauerstofffluss f_{O_2} , mittlerer Sauerstofffluss \bar{f}_{O_2} , Gesamtdruck p_{ges} , Leistung P , Spannung U , Strom I , Druck nach der Beschichtung p_n , Dicke d und Beschichtungsrate r .

Die Proben wurden alle im pulsed-DC-Mode bei einer Frequenz f von 100 kHz und einer Reversetime t_{rev} von 2 μs hergestellt. Abbildung 5.1 zeigt die Proben TiOx_6 bis TiOx_9. TiOx_6 ist mit einer Dicke von 132 nm deutlich dünner als die anderen Schichten, was die starke Abnahme der Beschichtungsrate im poisoned-mode bestätigt.

5.1 Erste Titanoxid-Schichten

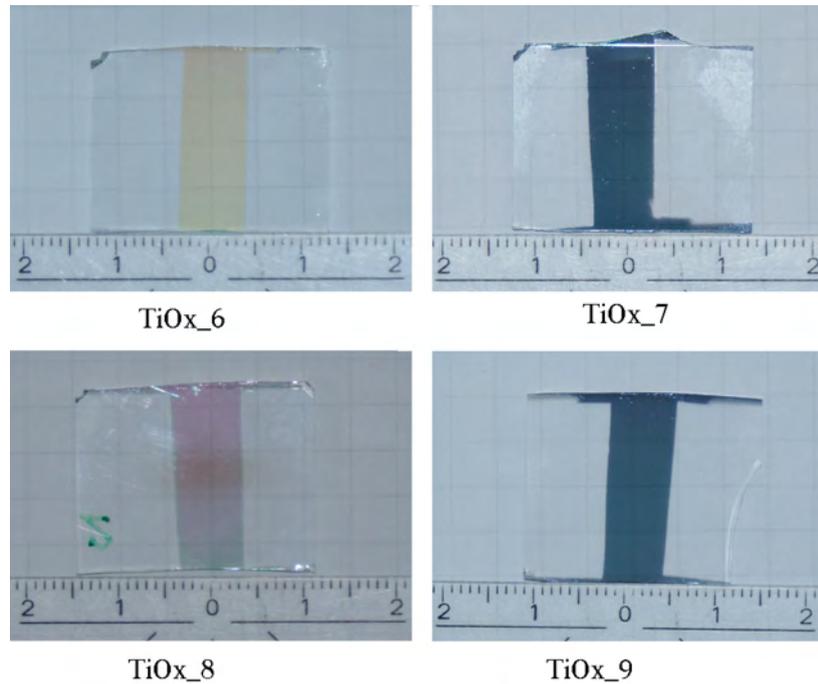


Abbildung 5.1: Proben TiOx_6 bis TiOx_9, hergestellt bei $P \approx 400$ W, $f = 100$ kHz und $t_{rev} = 2$ μ s.

Vergleicht man nun die Proben TiOx_7 bis TiOx_9 so fällt auf, dass TiOx_7 und TiOx_9 einen grauen Schleier aufweisen. Dieser graue Schleier kommt von den nichtoxidierten Titanatomen in der Schicht. Für die Intensität I des transmittierten Lichts gilt

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}, \quad (5.1)$$

wobei I_0 die Intensität des einfallenden Strahls, μ der Absorptionskoeffizient und d die Dicke der Schicht ist. Geht man von einer mittleren Wellenlänge λ des sichtbaren Lichts von 550 nm aus, so entspricht das einer Photonenenergie E_ν von 2,26 eV. In der Literatur [20] findet sich hierzu ein Extinktionskoeffizient k von 2,62 für Titan. Aus Gleichung 5.2 ergibt sich somit ein μ von $5,985 \cdot 10^7$ m^{-1} .

$$\mu = 4\pi \frac{k}{\lambda} \quad (5.2)$$

Nimmt man nun an, dass eine Schicht bei einem Intensitätsabfall auf 0,1 % von I_0 optisch dicht ist, ergibt sich eine Dicke d der Titanschicht von 115 nm. Dadurch kann angenommen werden, dass bei einer Schichtdicke von rund 400 nm (Tabelle 5.1), bei einer leicht grauen Färbung der Schicht, nur sehr wenig unoxidiertes Titan in der Schicht vorhanden ist.

Die Schicht TiOx_8 ist nahezu transparent, wodurch die Wahl des Arbeitspunktes für die danach durchgeführte Messserie auf dieser Probe beruht. Nach Herstellung der letzten Schicht wurden nochmals die Spannungen im metallic-mode und poisoned-mode gemessen, dabei stellte sich ein U_{met} von 320 V und ein U_p von 420 V heraus. Die somit errechneten prozentuellen Grenzen sind in Tabelle 5.2 zu finden.

Probe	U (Intervall)	
	(V)	(%)
TiOx_5	[402, 407]	[82, 87]
TiOx_7	[384, 392]	[64, 72]
TiOx_8	[393, 398]	[73, 78]
TiOx_9	[385, 390]	[65, 70]

Tabelle 5.2: Spannungsintervalle in denen die Schichten TiOx_5, TiOx_7, TiOx_8 und TiOx_9 hergestellt wurden. Das prozentuelle Intervall errechnet sich aus $U_{met} = 320$ V und $U_p = 420$ V.

Das gewählte Intervall für die Beschichtungen der Messserie ist somit, in Anlehnung an TiOx_8, [75 %, 80 %] der Flankenhöhe der Spannungshysterese.

5.2 Messserie S_TiOx

5.2.1 Spannungsregelung

Nach der Wahl des Spannungsintervalls ([75 %, 80 %] der Flankenhöhe) wurde eine Probenmatrix zur Herstellung verschiedener Schichten erstellt. Zur Variation stehen mehrere Parameter zur Verfügung. Um eine möglichst hohe Beschichtungsrate zu bekommen wird die Leistung bei 400 W belassen. Als freie Parameter stehen der Argondruck p_{Ar} , die Frequenz f und die Reversetime t_{rev} (siehe Abbildung 2.12) zur

Verfügung, der Sauerstoffdruck p_{O_2} bzw. der Sauerstoffdurchfluss f_{O_2} werden durch die Regelung bestimmt.

Da bei katalytischen Schichten große Oberflächen von Vorteil sind, sind raue Schichten erwünscht. Da bei höheren Drücken des Arbeitsgases die Schichten tendenziell rauher werden (siehe Thornton-Modell [21] in Abbildung 5.2), wurden drei verschiedene Argondrücke bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $40 \cdot 10^{-3}$ mbar gewählt. Für die Frequenzen wurden die Werte 5 kHz, 50 kHz und 100 kHz gewählt. Die Reverse-time ist durch das Gerät auf $4 \mu\text{s}$ beschränkt, somit ergeben sich gewählte Werte bei $1 \mu\text{s}$, $2 \mu\text{s}$ und $4 \mu\text{s}$.

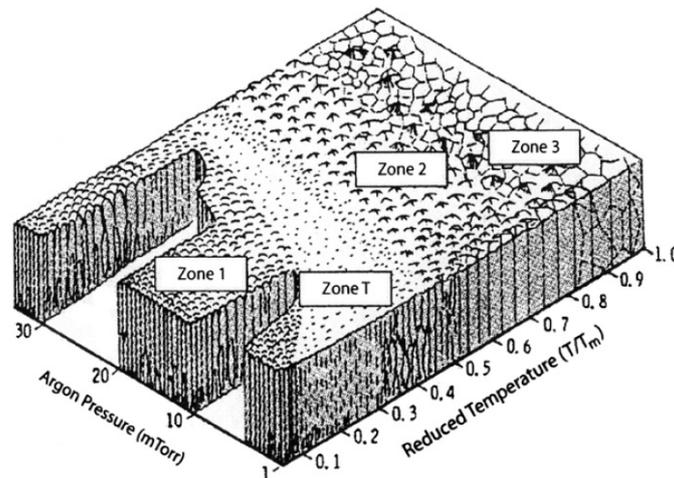


Abbildung 5.2: Strukturzonen-Modell nach Thornton;
Zone 1: poröse Struktur aus nadelförmigen Kristalliten
Zone T: dichtes faserförmiges Gefüge
Zone 2: kolumnares Gefüge
Zone 3: rekristallisiertes Gefüge
 T Substrattemperatur (K); T_m Schmelztemperatur (K). [21]

Die Anzahl der Proben im pulsed-DC-Mode ist somit 27. Mit drei zusätzlichen Proben im DC-Mode, bei den verschiedenen Drücken, ergeben sich 30 Proben.

Beim Abarbeiten der Proben stellten sich jedoch schnell erste Probleme bei den Beschichtungen bei $40 \cdot 10^{-3}$ mbar heraus. Da die Massflowcontroller auf einen N_2 -Durchfluss von 50 sccm ausgelegt sind und maximal 110 % geöffnet werden können, ist der maximale Durchfluss bei Argon (bedingt durch einen zusätzlichen Gaskfaktor

von 1,39) 76,45 sccm. Daraus ergibt sich ein Argondruck von etwa $17,25 \cdot 10^{-3}$ mbar, die restliche Gasmenge muss mit dem Nadelventil zugeführt werden. Alternativ kann das gesamte Argon mit Hilfe des Nadelventils eingebracht werden. Jedoch ist die Argonzufuhr durch das Nadelventil nicht so konstant wie mit den MFCs, wodurch der Argondruck immer etwas schwankt. Die Spannung am Target hängt jedoch von p_{Ar} ab, was dazu führt, dass sich die gesamte Hystereseschleife der Spannung verschiebt und es somit nicht mehr möglich ist in einem bestimmten Bereich der Flanke zu arbeiten. Darum wurde nach der Probe TiOx_12 entschieden vorerst keine Schichten mehr bei diesem Druck herzustellen und sich vorerst auf die Schichten bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $15 \cdot 10^{-3}$ mbar zu beschränken.

Die Messparameter der Serie sind in den Tabellen 5.3 und 5.4 zu finden.

Die Proben S_TiOx_002, S_TiOx_009 und S_TiOx_017 wurden aus verschiedenen Gründen ein zweites Mal hergestellt. Die bei S_TiOx_002a auffällig niedrige Beschichtungsrate und der extrem hohe Sauerstoffdurchfluss lassen darauf schließen, dass sich hier das Target im poisoned-mode befunden hat. Die Probe S_TiOx_017a weist einen sehr geringen Spannungsunterschied zwischen metallic- und poisoned-mode auf und zeigt eine starke graue Färbung. Weiters war die Temperatur des Substrats relativ niedrig. Nach der Herstellung der Schicht wurde das Target kontrolliert und festgestellt, dass dieses nur schlecht befestigt war. Nach der Fixierung des Targets wurde die Beschichtung wiederholt. Nach den ersten XRD-Messungen stellte sich heraus, dass die Probe S_TiOx_009 völlig amorph ist. Da diese Probe direkt nach Einbau eines neuen Targets hergestellt wurde, wurde entschieden sie am Ende der Messserie noch einmal zu wiederholen.

Probe	f (kHz)	t _{rev} (μs)	P _{Ar} (10 ⁻³ mbar)	Mode	t (min)	P _v (10 ⁻⁶ mbar)	U _{met} (V)	U _{poisoned} (V)	f _{Ar} (sccm)	fO ₂ (sccm) min	fO ₂ (sccm) max	fO ₂ (sccm) (LabView-Data)	P _{ges} (10 ⁻³ mbar)
S_TiOx_001	0	0	4	DC	60	1,0	382	543	16,78	3,45	3,65	3,48	4,61
S_TiOx_002a	0	0	15	DC	60	1,5	316	500	64,80	10,20	10,20	10,20	16,79
S_TiOx_002b	0	0	15	DC	60	0,5	339	493	64,35	3,55	3,60	3,58	15,25
S_TiOx_003	0	0	40	DC	60	0,5	298	472	-	3,75	4,20	3,86	44-50
S_TiOx_004	5	1	4	pulsed DC	60	0,5	392	542	16,78	3,40	3,65	3,49	4,50
S_TiOx_005	5	1	15	pulsed DC	60	1,0	332	497	65,50	4,90	5,00	4,93	15,6-15,7
S_TiOx_006	5	1	40	pulsed DC	60	0,5	302	474	-	3,60	4,00	3,74	43-60
S_TiOx_007	5	2	4	pulsed DC	60	0,5	389	544	16,78	3,35	3,60	3,43	4,50
S_TiOx_008	5	2	15	pulsed DC	60	0,5	331	493	65,50	4,75	4,85	4,78	15,60
S_TiOx_009	5	2	40	pulsed DC	60	1,5	302	488	-	2,85	3,10	3,00	55-61
S_TiOx_009b	5	2	40	pulsed DC	60	0,5	289	450	-	2,95	3,20	3,01	47-58
S_TiOx_010	5	4	4	pulsed DC	60	1,5	482	667	16,78	3,35	3,50	3,37	4,40
S_TiOx_011	5	4	15	pulsed DC	60	0,5	366	588	63,25	4,45	4,60	4,52	15,47-15,59
S_TiOx_012	5	4	40	pulsed DC	60	0,5	306	513	-	3,50	3,95	3,67	44-55
S_TiOx_013	50	1	4	pulsed DC	60	0,5	473	648	15,75	3,05	3,20	3,19	4,33-4,45
S_TiOx_014	50	1	15	pulsed DC	60	1,0	356	552	62,70	3,95	4,01	4,11	15,52
S_TiOx_015	50	2	4	pulsed DC	60	0,5	460	620	16,00	3,05	3,25	3,15	4,40
S_TiOx_016	50	2	15	pulsed DC	60	0,5	337	529	62,85	3,95	4,10	4,06	15,42
S_TiOx_017a	50	4	4	pulsed DC	60	1,5	404	490	15,45	2,40	2,65	2,56	4,22
S_TiOx_017b	50	4	4	pulsed DC	60	1,0	384	505	15,45	2,60	2,75	2,69	4,27
S_TiOx_018	50	4	15	pulsed DC	60	0,5	285	440	62,60	3,65	3,75	3,69	15,33
S_TiOx_019	100	1	4	pulsed DC	60	0,5	416	560	16,00	2,85	2,90	2,84	4,30
S_TiOx_020	100	1	15	pulsed DC	60	0,5	309	476	64,30	3,60	3,75	3,67	15,33
S_TiOx_021	100	2	4	pulsed DC	60	0,5	393	510	16,00	2,75	2,90	2,84	4,30
S_TiOx_022	100	2	15	pulsed DC	60	0,5	283	437	63,25	3,65	3,75	3,73	15,33
S_TiOx_023	100	4	4	pulsed DC	60	0,5	331	431	16,00	2,85	2,85	2,85	4,33
S_TiOx_024	100	4	15	pulsed DC	60	0,5	238	369	63,15	3,85	3,85	3,84	15,47

Tabelle 5.3: 1. Teil der Messparameter der Messserie S_TiOx: Frequenz f , Reversetime t_{rev} , Argondruck p_{Ar} , Beschichtungsdauer t , Druck vor dem Beschichten p_v , Spannung im metallic-mode U_{met} , Spannung im poisoned-mode $U_{poisoned}$, Argonfluss f_{Ar} , Sauerstofffluss f_{O_2} , mittlerer Sauerstofffluss f_{O_2} und Gesamtdruck p_{ges} .

Probe	f (kHz)	t _{rev} (μs)	P _{Ar} (10 ⁻³ mbar)	I (fixed) (A)	U (Interval) (V)	P (Interval) (W)	p _n (10 ⁻⁶ mbar)	d (nm)	r (nm/s)	T _{end} (°C)
S_TiOx_001	0	0	4	0,79	503, 511	[397, 404]	30	1089,00 ± 29,61	0,303 ± 0,008	176
S_TiOx_002a	0	0	15	0,87	454, 463	[395, 403]	40	505,00 ± 50,5	0,140 ± 0,014	178
S_TiOx_002b	0	0	15	0,87	455, 462	[396, 402]	20	2214,00 ± 48,19	0,615 ± 0,013	119
S_TiOx_003	0	0	40	0,92	429, 437	[395, 402]	20	1582,00 ± 179,86	0,439 ± 0,050	173
S_TiOx_004	5	1	4	0,79	505, 512	[399, 404]	20	1099,00 ± 49,09	0,305 ± 0,014	174
S_TiOx_005	5	1	15	0,87	456, 464	[397, 404]	20	1537,00 ± 132,59	0,427 ± 0,037	172
S_TiOx_006	5	1	40	0,92	431, 440	[397, 405]	10	1249,00 ± 113,38	0,347 ± 0,031	171
S_TiOx_007	5	2	4	0,79	505, 513	[399, 405]	20	1064,50 ± 61,26	0,296 ± 0,017	179
S_TiOx_008	5	2	15	0,88	453, 461	[399, 406]	20	1385,00 ± 133,27	0,385 ± 0,037	181
S_TiOx_009	5	2	40	0,9	442, 450	[398, 405]	40	1860,00 ± 193,56	0,517 ± 0,054	133
S_TiOx_009b	5	2	40	0,97	410, 418	[398, 405]	40	1430,00 ± 86,92	0,397 ± 0,024	135
S_TiOx_010	5	4	4	0,64	621, 630	[397, 403]	40	1573,00 ± 14,18	0,437 ± 0,004	166
S_TiOx_011	5	4	15	0,74	533, 543	[394, 402]	20	1555,00 ± 66,21	0,432 ± 0,018	170
S_TiOx_012	5	4	40	0,86	462, 472	[397, 406]	30	1520,00 ± 80,83	0,422 ± 0,022	172
S_TiOx_013	50	1	4	0,66	604, 613	[399, 405]	20	1205,00 ± 101,68	0,335 ± 0,028	173
S_TiOx_014	50	1	15	0,79	503, 513	[397, 405]	20	1562,00 ± 84,04	0,434 ± 0,023	174
S_TiOx_015	50	2	4	0,68	580, 588	[394, 400]	10	1077,20 ± 80,41	0,299 ± 0,022	167
S_TiOx_016	50	2	15	0,82	481, 490	[394, 402]	15	1528,00 ± 69,41	0,424 ± 0,019	171
S_TiOx_017a	50	4	4	0,85	468, 473	[398, 402]	30	1886,00 ± 49,71	0,524 ± 0,014	123
S_TiOx_017b	50	4	4	0,84	475, 481	[399, 404]	20	1625,00 ± 77,21	0,451 ± 0,021	145
S_TiOx_018	50	4	15	0,99	402, 409	[398, 405]	20	1797,00 ± 45,72	0,499 ± 0,013	157
S_TiOx_019	100	1	4	0,76	524, 531	[398, 404]	20	1421,00 ± 40,4	0,395 ± 0,011	157
S_TiOx_020	100	1	15	0,91	435, 443	[396, 403]	15	1681,00 ± 52,59	0,467 ± 0,015	154
S_TiOx_021	100	2	4	0,83	481, 487	[399, 404]	20	1265,00 ± 28,38	0,351 ± 0,008	156
S_TiOx_022	100	2	15	0,99	399, 406	[395, 402]	15	1681,00 ± 47,48	0,467 ± 0,013	166
S_TiOx_023	100	4	4	0,98	406, 411	[398, 403]	20	1101,00 ± 20,25	0,306 ± 0,006	162
S_TiOx_024	100	4	15	1,18	337, 343	[398, 405]	20	1269,00 ± 32,13	0,353 ± 0,009	171

Tabelle 5.4: 2. Teil der Messparameter der Messserie S₁TiOx: Frequenz f , Reversetime t_{rev} , Argondruck p_{Ar} , Strom I , Spannung U , Leistung P , Druck nach der Beschichtung p_n , Dicke d , Beschichtungsrate r und die erreichte Endtemperatur T_{end} .

5.2.2 Druckregelung

Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen wurden die Schichten bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $15 \cdot 10^{-3}$ mbar noch ein weiteres Mal erzeugt. Da kurz nach Beginn der Wiederholung der Messserie das Kabel zur Verbindung von Baratron und MKS 647C geliefert wurde, wurde entschieden hier mit der Druckregelung zu arbeiten. Aus diesem Grund weisen die ersten beiden Probenamen den Postfix "PID" auf, der jedoch in Folge weggelassen wurde. Die Parameter der reproduzierten Proben sind in Tabelle 5.5 zu finden.

Da die Druckregelung mit Hilfe des internen PID-Reglers der MKS 647C realisiert ist, müssen bei diesem die Regelparameter eingestellt werden. Die Einstellungen sind in Tabelle 5.6 zu finden.

Probe	gain	integ	lead
S_TiOx_011R*	10	1	0
S_TiOx_010R	30	6,5	0
S_TiOx_010R2	30	6,5	0
S_TiOx_010R*	10	1	0
sonst	30	6,5	0

Tabelle 5.6: Regelparameter des PID-Reglers in der MKS 647C. "*" steht für alle anderen nicht explizit angeführten Nummern.

Beim Durchführen der Beschichtungen wurde festgestellt, dass bei einer Frequenz von 5 kHz und einer Reversetime von 4 μ s die Regelung instabil wird. Es hat den Anschein als würde bei dieser Kombination die Kommunikation zwischen Baratron und MKS 647C etwas gestört sein. Selbst eine zusätzliche Schirmung in Form eines Metallgewebes um das Verbindungskabel brachte keine merkliche Verbesserung. Darum wurden die Regelparameter etwas angepasst, was eine relativ stabile Regelung erlaubte.

Nach der Vermessung der Proben mit Hilfe von Röntgenbeugung (XRD) wurde entschieden, sich vorerst auf die Beschichtungsparameter der Probe S_TiOx_011R zu beschränken, da diese fast ausschließlich aus Anatas bestand. Diese Probe wurde noch weitere Male wiederholt und im Rasterelektronenmikroskop (SEM) betrachtet. Zu

Probe	f (kHz)	t _{rev} (μs)	p _{Ar} (10 ⁻³ mbar)	t (min)	p _v (10 ⁻⁶ mbar)	f _{Ar} (sccm)	f _{O2} (sccm)	p _{ges} (10 ⁻³ mbar)	p _n (10 ⁻⁶ mbar)	d (nm)	r (nm/s)	T _{end} (°C)
S_TiOx_008R_PID	5	2	15	60	1,0	64,30	3,80	15,33	20	2366,00 ± 68,18	0,657 ± 0,019	139
S_TiOx_016R_PID	50	2	15	60	0,5	64,00	3,69	15,33	15	1937,00 ± 132,42	0,538 ± 0,037	136
S_TiOx_022R	100	2	15	60	0,5	64,50	3,50	15,33	15	1841,00 ± 164,68	0,511 ± 0,046	141
S_TiOx_005R	5	1	15	60	1,0	64,50	3,78	15,33	20	2400,00 ± 83,8	0,667 ± 0,023	145
S_TiOx_014R	50	1	15	60	0,5	64,20	3,70	15,33	15	1967,00 ± 95,11	0,546 ± 0,026	138
S_TiOx_020R	100	1	15	60	0,5	64,60	3,56	15,33	15	1960,00 ± 104,88	0,544 ± 0,029	140
S_TiOx_011R	5	4	15	60	1,0	63,00	3,60	15,33	40	1821,00 ± 151,25	0,506 ± 0,042	135
S_TiOx_018R	50	4	15	60	1,0	64,10	3,50	15,33	30	2020,00 ± 104,67	0,561 ± 0,029	135
S_TiOx_024R	100	4	15	60	1,0	63,75	3,39	15,33	20	1863,00 ± 105,94	0,518 ± 0,029	138
S_TiOx_004R	5	1	4	60	0,5	16,10	3,17	4,33	20	1528,00 ± 137,99	0,424 ± 0,038	141
S_TiOx_013R	50	1	4	60	0,5	16,15	3,04	4,33	20	1217,00 ± 54,78	0,338 ± 0,015	144
S_TiOx_019R	100	1	4	60	0,5	16,10	2,83	4,33	15	996,00 ± 127,02	0,277 ± 0,035	139
S_TiOx_007R	5	2	4	60	1,0	16,15	3,09	4,33	20	1521,00 ± 168,49	0,423 ± 0,047	141
S_TiOx_015R	50	2	4	60	1,0	16,20	2,89	4,33	20	1217,00 ± 124,99	0,338 ± 0,035	137
S_TiOx_021R	100	2	4	60	0,5	16,20	2,69	4,33	15	966,80 ± 116,75	0,269 ± 0,032	132
S_TiOx_010R	5	4	4	60	1,0	16,20	3,07	4,33	15	1322,00 ± 103,79	0,367 ± 0,029	138
S_TiOx_017R	50	4	4	60	1,0	16,20	2,82	4,33	15	1047,10 ± 57,96	0,291 ± 0,016	140
S_TiOx_023R	100	4	4	60	1,0	16,20	2,60	4,33	15	933,40 ± 21,64	0,259 ± 0,006	136
S_TiOx_011R2	5	4	15	60	0,1	62,30	4,01	15,33	30	2466,00 ± 163,92	0,693 ± 0,046	172
S_TiOx_011R3	5	4	15	60	0,5	61,90	3,92	15,33	30	2416,00 ± 189,28	0,671 ± 0,053	168
S_TiOx_011R4	5	4	15	60	1,0	60,40	3,87	15,33	20	2749,00 ± 111,6	0,764 ± 0,031	164
S_TiOx_011R5	5	4	15	60	0,5	61,90	3,82	15,33	20	2593,00 ± 50,78	0,720 ± 0,014	163
S_TiOx_011R6	5	4	15	60	1,0	59,90	3,71	15,33	20	2819,00 ± 116,38	0,783 ± 0,032	165
S_TiOx_011R7	5	4	15	60	0,5	61,05	3,80	15,33	20	2887,00 ± 64,64	0,802 ± 0,018	163
S_TiOx_010R2	5	4	4	60	0,5	15,25	3,19	4,33	50	1515,00 ± 77,92	0,421 ± 0,022	163
S_TiOx_010R3	5	4	4	60	1,0	15,60	3,25	4,33	50	1669,00 ± 84,49	0,464 ± 0,023	168
S_TiOx_011R8	5	4	15	60	2,0	63,50	3,86	15,33	40	2568,00 ± 119,89	0,713 ± 0,033	168
S_TiOx_011R9	5	4	15	60	2	59,15	3,46	15,33	60	-	-	143
S_TiOx_010R4	5	4	4	60	1,5	15,1	3,10	4,33	60	-	-	151
S_TiOx_011R10	5	4	15	60	1	59,25	3,89	15,33	20	-	-	146
S_TiOx_010R5	5	4	4	60	1	15,25	3,22	4,33	30	-	-	150

Tabelle 5.5: Messparameter der reproduzierten Messserie: Frequenz f , Reversetime t_{rev} , Argondruck p_{Ar} , Zeit t , Druck vor dem Beschichten p_v , Argonfluss f_{Ar} , mittlerer Sauerstofffluss f_{O_2} , Gesamtdruck p_{ges} , Druck nach dem Beschichten p_n , Schichtdicke d , Beschichtungsrate r und die erreichte Endtemperatur T_{end} .

Probe	Zeit (h)	Temperatur (°C)
S_TiOx_011R3	24	300
S_TiOx_011R4	24	300
S_TiOx_011R5	24	300
S_TiOx_011R6	42	400
S_TiOx_011R7	42	400
S_TiOx_010R2	24	400

Tabelle 5.7: Liste der verschiedenen Temperprozeduren.

diesem Zweck wurde auch S_TiOx_010R zum Vergleich wiederholt. Diese Schichten wurden auch teilweise getempert um ein eventuelles Kristallwachstum beobachten zu können. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die maximal zulässige Temperatur beim Tempern etwa bei 400 °C liegt, da sonst die Glashohlkugeln zerstört werden. Die Parameter der durchgeführten Temperprozesse sind in Tabelle 5.7 zu finden.

5.3 Beschichtung von Glashohlkugeln

Um erste Erkenntnisse über das Verhalten der Glashohlkugeln bei der Beschichtung mit Titandioxid zu erhalten, wurden auch hierzu erste Versuche durchgeführt. Hierzu wurde die in Abbildung 3.4 dargestellte Schale unter einem Winkel von 50° am von Johannes Hell gebauten Plantetensystem (Abbildung 3.3) montiert. Da aus [3] bekannt war, dass das Verkleben der Kugeln während der Beschichtung ein großes Problem darstellt, hatte DI Gerwin Schmid die Idee, die Mikroglaskugeln vor der Beschichtung in unterschiedliche Größen zu unterteilen. Mit Hilfe von zwei Sieben konnten so Glaskugeln mit einem Durchmesser größer 50 µm und einem Durchmesser kleiner 35 µm erhalten werden. Mit diesen Mikroglaskugeln wurden anschließend Rieserversuche durchgeführt, wobei sich zeigte, dass die Kugeln mit einem Durchmesser größer 50 µm ein deutlich besseres Rieserverhalten vorweisen. Der Grund hierfür könnte unter anderem die niedrigere Packungsdichte ϕ der ausgesiebten ($> 50 \mu\text{m}$) Glaskugeln sein. Die Packungsdichte einer Schüttung gleich großer Kugeln beträgt $\phi = 0,6366$ [22], wohingegen bei ungleich großen Kugeln theoretische Packungsdich-

5.3 Beschichtung von Glashohlkugeln

ten von $\phi = 0,743$ erreicht werden, je nach Verhältnis λ von minimalem Radius R_{min} zu maximalem Radius R_{max} der Kugeln. Hierbei gilt, dass bei großem λ eine große Packungsdichte ϕ zu erwarten ist [23, 24]. Darum wurden alle Versuche mittels Mikroglasskugeln mit einem Durchmesser größer $50 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Eine weitere Variable, die das Rieselverhalten beeinflusst, ist die Füllmenge. Bei einer großen Füllmenge von 20 ml zeigten sich Probleme in Form von starkem Verkleben der Glaskugeln, da die große Menge an Glaskugeln das Nachrutschen behinderte. Gute Ergebnisse konnten mit einer Füllmenge von 10 ml erzielt werden, bei der die Glaskugeln zwar teilweise ebenfalls verklebten, aber sich auf Grund des besseren Nachrutschens immer wieder gegenseitig von den Wänden der Schale lösten (siehe Abbildung 5.3).



Abbildung 5.3: Beschichtungen von Glaskugeln mit ST20. (a) Verklebte Glaskugeln ($> 50 \mu\text{m}$) bei einer Füllmenge von 20 ml. Keine gute Durchmischung mehr nach kurzer Zeit, Abbruch nach 215 Minuten. (b) Beschichtete Glaskugeln ($> 50 \mu\text{m}$) bei einer Füllmenge von 10 ml nach 5 h Beschichtung mit Titandioxid.

Die ersten Beschichtungen wurden unter der kleineren 2" Quelle (ST20) durchgeführt, da bei einer Beschichtung unter der 10 cm Quelle der Beschichtungsprozess nicht beobachtet werden hätte können um das Rieselverhalten zu beurteilen.

Aus diesem Grund wurde für die ST20 ebenfalls die Hystereseschleife für einen Argondruck von $15 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Leistung von 200 W aufgenommen, die in Abbildung 5.4 zu sehen ist. Danach wurde entschieden die Beschichtungen bei einem Gesamtdruck von $15,1 \cdot 10^{-3}$ mbar durchzuführen, was in etwa dem selben Arbeits-

5.3 Beschichtung von Glashohlkugeln

punkt wie bei den mit der 10 cm Quelle hergestellten Proben entspricht.

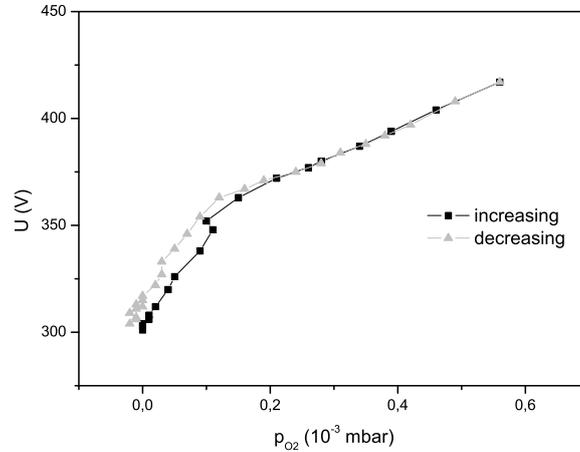


Abbildung 5.4: Hysteresekurve für reaktives Sputtern mittels ST20 für $P = 200$ W. U bezeichnet die Spannung und p_{O_2} den Sauerstoffpartialdruck.

Die verwendeten Regelparameter des PID-Reglers wurden mit $gain = 5$, $integ = 1$ und $lead = 0$ gewählt. Anschließend wurden die Glaskugeln auf annähernd analoge Weise zu den planen Substraten beschichtet. Die Beschichtungsparameter der einzelnen Beschichtungen sind in Tabelle 5.8 zu finden.

Probe	t (min)	P_v (10^{-6} mbar)	P_{Ar} (sccm)	\bar{f}_{O_2}	P_{ges} ($(10^{-3}$ mbar))	P_n (10^{-6} mbar)	Menge (ml)
Spheres_13122011	60	1,5	63,60	2,23	15,1	7	10
Spheres_12012012	60	1	63,65	2,42	15,1	1	10
Spheres_16012012	300	2	60,40	2,26	15,1	2	10
Spheres_23012012	215	1	62,10	1,92	15,1	7	20

Tabelle 5.8: Beschichtungsparameter der Glaskugelbeschichtungen ($f = 5$ kHz, $t_{rev} = 4$ μ s, $p_{Ar} = 15 \cdot 10^{-3}$ mbar).

Die Mikroglasskugeln wurden nach der Beschichtung zum Teil noch getempert und mit destilliertem Wasser gewaschen. In Tabelle 5.9 sind die Temperaturen und Zeiten zu finden, bei denen die Glaskugeln getempert wurden.

Probe	Zeit (h)	Temperatur ($^{\circ}$ C)
Spheres_13122011	24	400
Spheres_16012012	24	400

Tabelle 5.9: Zeiten und Temperaturen des Temperprozesses der beschichteten Glaskugeln.

6 Analysen und Interpretation

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, ist das vorrangige Ziel die Herstellung von Schichten, die großteils aus Anatas bestehen. Zu diesem Zweck wurden die Schichten mit verschiedenen Methoden analysiert. Die Ergebnisse der Analysen sind auf den folgenden Seiten zu finden.

6.1 Röntgenbeugung (XRD)

Nach der Herstellung der ersten Messserie mit Hilfe der Spannungsregelung wurden die Proben analysiert. Nach der Vermessung der Schichtdicke mit Hilfe des Profilometers und der Berechnung der Beschichtungsrate (siehe Tabellen im Kapitel 5.2.2) wurde entschieden die Proben mittels Röntgenbeugung (XRD) vermessen zu lassen. Die Wahl dieser Methode rührt daher, dass für die gewünschte Anwendung Titandioxid in anataser Form erwünscht ist und somit die Kristallstruktur der hergestellten Probe von Bedeutung ist. Die Vermessung erfolgte am "Institut für Chemische Technologien und Analytik" der TU-Wien unter Verwendung eines "PANalytical X'Pert PRO" Bragg-Brentano Pulverdiffraktometer (Röntgenröhre Cu LFF, Wellenlänge CuK_α : $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, Ni- K_β -Filter, Goniometer vom Typ PW3050/60, Goniometerradius 200 mm, fixer Divergenzspalt $0,5^\circ$, primäre Streustrahlblende 1° , Strahlbegrenzer 10 mm (Breite), 0,04 Sollerblenden primär und sekundärseitig, automatischer Probenwechsler für bis zu 15 Proben, Detektor: X'Celerator, Scanlänge $2,546^\circ$, fixe Streustrahlblende $5,5^\circ$, Messdauer für den Messbereich von $2\theta = 15 - 90^\circ$

ca. 18 min).

Die gesammelten Ergebnisse der XRD-Messungen befinden sich auf der CD im Anhang und es werden hier nur die für die weitere Vorgehensweise wichtigen Diffraktogramme hervorgehoben.

Nach Erhalten der einzelnen Diffraktogramme wurde versucht einen Zusammenhang zwischen den Beschichtungsparametern p_{Ar} , f und t_{rev} und der sich bildenden Kristallstruktur zu finden.

Einige Diffraktogramme sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 zu finden. In jedem der Diagramme sind zwei Diffraktogramme dargestellt, wobei eines die mit der Spannungsregelung und das andere die mit der Druckregelung hergestellte Probe zeigt. Weiters sind in den Diagrammen die verschiedenen Positionen der Anatas- bzw. Rutil-Peaks für Intensitäten größer 10 % in Form von vertikalen Linien eingetragen. Die Peaks liegen meist auf einem amorphen Untergrund, der zum einen vom Glassubstrat herührt (siehe Abbildung 6.1) und zum anderen vom relativ hohen amorphen Anteil in der Schicht. Vergleicht man das Signal des Glassubstrats (SiO_2) mit den Signalen der Proben (Schicht + Glassubstrat), so kann man erkennen, dass die Form und Höhe des Untergrunds bei den Proben nicht der des Glassubstrats entspricht. Die niedrigere Intensität des Untergrunds lässt sich durch die Abschirmung auf Grund der Schicht erklären, die Änderung der Form durch den zusätzlichen amorphen Anteil an TiO_2 .

6.1 Röntgenbeugung (XRD)

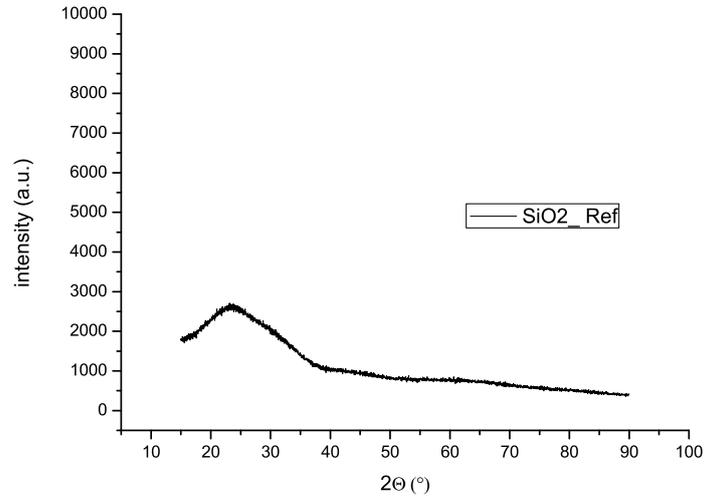
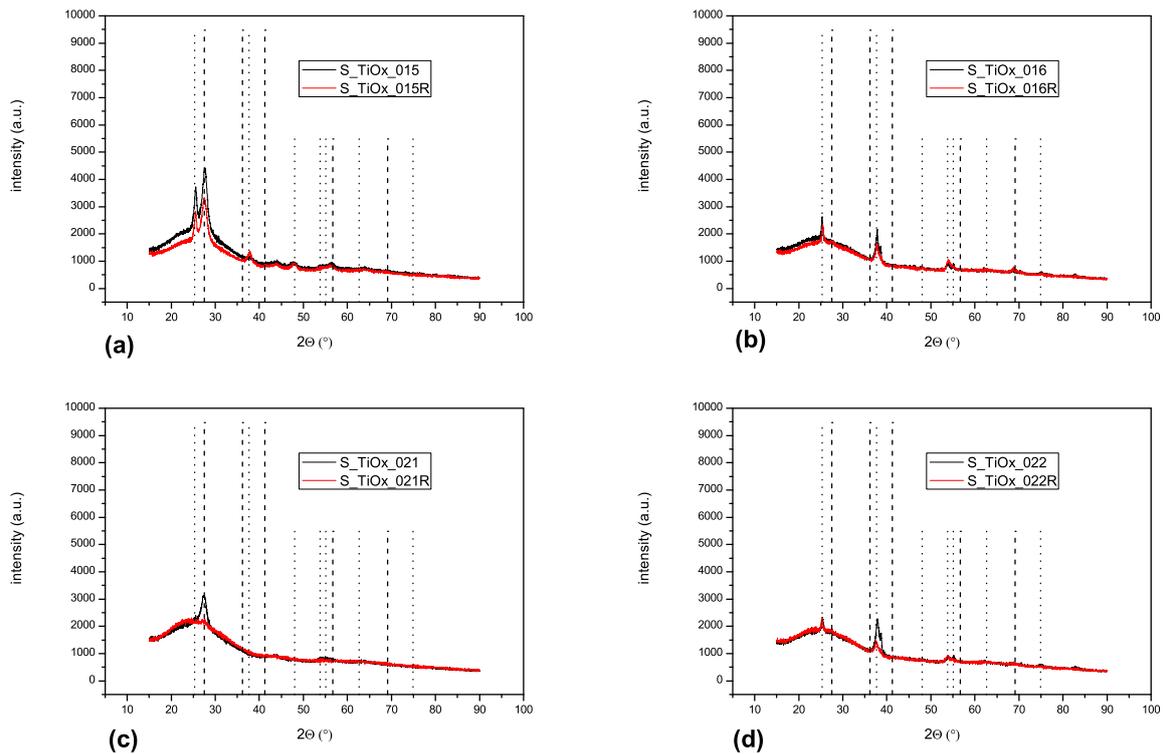


Abbildung 6.1: XRD-Diffraktogramm des Glassubstrats.



..... Anatase

----- Rutile

Abbildung 6.2: Vergleich der Proben bei einer Resetzeit t_{rev} von 2 μ s. Proben in der selben Zeile unterscheiden sich jeweils im Argondruck p_{Ar} . (a) $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 50$ kHz, (b) $p_{Ar} = 15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 50$ kHz, (c) $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 100$ kHz, (d) $p_{Ar} = 15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 100$ kHz.

6.1 Röntgenbeugung (XRD)

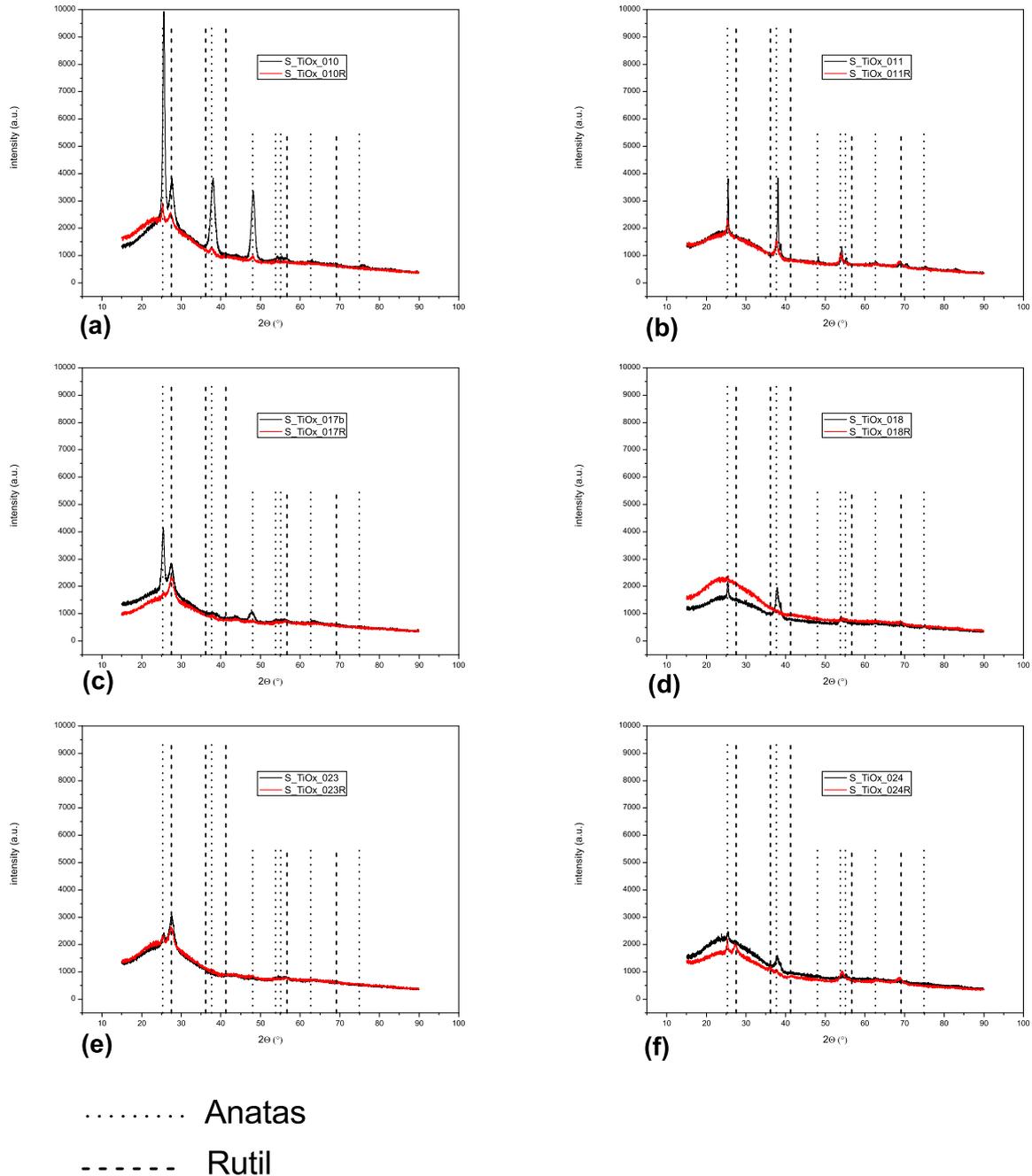


Abbildung 6.3: Vergleich der Proben bei einer Reversetime t_{rev} von $4 \mu\text{s}$. Proben in der selben Zeile unterscheiden sich jeweils im Argondruck p_{Ar} . (a) $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 5$ kHz, (b) $p_{Ar} = 15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 5$ kHz, (c) $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 50$ kHz, (d) $p_{Ar} = 15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 50$ kHz, (e) $p_{Ar} = 4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 100$ kHz, (f) $p_{Ar} = 15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $f = 100$ kHz.

Sieht man sich nun die verschiedenen Diffraktogramme genauer an, so lässt sich Folgendes feststellen. Da die Proben in den beiden Abbildungen zeilenweise mit gleicher Reversetime und Frequenz hergestellt wurden und sich nur im Argondruck unterscheiden, lässt sich ein leichter Trend erkennen. Am Beispiel von S_TiOx_010 und S_TiOx_011 in Abbildung 6.3 (a und b) sieht man, dass bei der bei niedrigerem Druck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) hergestellten Probe, S_TiOx_010 mehrere Peaks auftreten, die sowohl für anatase als auch für rutile Phasen von TiO_2 sprechen. Wird nun der Argondruck, wie bei Probe S_TiOx_011, auf $15 \cdot 10^{-3}$ mbar erhöht, so werden die rutilen Peaks und somit die rutile Phase unterdrückt. Dieses Verhalten zeigt sich bei sehr vielen Vergleichen dieser Art, wobei jedoch der rutile Peak nicht immer völlig verschwindet, sondern teilweise nur geschwächt wird. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass die Schichten bei höherem Druck immer amorpher werden. Jedoch kann aus diesen Messergebnissen gefolgert werden, dass zur Herstellung von anatasem TiO_2 eher mit höherem Druck gesputtert werden sollte.

Weiters ist zu sehen, dass der kristalline Anteil in der Schicht bei niedrigen Frequenzen tendenziell höher ist, was sich in der Peak-Höhe widerspiegelt und somit für eine Beschichtung bei niedrigen Frequenzen spricht.

Vergleicht man nun die Schichtdicken bzw. Beschichtungsraten der reproduzierten Proben (S_TiOx_R) bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar und $15 \cdot 10^{-3}$ mbar, so lässt sich erkennen, dass die bei niedrigerem Druck hergestellten Proben tendenziell dünner sind. Diese Tatsache kann verschiedene Gründe haben. Betrachtet man die mittlere freie Weglänge λ der Gasteilchen, die gegeben ist durch

$$\lambda = \frac{1}{n\sigma}, \quad (6.1)$$

mit n als Teilchendichte und σ als Wirkungsquerschnitt, so ist klar, dass sich bei einer niedrigen Teilchendichte weniger Ar-Ionen im Plasma befinden und somit eine höhere Spannung nötig ist um die gleiche elektrische Leistung zu erhalten. Somit werden

die Ar-Ionen stärker beschleunigt und treffen mit höherer Energie auf das Target, wodurch wiederum die Energie der austretenden Targetteilchen höher ist. Dadurch bietet sich die Vermutung an, dass die höherenergetischen Titan- und Titandioxid-Partikel eher in die dichtere rutile Packung drängen. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, weist Titandioxid in rutiler Form ein Volumen von $31,216 \text{ \AA}^3$ pro Molekül bzw. eine Dichte von $4,13 \text{ g/cm}^3$ auf. Die anatase Form ist etwas weniger dicht mit einem Volumen von $34,061 \text{ \AA}^3$ pro Molekül und einer Dichte von $3,79 \text{ g/cm}^3$ [14], wobei beide eine tetragonale Raumstruktur besitzen, wie in den Abbildungen 2.14 und 2.15 zu sehen ist.

Vergleicht man nun die Schichtdicken, die bei gleicher Frequenz und Reversetime aber unterschiedlichem Druck erzeugt wurden, so ergeben sich Schichtdickenunterschiede von etwa 28 % bis 50 %, was bei einem Dichteunterschied von rund 10 % etwas viel erscheint und somit eher gegen diese Vermutung spricht.

Eine weitere Ursache für die geringere Dicke könnte die Position des Arbeitspunktes in der Flanke der Hysterese sein, die eventuell im Vergleich zu den Beschichtungen mit $15 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ etwas höher liegen könnte und somit die Beschichtungsrate niedriger werden lässt.

Wie jedoch in den später folgenden SEM-Bildern zu sehen ist, erscheint der Schichtaufbau bei niedrigem Druck eher lamellenartig, wogegen er bei höherem Druck einen eher pyramidenartigen Aufbau aufweist (siehe Abbildungen 6.4 bis 6.6), was ebenfalls der Grund für die geringere Beschichtungsrate sein könnte. Abschließend ist jedoch noch zu sagen, dass die Beschichtungsrate ebenfalls von der Kombination aus Frequenz und Reversetime abhängt, da je nach Kombination einmal mehr und einmal weniger effektive Sputterzeit zur Verfügung steht.

Durch die so gewonnenen Erkenntnisse aus den XRD-Messungen wurde entschieden sich vorerst auf die Beschichtungsparameter der Probe S_TiOx_011R zu beschränken, da diese die vielversprechendsten Ergebnisse, im Bezug auf einen hohen Anteil der anatase Phase in der Schicht lieferten.

6.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die im Folgenden gezeigten SEM-Bilder wurden von ARätin Karin Whitmore in der "Universitäre Service-Einrichtung für Transmissionselektronenmikroskopie (USTEM)" der technischen Universität Wien aufgenommen. Das hierfür verwendete Gerät ist ein "FEI Quanta 200 FEG"-Feldemissionsrasterelektronenmikroskop.

6.2.1 Schichten auf planem Glassubstrat

Nach der, auf den XRD-Messungen beruhenden, Wahl der Probe S_TiOx_011R zur weiteren Analyse, wurde diese noch weitere Male reproduziert und anschließend teilweise noch temperaturbehandelt (siehe Tabelle 5.5 und Tabelle 5.7). Um eine Probe als Vergleich für Schichten bei niedrigem Druck zu haben, wurde als weitere Probe für die SEM-Analyse S_TiOx_010R gewählt.

Die Abbildungen 6.4 und 6.5 zeigen die Proben S_TiOx_011R6 und S_TiOx_011R7 zum einen bei Raumtemperatur und zum anderen nach 42 Stunden Tempern bei 400 °C. Die beiden bei einer Frequenz von 5 kHz, einer Reversetime von 4 μ s und einem Argondruck von $15 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellten Proben zeigen eine aus pyramidenförmigen, willkürlich zueinander angeordneten Agglomerationen bestehende Oberfläche. Bei den ungetemperten Proben zeigen die Pyramiden eine relativ scharfe Spitze, während bei den getemperten Proben die Spitze etwas runder erscheint. Es ist jedoch zu beachten, dass auf Grund der bei der Elektronenmikroskopie auftretenden Anregungsbirne die Kanten auf den Bildern schärfer erscheinen.

Vergleicht man die Oberfläche der in den Abbildungen 6.4 und 6.5 dargestellten Proben rein optisch, so weisen beide den gleichen Aufbau auf, was einerseits die Reproduzierbarkeit und andererseits den relativ geringen Einfluss der Temperatur auf die Morphologie zeigt.

Bei genauerem Hinsehen fällt auf, dass bei den getemperten Proben die einzelnen

6.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Pyramiden schuppiger erscheinen. Eine Vermutung für dieses Phänomen ist, dass die Agglomerationen aus Nanokristallen bestehen, welche durch die Wärmebehandlung zu wachsen beginnen. Jedoch müssten, um eine fundierte Aussage über dieses Phänomen machen zu können, noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden, da es, nach Absprache mit Prof. Dr. Frank Kubel, auch der Fall sein könnte, dass nur die Stege der Pyramiden aus Kristalliten bestehen, welche mit amorphem Material gefüllt sind.

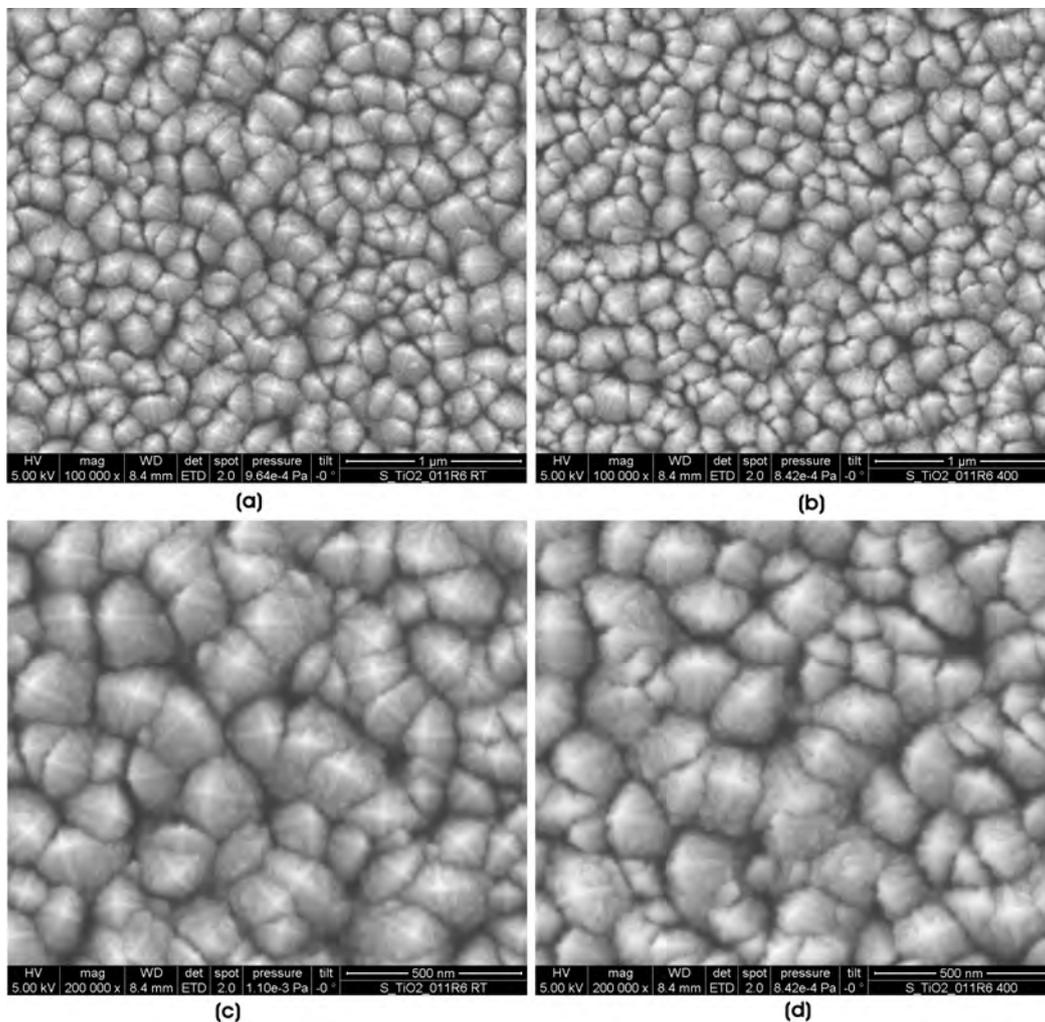


Abbildung 6.4: SEM-Bilder der Probe S_TiO_x_011R6 (5 kHz, 4 μs, 15 · 10⁻³ mbar) bei verschiedenen Vergrößerungen. (a) Probe bei Raumtemperatur, (b) Probe nach 42 h Tempern bei 400 °C, (c) Probe bei Raumtemperatur, (d) Probe nach 42 h Tempern bei 400 °C.

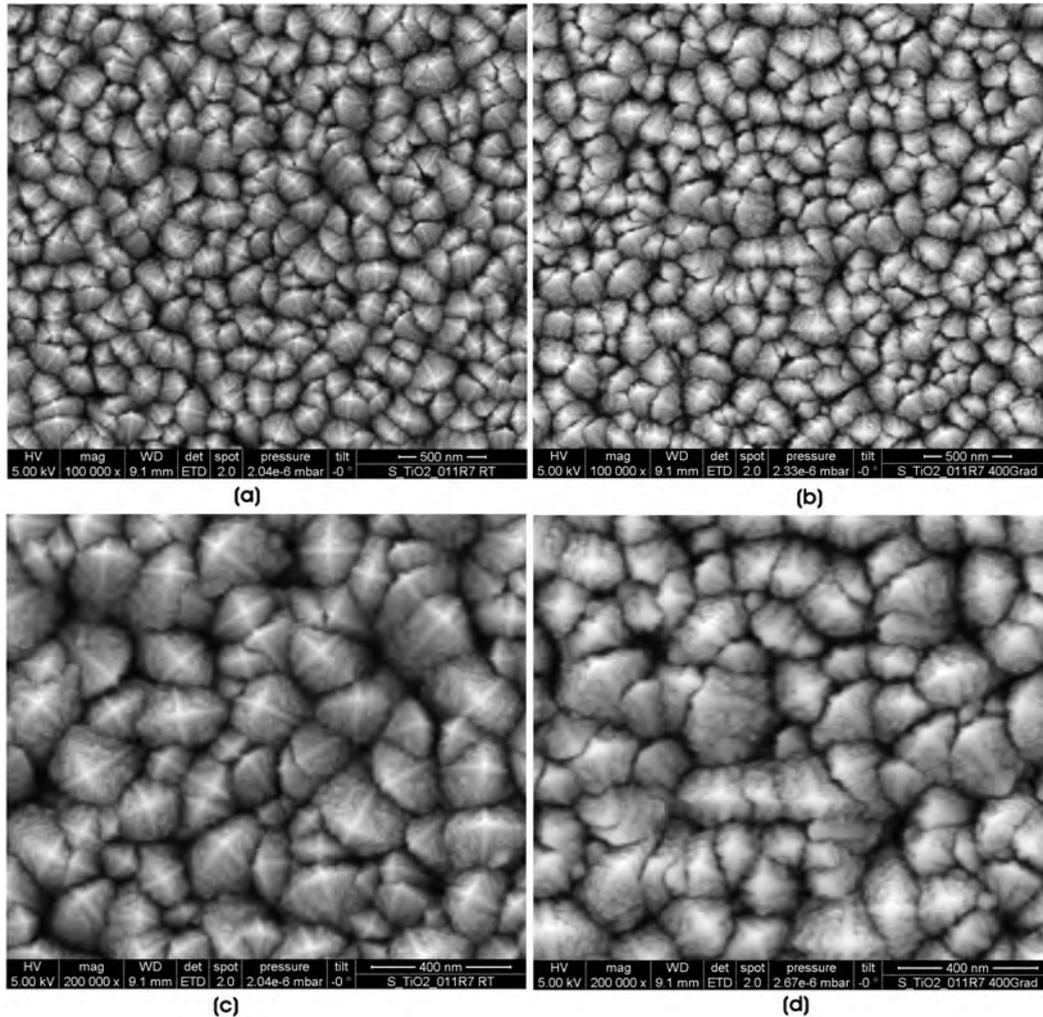


Abbildung 6.5: SEM-Bilder der Probe S_TiOx_011R7 (5 kHz, 4 μ s, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei verschiedenen Vergrößerungen. (a) Probe bei Raumtemperatur, (b) Probe nach 42 h Tempern bei 400 °C, (c) Probe bei Raumtemperatur, (d) Probe nach 42 h Tempern bei 400 °C.

Die bei geringerem Druck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) aber sonst identen Parametern hergestellte Probe S_TiOx_010R2 ist in Abbildug 6.6 zu finden. Sie zeigt im Vergleich einen lamellenartigen Aufbau. Die Lamellen sind wiederum willkürlich zueinander angeordnet. Die Packung der einzelnen Agglomerationen erscheint hier jedoch dichter, als bei den anderen beiden Proben, was die im vorigen Kapitel (6.1) beschriebene geringere Beschichtungsrate bei geringerem Druck erklären könnte. Eine Änderung durch das Tempern konnte auf Grund der SEM-Bilder vorerst nicht erkannt werden.

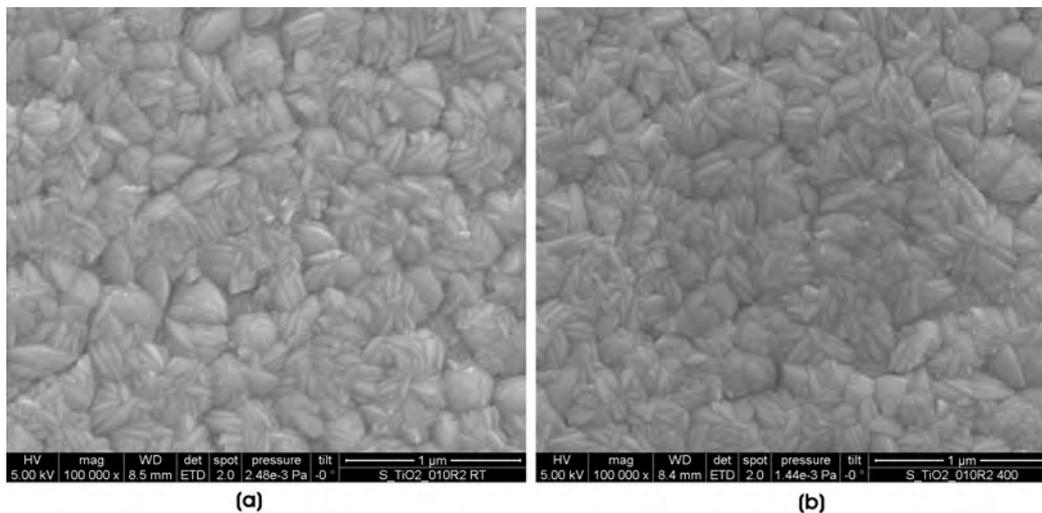


Abbildung 6.6: SEM-Bilder der Probe S_TiO_x_010R2 (5 kHz, 4 µs, $4 \cdot 10^{-3}$ mbar). (a) Probe bei Raumtemperatur, (b) Probe nach 24 h tempern bei 400 °C.

6.2.2 Glashohlkugeln

Die in Kapitel 5.3 beschriebenen, beschichteten Mikroglasskugeln wurden ebenfalls mit Hilfe des SEM betrachtet. Am deutlichsten sind die Schichten bei den Proben Spheres_13122011 und Spheres_15012012 zu sehen, weshalb hier die Bilder dieser beiden Proben gezeigt werden.

Abbildung 6.7 zeigt die unbeschichteten Glaskugeln, die als Referenz dienen. Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Glaskugeln von kleinen Teilchen/Verunreinigungen bedeckt ist. Woraus diese Teilchen bestehen ist zur Zeit noch unbekannt, da ein Analyseversuch mit Hilfe von EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) auf Grund der geringen Größe der Teilchen keine schlüssigen Ergebnisse lieferte. Eine Möglichkeit die Teilchen zu analysieren wäre eventuell TEM (Transmissionselektronenmikroskopie), jedoch ist hier die Probenpräparation relativ zeitaufwendig, weshalb dieses Verfahren bis jetzt noch nicht eingesetzt wurde.

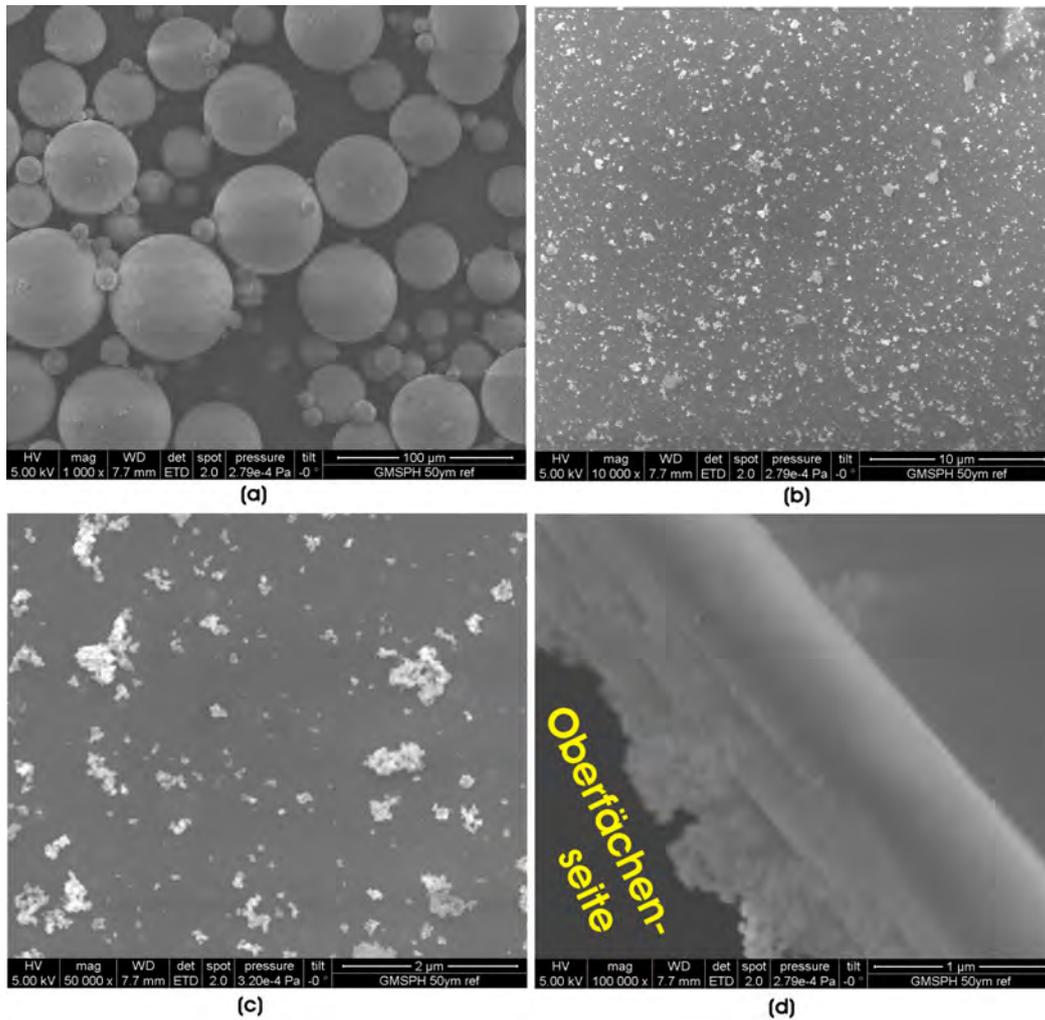


Abbildung 6.7: SEM-Bilder der unbeschichteten Hohlkugeln. (a) Glashohlkugeln, (b) Oberfläche der Glaskugeln, (c) Oberfläche der Glaskugeln, (d) Bruchkante der Glaskugeln.

Die beschichteten Kugeln zeigen ebenfalls die Teilchen auf der Oberfläche, wie an Hand der 60 Minuten beschichteten Probe Spheres_13122011 in Abbildung 6.8 zu erkennen ist. In Abbildung 6.8 (b, c und d) sind die Schalen der Kugeln zu sehen, auf denen sich eine dünne Schicht erkennen lässt. Die dargestellten Querschnitte sind zerbrochene Glaskugeln, welche durch mechanische Beanspruchungen während oder nach der Beschichtung, z.B. durch die Probenvorbereitung, entstehen. Die Schicht weist eine Dicke von etwa 20 nm bis 25 nm auf und scheint sich relativ gleichmäßig über die Kugeloberfläche zu verteilen. Die auf den unbeschichteten Glaskugeln vorkommenden

6.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Verunreinigungen sind auch hier zu finden. Es scheint, als würden diese teilweise relativ gut auf der Oberfläche haften, da es in Abbildung 6.8 (b und d) so aussieht, als würden die Teilchen in einer Art Kuhle in der Schicht liegen. Abbildung 6.8 (d) zeigt weiters blasenartige Oberflächendefekte, die entweder von lokalen Ablösungen der Schicht kommen könnten, oder von eingebeteten kleinen Verunreinigungen.

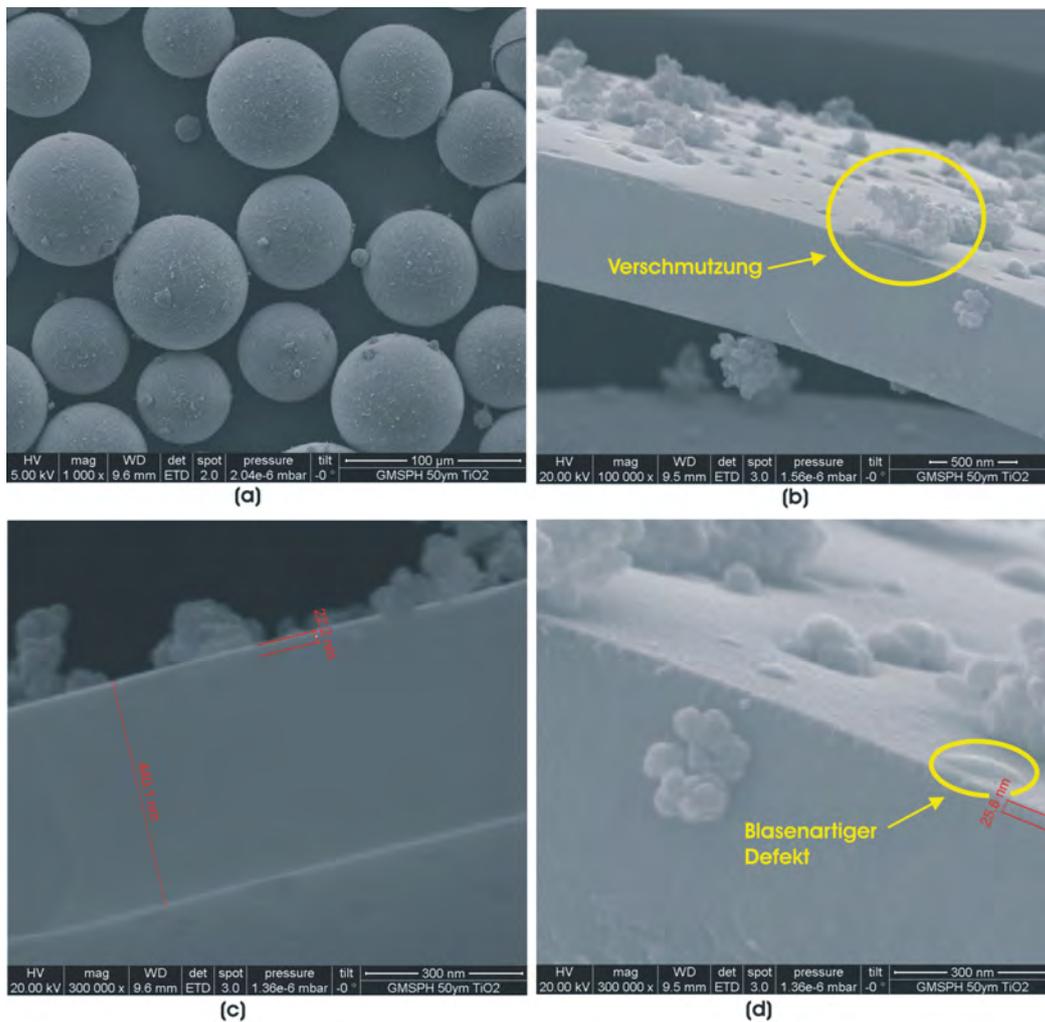


Abbildung 6.8: SEM-Bilder der beschichteten Hohlkugeln Spheres_13122011 (5 kHz, 4 µs, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar, 1 h). (a) Glashohlkugeln, (b) Bruchkante der Glaskugeln, (c) Bruchkante der Glaskugeln, (d) Bruchkante der Glaskugeln.

Bei der Probe Spheres_16012012 wurde deutlich länger (5 h) beschichtet, was zu einer wesentlich dickeren und somit leichter zu identifizierenden Schicht führen sollte.

Weiters wurden die so beschichteten Glaskugeln noch in vier Einzelproben aufgeteilt. Dabei wurde eine Einzelprobe unbehandelt gelassen, eine mit destilliertem Wasser gewaschen, eine getempert (24 h bei 400 °C) und eine gewaschen und getempert (24 h bei 400 °C). Die erhaltenen SEM-Bilder sind in den Abbildungen 6.9 bis 6.11 zu finden. Abbildung 6.9 zeigt die Kugeln bei einer 1000-fachen Vergrößerung. Vergleicht man jeweils die ungewaschene mit der gewaschenen Probe, also Abbildung 6.9 (a) mit Abbildung 6.9 (b) bzw. Abbildung 6.9 (c) mit Abbildung 6.9 (d), so fällt auf, dass durch das Waschen ein Teil der Verunreinigungen entfernt wurde und die Oberfläche der gewaschenen Glaskugeln etwas glatter erscheint. Ein Unterschied zwischen ungetemperten und getemperten Proben ist bei dieser Vergrößerung nicht zu erkennen.

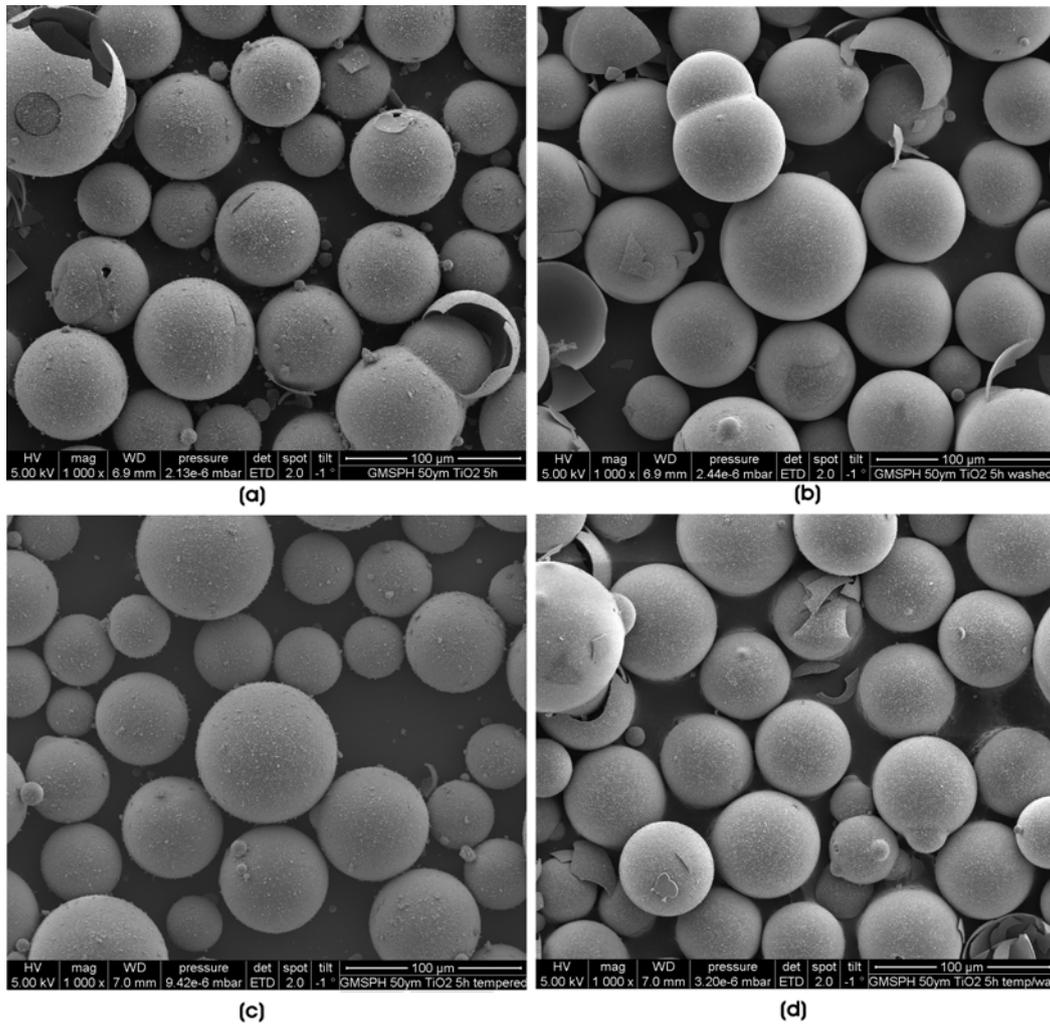


Abbildung 6.9: SEM-Bilder der beschichteten Hohlkugeln Spheres_16012012 (5 kHz, 4 μ s, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar, 5 h) bei 1000x Vergrößerung. (a) beschichtet, (b) beschichtet und gewaschen, (c) beschichtet und getempert, (d) beschichtet, getempert und gewaschen.

Bei den Bildern mit 50000-facher Vergrößerung, die in Abbildung 6.10 zu sehen sind, lässt sich beim Vergleich zwischen Abbildung 6.10 (a) und Abbildung 6.10 (b) ebenfalls feststellen, dass in Abbildung 6.10 (b) die Verunreinigungen teilweise abgewaschen wurden und somit Löcher in der Schicht zurückbleiben. Bei den getemperten Proben Abbildung 6.10 (c) und Abbildung 6.10 (d) ist dieses Verhalten nicht zu beobachten, es scheint als würden die Verunreinigungen durch das Tempern besser haften. Bei der Gegenüberstellung von den getemperten (Abbildung 6.10 (c, d)) mit den un-

6.2 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

getemperten (Abbildung 6.10 (a, b)) Proben, scheinen die getemperten Proben eine verstärkte Blasenbildung aufzuweisen. Mögliche Gründe für diese Blasenbildung sind kompressive Spannungen auf Grund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten oder auch die Umstrukturierungen in der Kristallstruktur. Möglich wäre jedoch auch, dass sich das Glas der Mikroglasskugeln verformt oder Blasen wirft. Für genauere Aussagen über dieses Phänomen müssten noch genauere Analysen folgen.

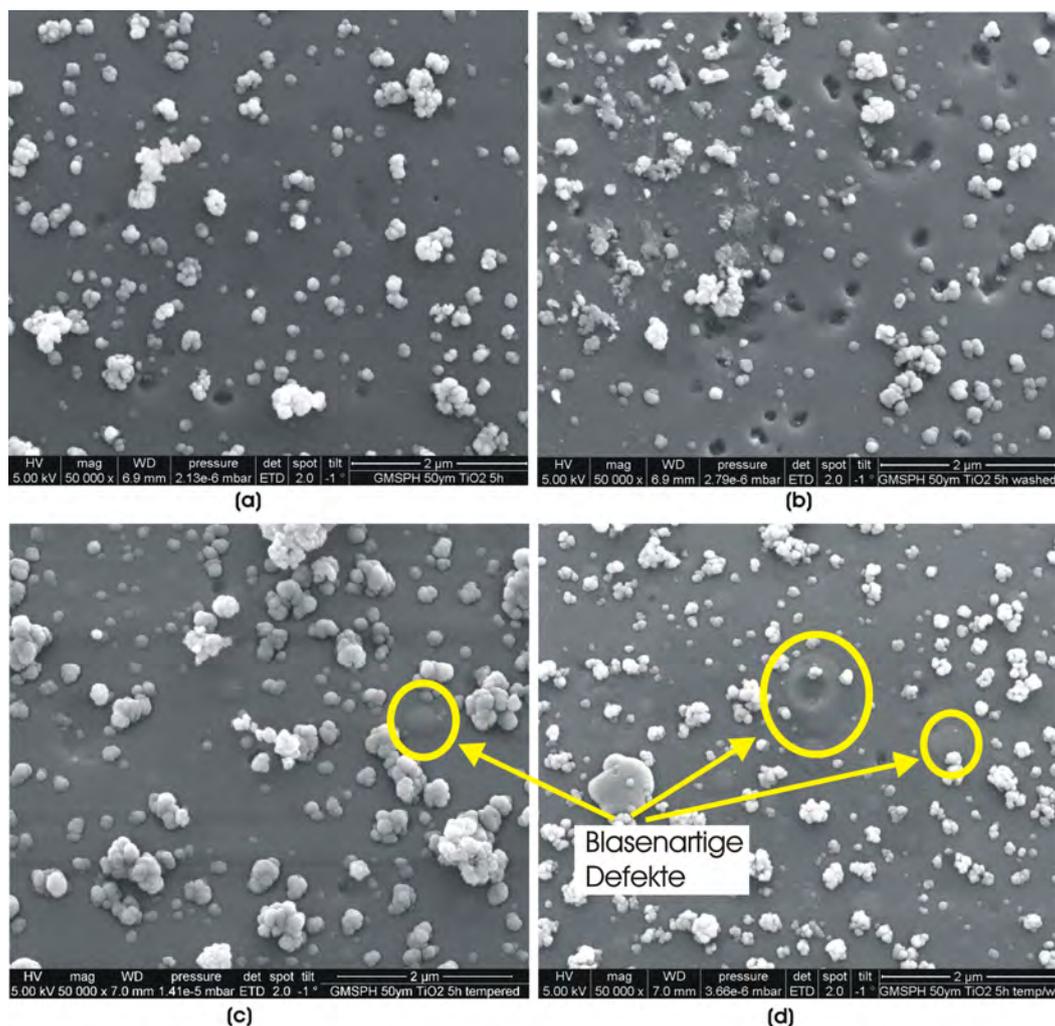


Abbildung 6.10: SEM-Bilder der beschichteten Hohlkugeln Spheres_16012012 (5 kHz, 4 μ s, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar, 5 h) bei 50000x Vergrößerung. (a) beschichtet, (b) beschichtet und gewaschen, (c) beschichtet und getempert, (d) beschichtet, getempert und gewaschen.

Ein Querschnitt der beschichteten Kugelschale ist in Abbildung 6.11 anhand einer

gebrochenen Glashohlkugel zu sehen. Die Schicht zeigt eine Dicke von rund 80 nm, was im Vergleich zu der bei der Probe Spheres_13122011 bestimmten Schichtdicke von etwa 20 nm aufgrund der fünffachen Beschichtungszeit plausibel erscheint.

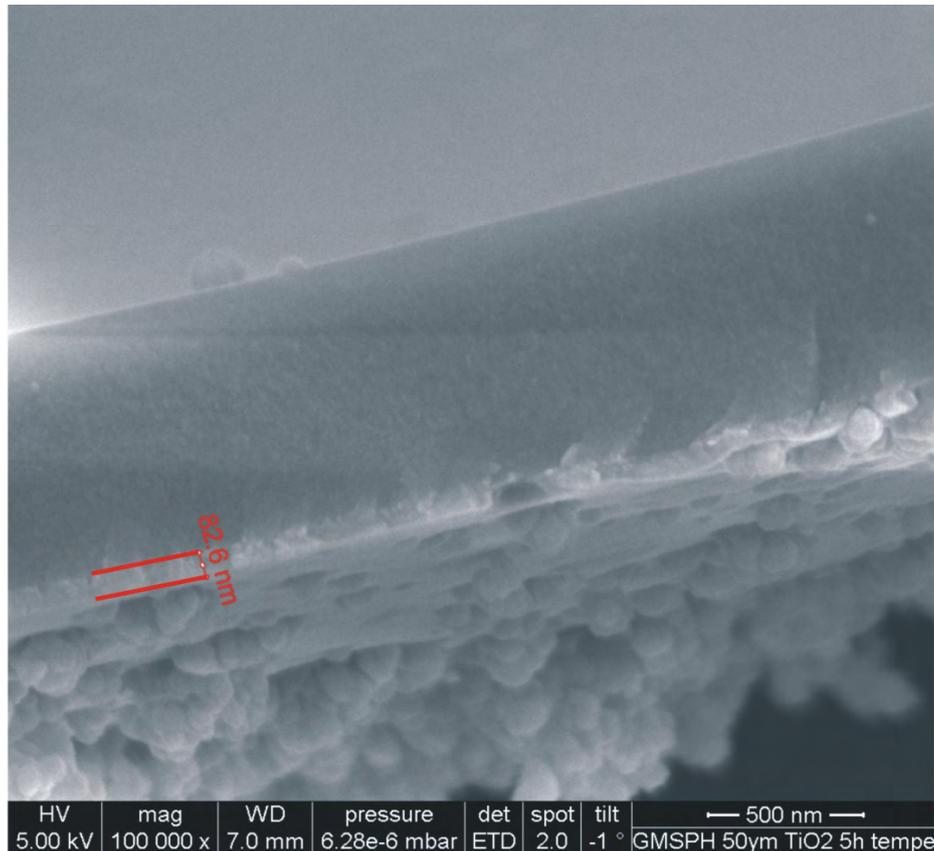


Abbildung 6.11: SEM-Bild der beschichteten, getemperten Hohlkugeln Spheres_16012012 (5 kHz, 4 μ s, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar, 5 h) bei 100000x Vergrößerung.

6.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Eine alternative Möglichkeit um einen Eindruck von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben zu bekommen bietet die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Mit Hilfe eines Cantilevers wird hierbei die Oberfläche abgetastet und somit die Oberfläche abgebildet. Anders als bei der Rasterelektronenmikroskopie treten hierbei keine Kanteneffekte, auf Grund der durch die Elektronen verursachten Anregungsbirne, auf. Die Oberflächen erscheinen auf Grund der endlichen Spitzenverrundung deutlich runder. Das hier

6.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

verwendete Gerät ist ein "Veeco diCaliber", welches mit einer HRF Silicium Spitze (Model Nr.: 1650-00, Qty. 8, 272 - 298 kHz) im non-contact-mode betrieben wurde. Die Abbildungen 6.12 und 6.13 zeigen die Proben S_TiOx_010R3 und S_TiOx_011R8, wobei jeweils ein SEM-Bild als Vergleich angeführt ist. Die Probe S_TiOx_010R3 zeigt unter dem AFM ebenfalls die in Kapitel 6.2.1 beschriebenen Agglomerationen und die lamellenartige Oberfläche, wie beim Vergleich mit dem SEM-Bild zu erkennen ist. Sollten in Zukunft weitere Bilder mit Hilfe des AFM aufgenommen werden, kann versucht werden durch weiteres Tuning des Geräts die Auflösung noch zu verbessern, was auf Grund der theoretischen Auflösung im atomaren Bereich möglich sein sollte.

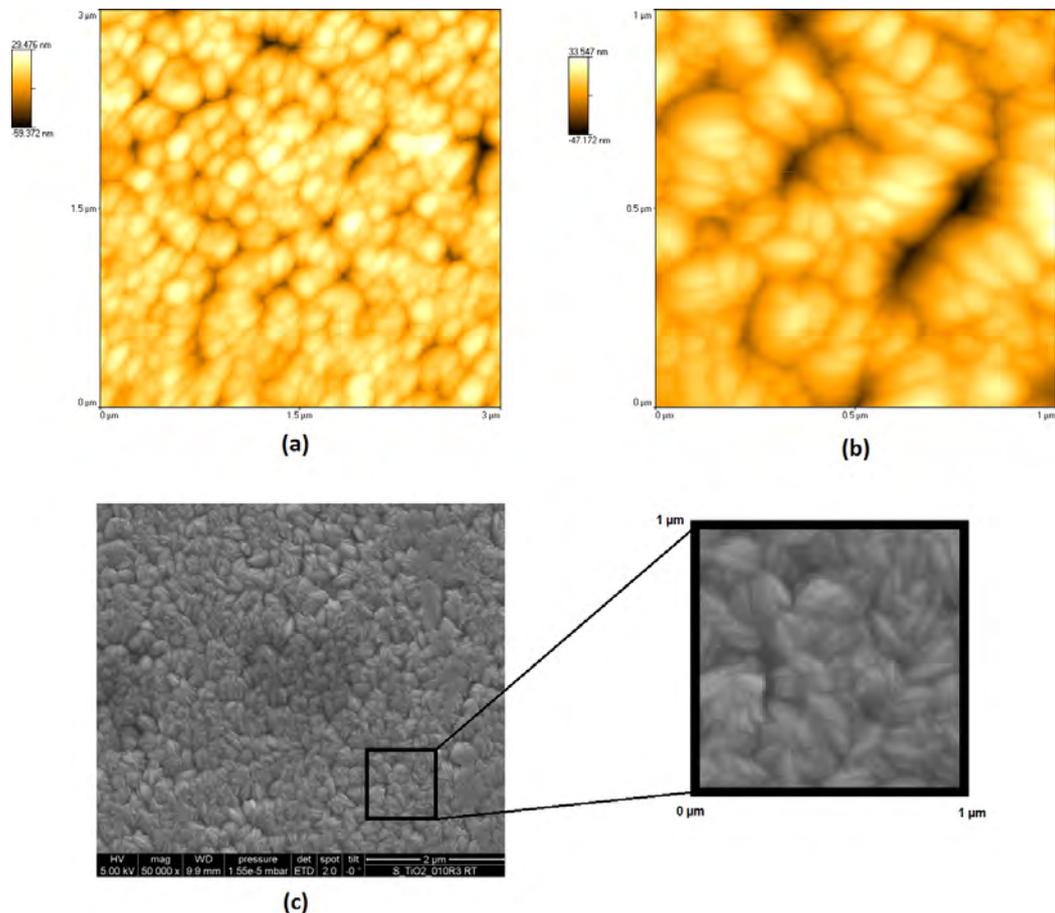


Abbildung 6.12: (a) und (b) zeigen die AFM-Aufnahmen und (c) die SEM-Aufnahme der Probe S_TiOx_010R3.

Die in Abbildung 6.13 zu findenden AFM-Bilder der Probe S_TiOx_011R8 sind im

6.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Vergleich zum SEM-Bild deutlich abgerundet, was eher der realen Oberfläche entspricht. Es sei jedoch angemerkt, dass das in Abbildung 6.13 (d) dargestellte SEM-Bild erst nach einer Messung der Oberflächenenergie mit Hilfe von Ethylenglykol und Wasser aufgenommen wurde. Es scheint als wäre die Schicht dadurch etwas angeätzt worden, wodurch ein paar Löcher entstanden sind (vergleiche SEM-Bilder in Kapitel 6.2.1). Nichtsdestoweniger lassen sich auch hier in den AFM-Bildern die Agglomerationen gut erkennen, jedoch erscheinen sie im Gegensatz zu den SEM-Bildern nicht mehr pyramidenartig, sondern eher leicht blasenartig.

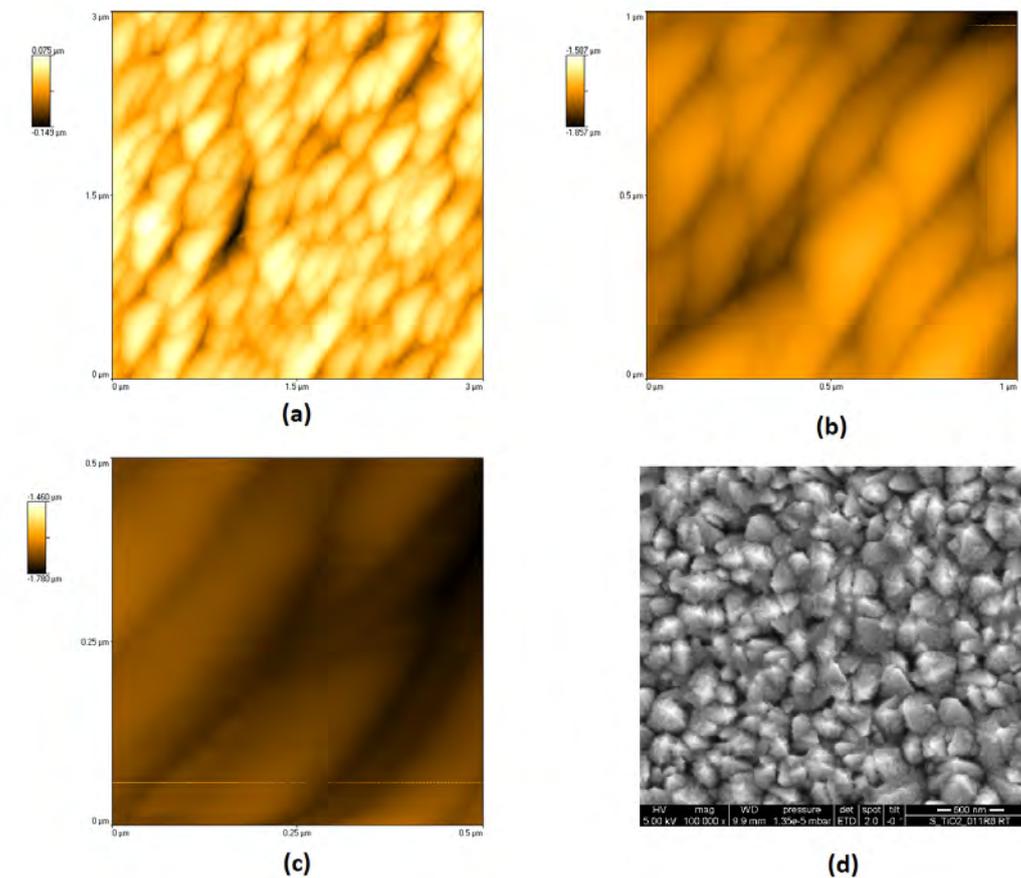


Abbildung 6.13: (a), (b) und (c) zeigen die AFM-Aufnahmen und (d) die SEM-Aufnahme der Probe S_TiOx_011R8.

6.4 Lichtmikroskop

Um zu sehen, ob die erzeugten Schichten auf den Kugeln auch optisch zu beobachten sind, wurden die beschichteten Kugeln zum Teil mit Hilfe des Lichtmikroskops betrachtet. Das verwendete Lichtmikroskop ist ein "Polyvar MET" der Firma "Reichert-Jung" (Type: 30 06 02).

In Abbildung 6.14 sind die eine Stunde lang beschichteten Kugeln Spheres_13122011 zu sehen. Abbildung 6.14 (a) zeigt unbeschichtete Hohlkugeln als Referenz und Abbildung 6.14 (b) zeigt die beschichteten Kugeln. Die Schicht ist hier optisch nicht richtig zu erkennen, was bei einer transparenten Schicht mit einer Schichtdicke von rund 20 nm (siehe Kapitel 6.2.2) auch nicht verwunderlich ist.

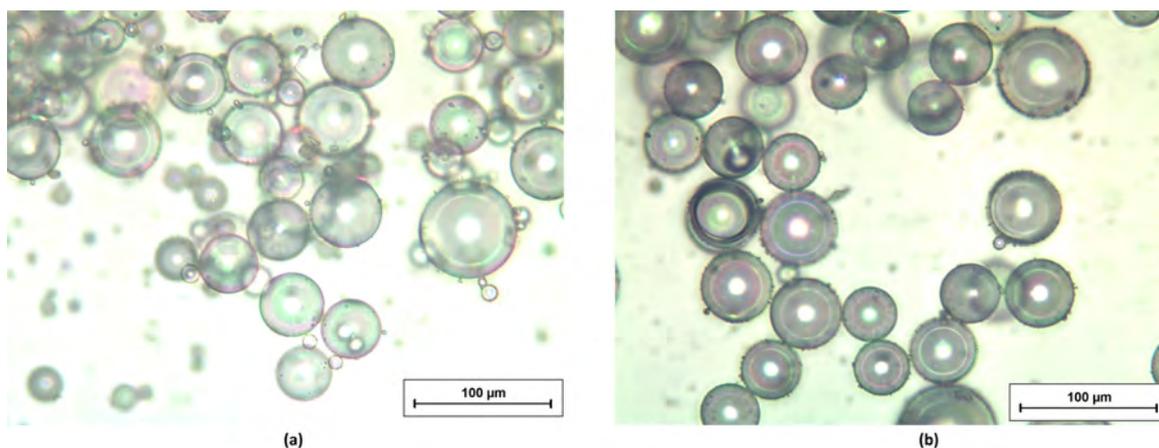


Abbildung 6.14: Aufnahmen der Probe Spheres_13122011. (a) unbeschichtete Kugeln, (b) eine Stunde beschichtete Kugeln.

Die fünf Stunden beschichteten Glaskugeln Spheres_160122012 sind in Abbildung 6.15 zu finden. Auch hier sind in Abbildung 6.15 (a) als Referenz unbeschichtete Kugeln zu sehen. Die Schichtdicke beträgt hier etwa 80 nm (siehe Kapitel 6.2.2) und ist beim Vergleich der Abbildungen 6.15 (a) und (b) zu erkennen. Die beschichteten Glaskugeln zeigen eine leicht raue Oberfläche, die auf den Bildern etwas schwer zu erkennen ist, jedoch bei direkter Betrachtung durch das Okular gut zu sehen ist. Die Schicht scheint nach der optischen Beurteilung relativ gleichmäßig auf den Kugeln aufgetragen worden

zu sein.

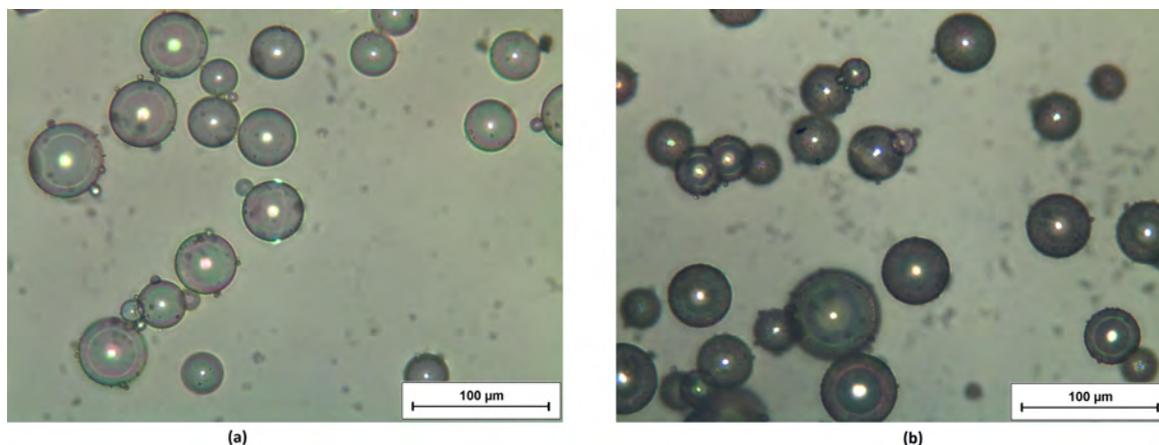


Abbildung 6.15: Aufnahmen der Probe Spheres_16012012. (a) unbeschichtete Kugeln, (b) fünf Stunden beschichtete Kugeln.

Nichtsdestoweniger zeigt sich, dass die Titandioxid-Schichten mit Hilfe des Lichtmikroskops nur schwer zu erkennen sind und sich für das Erkennen der Schicht die Rasterelektronenmikroskopie besser eignet.

6.5 Erste Katalyseversuche

Die ersten Versuche zur Katalyse wurden mit "VENPURE™ SOLUTION" der Firma "Rohm and Haas" durchgeführt. "VENPURE™ SOLUTION" ist eine stabilisierte Wasserlösung, die 12 % Natriumborhydrid (NaBH_4) und mindestens 20 % Natriumhydroxid (NaOH) zur Stabilisation enthält und somit der in Formel 1.1 beschriebenen Reaktion genügen kann.

Für den ersten Versuch wurde eine der ersten planen Titandioxid-Schichten, welche nicht mittels XRD analysiert wurde, zusätzlich mit Platin beschichtet. Das Interesse beschränkte sich hierbei ausschließlich darauf zu sehen, ob die Lösung mit Hilfe des Katalysators zu reagieren beginnt und sich Wasserstoff bildet.

In Abbildung 6.16 ist dieser erste Test zu sehen. Man erkennt die Wasserstoffbildung in Form von Bläschen. Interessant ist hierbei, dass sich das Gas bevorzugt an Rissen

6.5 Erste Katalyseversuche

und Löchern der Platinschicht bildet, was für eine elektrochemische Reaktion spricht. Oft bildet sich Wasserstoff zwischen der Titandioxid-Schicht und der Platin-Schicht, wodurch weitere Blasen bildet bis diese zerplatzen und der Wasserstoff nach oben steigen kann. Die kreisrunden violett erscheinenden Ablösungen der Platin-Schicht sind genau durch diesen Effekt entstanden.

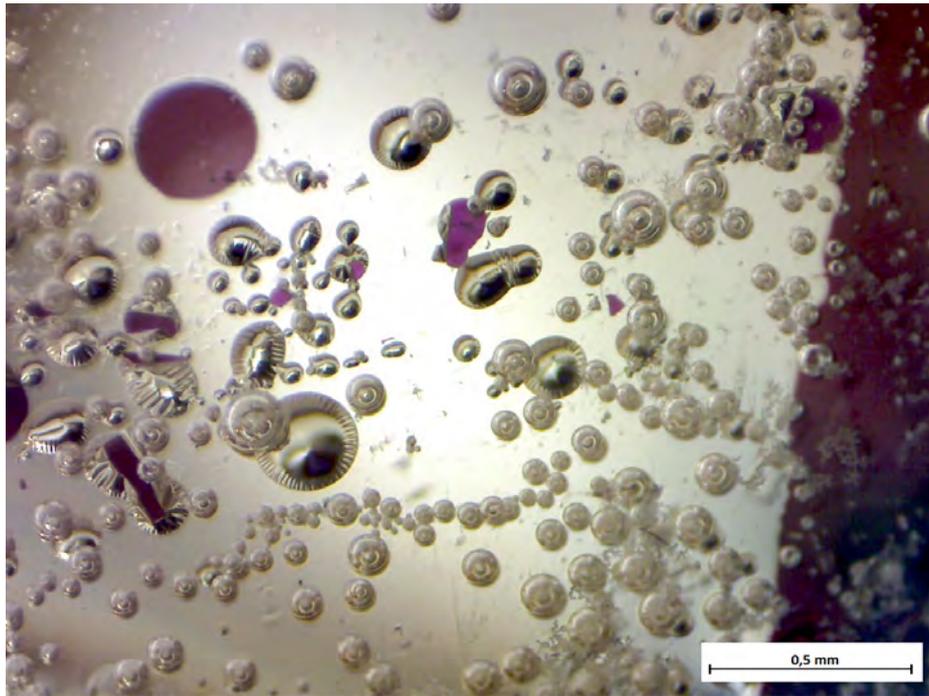


Abbildung 6.16: Erster Katalysetest mittels planem Glassubstrat, beschichtet mit TiO_2 und Pt.

Als zweiter Test wurden Glaskugeln 5 Stunden mit Titandioxid (10 cm Quelle, $t_{rev} = 4 \mu\text{s}$, $f = 5 \text{ kHz}$) und anschließend 30 Sekunden (etwa 50 nm) mit Platin beschichtet. Ein vergrößertes Bild der beschichteten Kugeln ist in Abbildung 6.17 zu finden. Die Beschichtung ist deutlich an der dunkleren Färbung zu erkennen.

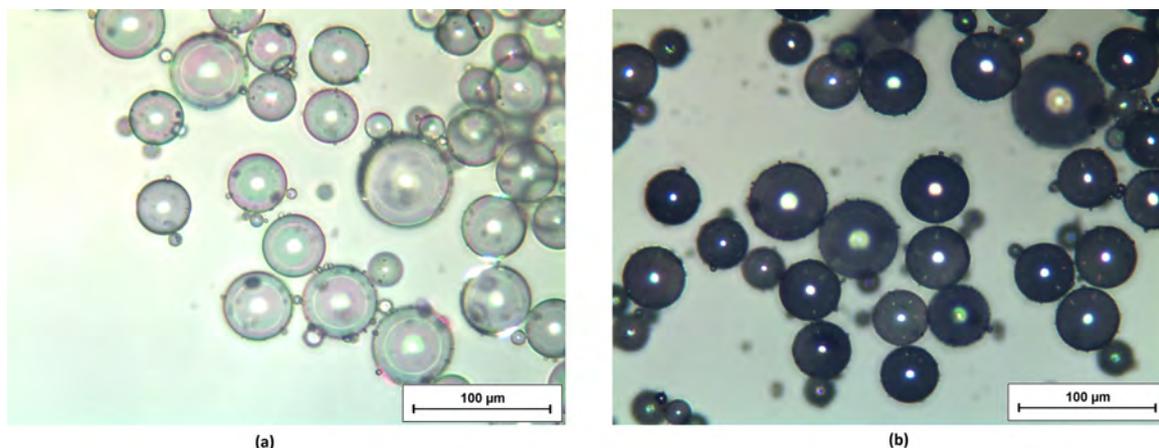


Abbildung 6.17: (a) unbeschichtete Glaskugeln, (b) Glaskugeln beschichtet mit Titandioxid und Platin.

Nach der Beschichtung wurde ein Teil der Hohlkugeln in einem Probenbehälter aus Glas mit 400 µl "VENPURE™ SOLUTION" vermischt und ein Finger eines Gummihandschuhs über das Behältnis gestülpt um die Gasentwicklung zu sehen. Analog wurde ein Probenbehälter mit unbeschichteten Glaskugeln präpariert und als Referenz verwendet. Wie Abbildung 6.18 zeigt ist bei den mit dem Katalysator beschichteten Kugeln die Wasserstoffproduktion deutlich durch das Aufpumpen des Handschuhfingers zu erkennen (Abbildung 6.18 (b)), während bei den unbeschichteten Kugeln keine Reaktion zu beobachten ist (Abbildung 6.18 (a)). Weiters sieht es auf dem Bild so aus, als wäre die Füllmenge der beschichteten Kugeln größer. Das kommt daher, dass die beschichteten Kugeln mit der Lösung durch die Gasentwicklung eine Art Schaum bilden.

Durch diesen Versuch konnte eine erste Abschätzung der produzierten Gasmenge vorgenommen werden. Nähert man das Volumen des Handschuhfingers durch einen Zylinder mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 35 mm, so ergibt sich ein Volumen von 11000 mm³ beziehungsweise 11 ml. Bei einer Zeit von rund 30 Minuten, die der Finger zum Aufpumpen benötigt hat, ergibt sich somit eine Wasserstoffproduktion von etwa 0,37 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Die maximale Menge an Wasserstoff, die mit Hilfe von 400 µl "VENPURE™ SOLUTION" produziert werden kann, beträgt hierbei rund

173 ml.

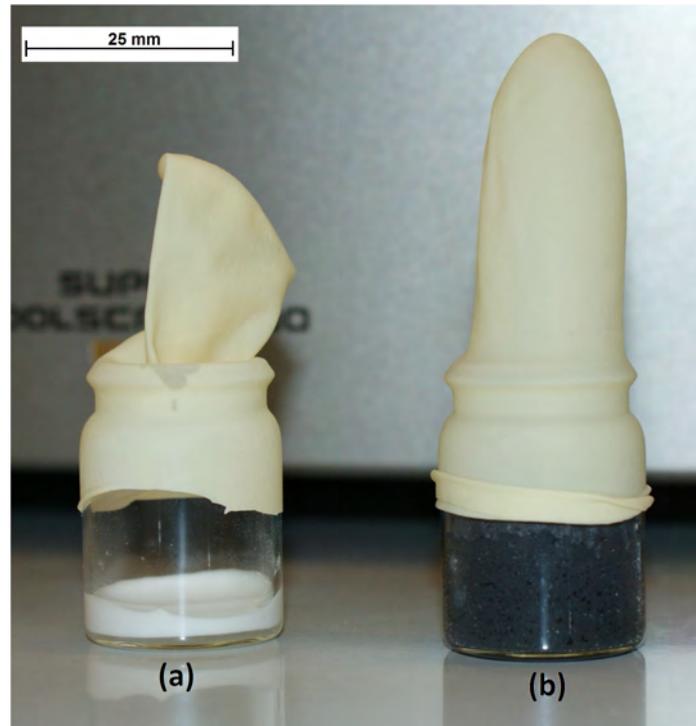


Abbildung 6.18: (a) unbeschichtete Glaskugeln mit 400 μl "VENPURE™ SOLUTION", (b) mit Titandioxid und Platin beschichtete Glaskugeln mit 400 μl "VENPURE™ SOLUTION"

Die ersten Katalyseversuche zeigen, dass sich aus der "VENPURE™ SOLUTION" in Kombination mit dem Platin-Titandioxid-Katalysator Wasserstoff bildet. Ob der selbe Effekt auch ohne das Titandioxid entsteht, bzw. wie stark dieser in diesem Fall ausgeprägt ist, sollte in zukünftigen Experimenten noch überprüft werden. Weiters ist noch zu erwähnen, dass auf Grund der Reaktion keine merkliche Wärmeentwicklung bemerkt wurde und somit die Reaktionsgeschwindigkeit noch gesteigert werden muss. Eine mögliche Variante wäre das NaBH_4 in Pulverform mit Wasser und den beschichteten Glaskugeln zu vermischen und zu sehen, ob dadurch eine stärkere Reaktion erzielt werden kann.

7 Zusammenfassung

In dieser, im Rahmen des FWF-Projekts "Thin films on hollow micro glass spheres (CatSphere)" (P-22718) durchgeführten Arbeit, wurde die Bildung von Titandioxid auf Glassubstraten mit Hilfe von reaktivem Pulsed-DC-Sputtern analysiert. Titan bildet drei natürliche Oxide (Rutil, Anatas und Brookit), wobei die hier gewünschte Phase Anatas war.

Nach dem Adaptieren der Vakuumanlage durch den Anbau der Massenflussregler und dem Ausrichten der Targets wurden erste Hystereseschleifen des reaktiven Sputterprozesses aufgenommen. Im Anschluss wurde überlegt nach welchen Kriterien die Regelung des Sputterprozesses realisiert werden kann. Da zu Beginn der ersten Messserie noch keine Einbindung des von der Baratron-Druckmesszelle gemessenen Gesamtdrucks in den Regelprozess möglich war, wurde entschieden, als Regelgröße die am Target anliegende Spannung zu verwenden. Diese kann mit Hilfe der Menge an zugeführtem Sauerstoff beeinflusst werden, jedoch läuft man bei dieser Regelungsmethode Gefahr das Target vollständig zu vergiften und man muss, um wieder in den gewünschten Arbeitspunkt zu gelangen, erneut die gesamte Hystereseschleife durchlaufen. Für die Messserie wurden je drei verschiedene Argondrücke p_{Ar} ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar, $15 \cdot 10^{-3}$ mbar und $40 \cdot 10^{-3}$ mbar), Frequenzen f (5 kHz, 50 kHz und 100 kHz) und Reversetimes t_{rev} (1 μ s, 2 μ s und 4 μ s) gewählt, die in Kombination mit drei, bei verschiedenen Argondrücken hergestellten Gleichstrom (DC) gesputterten Proben eine Probenmatrix von 30 Proben ergab. Da die verwendeten Massenflussregler nicht den nötigen Durchfluss liefern konnten um den höchsten Argondruck ($40 \cdot 10^{-3}$ mbar) zu

erreichen, wurden diese Proben großteils aus der Messserie entfernt.

Nachdem die erste Probenserie hergestellt war, war die Möglichkeit gegeben, den Gesamtdruck in die Regelung einzubeziehen und als Regelgröße den Gesamt- beziehungsweise den Sauerstoffpartialdruck zu verwenden. Das bringt den Vorteil des, in der Theorie beschriebenen, hysteresefreien Zusammenhangs zwischen der Depositionsrate und dem Sauerstoffpartialdruck, was eine bessere Kontrolle des gesamten Prozesses erlaubt.

Hierzu wurde das Baratron mit der MKS 647C verbunden, welche die Regelung mit Hilfe des internen PID-Reglers übernimmt. Um den Prozess besser kontrollieren zu können und die Prozessparameter während der Beschichtung zu protokollieren wurde ein LabView-Programm erstellt, welches diese Aufgaben übernimmt. Danach wurde die Messserie mit der Druckregelung wiederholt.

Nach der Reproduktion der Messserie mit Hilfe der Druckregelung wurden die Proben mit Hilfe von XRD analysiert und es wurde entschieden, dass mit den Parametern der Probe S_TiOx_011 ($15 \cdot 10^{-3}$ mbar, 5 kHz und 4 μ s) weitergearbeitet wird, da diese den Eindruck erweckte, fast ausschließlich aus der anatase Phase zu bestehen. Nach der Auswahl der Prozessparameter wurde die Probe S_TiOx_011 vermehrt reproduziert und teilweise getempert um einen eventuellen Effekt auf das Kristallwachstum beobachten zu können. Als Referenzprobe wurde S_TiOx_010 gewählt, welche sich bei der Herstellung lediglich im Argondruck ($4 \cdot 10^{-3}$ mbar) zu S_TiOx_011 unterscheidet. Um jedoch eine sichere Aussage darüber machen zu können, bei welchen Prozessparametern sich vorzugsweise welche Titandioxidphase bildet, sollten noch weitere Schichten und weitere XRD-Analysen gemacht werden.

Weiters wurden erste Schichten auf Glashohlkugeln deponiert um die Rieseigenschaften der Kugeln während des Beschichtungsprozesses mit Titandioxid beobachten zu können.

Die so reproduzierten Schichten wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und atomarer Kraftmikroskopie (AFM) betrachtet, wobei sich bei den unterschiedli-

chen Drücken verschieden aufgebaute Oberflächen beobachten ließen.

Zum Abschluss wurden noch erste Katalyse-Versuche mit Schichten auf planem Substrat und beschichteten Glaskugeln durchgeführt. Die chemische Reaktion und die Bildung des Wasserstoffs konnte beobachtet werden, jedoch bedarf es noch einer deutlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der somit entstehenden Wärme um die beiden Speicherformen effizient kombinieren zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] T.Q. Hua, R.K. Ahluwalia, J.-K. Peng, M. Kromer, S. Lasher, K. McKenney, K. Law, and J. Sinha. Technical assessment of compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:3037 – 3049, 2011. (document)
- [2] M. Keding, G. Schmid, and M. Tajmar. Innovative Hydrogen Storage in Hollow Glass-Microspheres. In *Proceedings of Hydrogen & Fuel Cells Conference*, 2009. (document), 1.1
- [3] Gerwin Schmid. Beschichten von Mikroglasskugeln zur Wasserstoffspeicherung in Verbindung mit NaBH₄. Master's thesis, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2009. (document), 1.2, 3.3, 3.4, 5.3
- [4] M. Herr and J.A. Lercher. Hydrogen Storage in Microspheres. *ET EnergieTechnologie GmbH*, 2003. 1.1, 1.2
- [5] V.I. Simagina, P.A. Storozhenko, O.V. Netskina, O.V. Komova, G.V. Odegova, Y.V. Larichev, A.V. Ishchenko, and A.M. Ozerova. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds. *Catalysis Today*, 138:253 – 259, 2008. 1.2, 2.3, 2.16, 2.3, 2.17
- [6] Y.V. Larichev, O.V. Netskina, O.V. Komova, and V.I. Simagina. Comparative XPS study of Rh/Al₂O₃ and Rh/TiO₂ as catalysts for NaBH₄ hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:6501 – 6507, 2010. 1.2

- [7] Y. Kojima, H. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, and H. Hayashi. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27:1029 – 1034, 2002. 1.2
- [8] Dr. A. Bergauer and C. Eisenmenger-Sittner. Skriptum für "Technologie dünner Schichten". 2.1
- [9] D. Depla and S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*. Springer, 2008. 2.2, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.2.1, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 4.1
- [10] W.D. Sproul, D.J. Christie, and D.C. Carter. Control of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 491:1–17, 2005. 2.2.2, 2.11, 2.2.2, 4.1
- [11] P.J. Kelly, C.F. Beevers, P.S. Henderson, R.D. Arnell, J.W. Bradley, and H. Bäcker. A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 174-175:795–800, 2003. 2.2.2
- [12] Dirk Rosenthal. *Wachstum und Struktur von Titandioxid auf den Übergangsmetalloberflächen Re(10-10) und Ru(0001)*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2007. 2.3, 2.14, 2.15
- [13] Ruiming Ren, Zhenguo Yang, and L. L. Shaw. Polymorphic transformation and powder characteristics of TiO₂ during high energy milling. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 35:6015 – 6026, 2000. 2.13
- [14] Shang-Di Mo and W. Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *PHYSICAL REVIEW B*, 51, 1994. 2.3, 2.3, 6.1
- [15] MKS Instruments Deutschland GmbH. *Digitaler Massenflussrefler Typ 1179B/1479B/ 2179B - Benutzerhandbuch*, 2010. 3.1, 3.1

- [16] Johannes Hell. Aufbau und Charakterisierung einer PVD-Beschichtungsanlage zur Beschichtung granularer Materialien. Master's thesis, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2009. 3.2
- [17] J. Hell, M. Horkel, E. Neubauer, and C. Eisenmenger-Sittner. Construction and characterization of a sputter deposition system for coating granular materials. *Vacuum*, 84:453 – 457, 2010. 3.2
- [18] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell, M. Horkel, M. Keding, and H. Mahr. Optimization of a container design for depositing uniform metal coatings on glass microspheres by magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 2010. 3.2, 3.4
- [19] MKS Instruments Deutschland GmbH. *647C - Vier- und Achtkanal-Betriebsgerät für Gasflussregler - Benutzerhandbuch*, 2010. 4.2.2
- [20] J.H. Weaver, C. Krafka, D.W. Lynch, and E. E. Koch. *Physik Daten/ Physics Data, Optical Properties of Metals*. Fachinformationszentrum Energie · Physik · Mathematik GmbH · Karlsruhe, 1981. 5.1
- [21] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11:666 – 670, 1974. 5.2.1, 5.2
- [22] G.D. Scott and D.M. Kilgour. The density of random close packing of spheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2, 1969. 5.3
- [23] K. Lochmann, L. Oger, and D. Stoyan. Statistical analysis of random sphere packings with variable radius distribution. *Solid State Science*, 8:1397 – 1413, 2006. 5.3
- [24] H. Hermann, A. Elsner, M. Hecker, and D. Stoyan. Computer simulated dense-random packing models as approach to the structure of porous low-k dielectrics. *Microelectronic Engineering*, 81:535–543, 2005. 5.3

Anhang