



# Beschichtung von hohlen Mikroglaskugeln mit Katalysatoren für die Hydrolyse von Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) mittels Magnetron-Sputtering

Diplomarbeit

Ausgeführt am Institut für  
Festkörperphysik, E138  
der Technischen Universität Wien

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

durch

Jürgen Bauer  
Matr. Nr. e1127504

21. Juni 2016

## Kurzfassung

Die Speicherung von Wasserstoff in hohlen Mikrogaskugeln (Durchmesser ca.  $40\mu\text{m}$ ) bietet den Vorteil der einfachen Handhabung dieser Kugeln und des guten Verhältnisses von gespeichertem Wasserstoff zu Speichergewicht. Die Freisetzung des Wasserstoffs erfolgt durch Diffusion, dazu müssen die Kugeln allerdings auf ca.  $200^\circ\text{C}$  erwärmt werden. Dies soll durch eine exotherme chemische Reaktion, die Hydrolyse von Natriumborhydrid, erreicht werden, da dabei ebenfalls Wasserstoff entsteht. Um diese Reaktion zu ermöglichen bzw. zu beschleunigen ist ein Katalysator erforderlich, welcher mittels Magnetron-Sputtering auf die Kugeln aufgebracht wurde. Um eine Agglomeration der Kugeln zu verhindern, bzw. eine gleichmäßige Beschichtung zu gewährleisten, wurden diese in einer rotierenden, schräg gestellten Schale beschichtet.

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte über die Messung von auf planen Substraten abgeschiedenen Schichten mittels eines Profilometers und der daraus errechneten Rate. Weiters wurde versucht die Schichtdicke direkt mittels Sekundärelektronenmikroskopie (SEM), Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu bestimmen.

Ziel dieser Arbeit ist es, einen geeigneten Katalysator zu finden und die Kugeln derart zu beschichten (Haftvermittlerschichten, reaktives Sputtering, Co-Sputtering und deren Kombinationen), dass diese wiederholt verwendet werden können, ohne dass sich die Katalysatorschicht löst. Die Ablösung der Schicht stellt allerdings nicht das einzige Hindernis bei der Wiederverwendung dar. Ein chemischer Effekt deaktiviert die katalytische Wirkung der Beschichtung, darum wurde ein Verfahren entwickelt den Katalysator zu reaktivieren.

Um die Wirksamkeit der unterschiedlichen Materialien und Materialkombinationen zu testen, wurden zahlreiche systematische Experimente zur Hydrolyse von Natriumborhydrid durchgeführt und dabei stets die erreichte Temperatur und die Menge an freigesetztem Wasserstoff gemessen und aufgezeichnet. Aus diesen Experimenten konnten dann jene Schichten bestimmt werden, welche die besten katalytischen Eigenschaften aufweisen.

Diese Ergebnisse wurden verwendet um zwei verschiedene Beschichtungskonfigurationen zu finden, welche einerseits eine ausreichende Schichthaftung aufweisen und andererseits eine Reaktivierung der katalytischen Wirkung erlauben. Diese Varianten wurden dann bis zu 4 mal in den chemischen Experimenten wiederverwendet.

## Abstract

The storage of hydrogen in hollow micro glasssspheres (diameter approx.  $40 \mu m$ ) has two advantages. Firstly the very simple handling of the loaded spheres and secondly the high gravimetric storage density of this system. To release the hydrogen the spheres have to be heated to approx.  $200^{\circ}C$ . This temperature may be reached by an exothermal chemical reaction, namely the hydrolysis of sodium borohydride, which will also release additional hydrogen.

In order to accelerate this reaction a catalyst is needed. The spheres were coated with this catalyst by magnetron sputtering. To avoid agglomeration during the sputter process a special device equipped with a rotating bowl and a concussion mechanism was used.

To calculate the thickness of the coating, sputter-rates were determined on plane samples. In order to measure the thickness of the deposited films scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) und transmission electron microscopy (TEM) were used.

The aim of this work is to coat the spheres with a suitable catalyst, in such a way that the spheres can be reused. Therefore a very good adhesion of the coating is needed. This should be achieved by using adhesion promoting films, reactive sputtering, co-sputtering and combinations thereof. However the delamination of the thin films is not the only problem. The catalyst gets deactivated during the chemical reaction. Therefore a method was developed to reactivate the catalytic properties.

To test the performance of the different materials a large number of systematic experiments was performed. During these experiments the amount of released hydrogen as well as the temperature inside the reaction chamber was measured. As a result of this, the two best performing catalyst systems could be identified.

Using this result two different coatings were developed, which can withstand the chemical reaction and can also be reactivated regarding catalytic properties. To determine the reusability they were reused up to 4 times in the already mentioned chemical experiment.

## **Danksagung**

Als erstes möchte ich mich bei meinem Betreuer Professor Christoph Eisenmenger-Sittner bedanken, der sich bei den aufgetretenen Problemen und Fragestellungen immer für mich Zeit genommen hat. Zugleich gilt mein Dank Dr. Gerwin Schmid, der mich in dieses Thema eingeführt und während der gesamten Zeit unterstützt hat. Ich möchte ihm zu seiner Dissertation gratulieren und wünsche ihm weiterhin viel Erfolg.

Ein weiterer Dank gilt DI Andreas Eder, der mich stets bei allen experimentellen und theoretischen Fragestellungen unterstützt hat. Ich wünsche ihm beim Fertigstellen seiner Dissertation alles Gute.

Entscheidend für den Erfolg dieser Arbeit waren vor allem die ausgedehnten Diskussionen mit G. Schmid und A. Eder, bei denen die unterschiedlichsten Aspekte unserer teils gemeinsamen Arbeit beleuchtet wurden.

Bedanken möchte ich mich auch bei Lukas Stöttinger, der mich in die Versuchsanlage zur Bestimmung des Wasserstoffvolumens eingeführt hat und bei dem Lehrling der Arbeitsgruppe Dünne Schichten Lukas Belhadj für seine Unterstützung. Durch das angenehme Arbeitsklima in dieser Gruppe war das Ausführen der Diplomarbeit immer mit einer großen Freude verbunden. Dafür gilt mein Dank allen Kollegen, vor allem aber dem Leiter Prof. Christoph Eisenmenger-Sittner.

Ein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern von USTEM: Karin Whitmore, Jakob Gruber und Dr. Michael Stöger-Pollach für die Ausführung der zahlreichen Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie.

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.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1. Hydrolyse von Natriumborhydrid . . . . .	2
2.1.1. Theoretische Menge des freigesetzten Wasserstoffs . . . . .	3
2.2. Sputtern . . . . .	4
2.2.1. Sputtern von Legierungen . . . . .	6
2.2.2. Magnetron-Sputtern . . . . .	7
2.2.3. Pulsed-DC-Sputtern . . . . .	7
2.3. Reaktives Sputtern . . . . .	8
2.3.1. Modellbildung . . . . .	10
2.3.2. Einfluss der Materialeigenschaften und Prozessparameter . . . . .	15
2.3.3. Sekundärelektronenemission . . . . .	15
2.3.4. Reaktives Co-Sputtern . . . . .	16
<b>3. Hollow Micro Glass Spheres (HMGS)</b>	<b>22</b>
3.1. Geometrische Eigenschaften der HMGS . . . . .	22
3.1.1. Größe . . . . .	23
3.1.2. Packungsdichte . . . . .	23
3.2. Materialauswahl . . . . .	23
3.2.1. Mechanische und thermische Eigenschaften von Glas . . . . .	24
3.2.2. Wasserstoff Permeabilität . . . . .	24
3.3. Herstellungsverfahren der HMGS . . . . .	24
3.3.1. Spray Pyrolysis Process . . . . .	24
3.3.2. Liquid-Droplet Method . . . . .	25
3.4. Hollow Micro Glass Spheres S38 von 3M . . . . .	26
3.5. Anti-Caking Agent . . . . .	27
3.6. Kugelgröße und -splitter . . . . .	30
<b>4. Katalysator</b>	<b>32</b>
4.1. Mechanismus der Katalyse . . . . .	32
4.2. Heterogene Katalyse und Katalysatorauswahl . . . . .	33
4.3. Untersuchte Katalysatoren . . . . .	34
4.3.1. Titan, Ti . . . . .	35
4.3.2. Platin, Pt . . . . .	36
4.3.3. Ruthenium, Ru . . . . .	37
4.3.4. Eisen, Fe . . . . .	37
4.3.5. Kupfer, Cu . . . . .	38
<b>5. Verfahren zur Beschichtung von granularen Substraten</b>	<b>39</b>
5.1. Verteilung der Beschichtungsrate in den Schalen . . . . .	44
5.2. Herstellung oxidischer Schichten . . . . .	46

---

5.3.	Schichtdickenbestimmung auf HMGS . . . . .	49
5.3.1.	Ratenbestimmung mit dem Profilometer . . . . .	50
5.3.2.	Schichtdickenmessung mit Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	51
5.3.3.	Schichtdickenmessung mittels SEM/BSE/EDX . . . . .	54
<b>6.</b>	<b>Hydrolyse Experimente</b>	<b>55</b>
6.1.	Experimenteller Aufbau . . . . .	55
6.2.	Durchführung der Experimente . . . . .	56
6.3.	Verarbeitung der Produkte . . . . .	57
6.4.	Ergebnisse der Hydrolyse . . . . .	59
6.4.1.	Platin als Katalysator . . . . .	63
6.4.2.	Ruthenium als Katalysator . . . . .	64
6.4.3.	Sonstige Katalysatoren . . . . .	74
6.4.4.	Befüllte HMGS . . . . .	75
<b>7.</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>76</b>
	<b>Literatur</b>	<b>78</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>87</b>
A.1.	Verwendete Symbole und Abkürzungen . . . . .	87
A.2.	Liste aller Proben - Beschichtungsparameter . . . . .	89
A.3.	Ergebnisse der Hydrolyseexperimente . . . . .	95
A.4.	Source Code . . . . .	99
A.4.1.	Konverter . . . . .	99
A.4.2.	Schichtdickenverteilung . . . . .	101

## 1. Einleitung und Motivation

Die ausreichende Bereitstellung von Energie ist eine der größten Herausforderungen unserer Zeit. Dabei stellt oft nicht nur die Herstellung dieser Energie ein Problem dar, sondern auch deren Speicherung und Transport. Hier liegt der große Vorteil und der Grund für die weitverbreitete Nutzung der fossilen Brennstoffe.

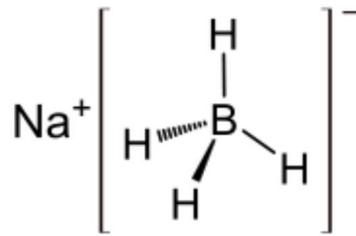
Eine mögliche Alternative bietet hier Wasserstoff. Der Wirkungsgrad einer Wasserstoffbrennstoffzelle ist wesentlich höher als jener eines Verbrennungsmotors. Durch stetige Verbesserungen der Brennstoffzellen-Technologie verlagert sich das Problem zusehends in Richtung der Speicherung des Wasserstoffs und damit auch zum Transport. Grundsätzlich werden 3 Varianten unterschieden, um Wasserstoff zu speichern: als Gas in Druckbehältern, als Flüssigkeit in Flüssiggasdruckbehältern und als chemische Verbindung im Festkörper.

Wichtig für die Wirtschaftlichkeit der einzelnen Varianten ist ein gutes Verhältnis von gespeichertem Wasserstoff zu Gewicht und Volumen. Im Falle der Druckbehälter ergibt sich hier das Problem, dass, um vernünftige Mengen zu speichern, die Druckbehälter entweder groß sein müssen oder einem enormen Druck standhalten müssen. Dies führt aufgrund der nötigen hohen Wandstärken zu einer starken Erhöhung des Gewichts. Der Siedepunkt von Wasserstoff liegt bei  $-252,87^{\circ}\text{C}$ , dies macht eine Speicherung als Flüssigkeit sehr aufwendig. Chemische Speicher erlauben eine Freisetzung unter sehr geringem Druck und sind zusätzlich leicht zu lagern und zu transportieren. Allerdings sind diese in der Herstellung sehr teuer.

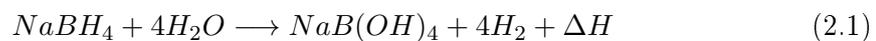
In dieser Arbeit wird ein hybrides Speichersystem [1] für Wasserstoff verwendet. Hohle Mikroglasskugeln (HMGS... hollow micro glass spheres) werden mit einem Katalysator beschichtet, welcher dazu dient, eine chemische Reaktion von Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) mit Wasser zu ermöglichen bzw. zu beschleunigen. Diese Reaktion ist exotherm und setzt Wasserstoff frei. Die HMGS werden davor bei einer Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  mit Wasserstoff bedrückt. Der Wasserstoff diffundiert in die HMGS. Durch das Abkühlen auf Raumtemperatur wird dieser Diffusionsprozess beinahe vollständig gestoppt. Mittels diesem Verfahren können die HMGS mit bis zu einem Druck von  $70\text{MPa}$  befüllt werden. Durch die bereits beschriebene exotherme chemische Reaktion mit Natriumborhydrid heizen sich die Kugeln erneut auf und geben den Wasserstoff wieder frei. Dadurch entsteht ein hybrides Wasserstoffspeichersystem.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die HMGS mit einem geeigneten Katalysator zu beschichten, welcher auch nach der chemischen Reaktion noch auf den Kugeln haftet, damit diese erneut befüllt und wiederverwendet werden können. Dabei liegt das Augenmerk auf der Beschichtungstechnologie, d.h. es werden ausschließlich Materialien verwendet, bei denen eine katalytische Wirkung mit Hydriden bekannt ist. Diese Arbeit umfasst keine Experimente mit befüllten HMGS, daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Beschichtung einen Effekt auf die Diffusionsprozesse hat. Des Weiteren wird auch die Kinetik der chemischen Reaktion und die Wirkungsweise des Katalysators nicht untersucht. Beide Themen würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen.



Abbildung 2.2: Strukturformel von Natriumborhydrid  $\text{NaBH}_4$ 

Im Zuge dieser Arbeit wurde Natriumborhydrid im Form eines Festkörpers (Granulat) verwendet. Die ideale hydrolytische Reaktion ist in Gleichung 2.1 zu sehen.



Die berechnete Enthalpiedifferenz ergibt sich zu  $\Delta H = -216,8 \text{ kJ/mol}$  [1]. Da es sich hier um eine exotherme Reaktion handelt, scheint es sinnvoll, die spezifische Wärmekapazität von Natriumborhydrid anzugeben, allerdings ist diese mit  $c_{\text{NaBH}_4} = 2,95 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [4] (im Bereich von  $30$  bis  $80^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu jener von Wasser  $c_{\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$  nur etwa halb so groß.

### 2.1.1. Theoretische Menge des freigesetzten Wasserstoffs

Mit Hilfe der aus der Literatur bekannten Atommassen (Tabelle 2.1) können die atomaren Massen der in Gleichung 2.1 verwendeten Verbindungen berechnet werden (Tabelle 2.2).

Element	Symbol	atomare Masse [u]	Abweichung[u]
Natrium	Na	22,9898	$\pm 0,0000$
Bor	B	10,8110	$\pm 0,0070$
Wasserstoff	H	1,0079	$\pm 0,0000$
Sauerstoff	O	15,9994	$\pm 0,0004$

Tabelle 2.1: Atomare Massen der auftretenden Elemente

Verbindung	Symbol	atomare Masse [u]	Abweichung[u]
Natriumborhydrid	NaBH <sub>4</sub>	37,8325	±0,0070
Wasser	H <sub>2</sub> O	18,0153	±0,0004
Natriummetaborat	NaB(OH) <sub>4</sub>	101,8301	±0,0072
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	2,0159	±0,0000

Tabelle 2.2: Atomare Massen der auftretenden Verbindungen

Unter Zuhilfenahme der Idealen Gasgleichung 2.2 kann das freigesetzte Wasserstoffvolumen wie in Gleichung 2.3 berechnet werden.

$$n = \frac{pV}{RT} \quad (2.2)$$

$$V(m_{Na}, m_B, m_H, m_{NaBH_4}, T) = \frac{4 * 1000 m_{NaBH_4} RT}{(m_{Na} + m_B + 4m_H)p} \quad (2.3)$$

Wobei gilt:

- $m_{Na}$ ... atomare Masse von Natrium
- $m_B$ ... atomare Masse von Bor
- $m_H$ ... atomare Masse von Wasserstoff
- $m_{NaBH_4}$ ... tatsächlich verwendete Menge von Natriumborhydrid in  $g$ . Im Zuge dieser Arbeit wurde stets mit  $m_{NaBH_4} = 0,81g \pm 0,01g$  gearbeitet. Die Schwankung ergibt sich aus einem Messfehler beim Wiegen und aufgrund des Verlustes beim Umfüllen in das Reaktionsgefäß.
- $T$ ... absolute Temperatur (hier wurde eine Temperatur von  $T = 295K \pm 3K$  verwendet)
- $p$ ... absoluter Luftdruck (hier wurde  $p = 1013hPa$  eingesetzt)
- $R$ ... Gaskonstante ( $R = 8,1315 \frac{J}{mol K}$ )

Der Faktor 1000 in Gleichung 2.3 dient zur Einheitenrechnung und der Faktor 4 ergibt sich aus der Tatsache, dass  $4mol$  Wasserstoff pro  $mol$  Natriumborhydrid freigesetzt werden (siehe Gleichung 2.1). Damit ergibt sich ein freigesetztes Volumen von  $V_{H_2} = 2,07Liter \pm 0,03Liter$ . Dies entspricht einem Fehler von 1,6%.

## 2.2. Sputtern

Der Begriff Sputtern beschreibt ein Kathodenzerstäubungsverfahren. Dabei wird das Target (Beschichtungsmaterial) mit energiereichen Ionen (meist Argon) beschossen. Beim

Auftreffen dieser Ionen kommt es neben anderen Wechselwirkungen zur Emission von Atomen, Atomclustern oder Molekülen des Targetmaterials. Dieses zerstäubte Material kondensiert anschließend am Substrat (zu beschichtenden Gegenstand). Um dies zu ermöglichen, muss der Sputter-Prozess in einer Hochvakuumkammer (Druck im Bereich  $0,1 Pa$  bis  $10^{-5} Pa$ ) stattfinden. Eine einfache Methode, um Ionen zu erzeugen und diese in Richtung des Targets zu beschleunigen, besteht darin, eine anomale Glimmentladung zwischen Target (Kathode) und Substrat (Anode) aufrechtzuerhalten (siehe Abbildung 2.3).

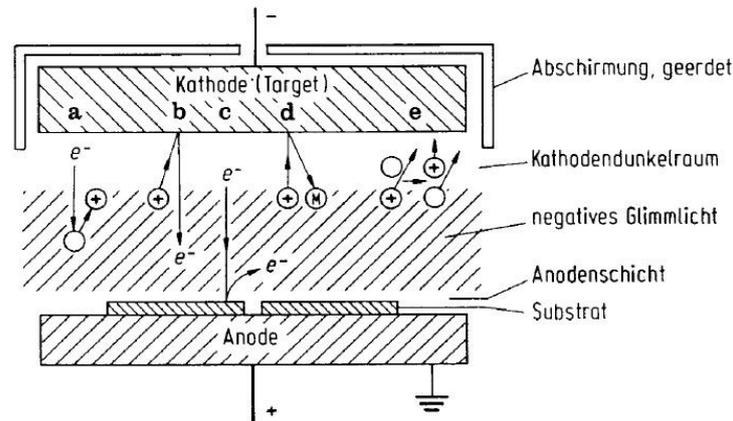


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses in Planargeometrie. a) Ionisation, b) Elektronenemission vom Target, c) Elektronen von der Anode, d) Neutralteilchenemission vom Target, e) Umladung [5]

Im Gegensatz zum Aufdampfverfahren, bei dem das Targetmaterial thermisch in die Gasphase gebracht wird, geschieht dies beim Sputtern durch den Impulsübertrag des auftreffenden Ions. Daraus ergibt sich einer der größten Vorteile des Sputterns. Es kann beinahe jedes Material zerstäubt werden.

Entscheidend für die Beschichtungsrate und damit für die notwendige Beschichtungsdauer, um eine bestimmte Schichtdicke zu erreichen, ist die Sputterausbeute  $Y$  (Sputtering yield). Darunter versteht man die Anzahl der Targetatome, welche pro auftreffendem Ion emittiert werden. Diese hängt ab von:

- Targetmaterial
- Art und Energie der auftreffenden Ionen
- Einfallswinkel der Ionen

Die zerstäubten Teilchen weisen beim Verlassen des Festkörpers eine relativ hohe Energie von 5 bis  $40 eV$  auf (vgl. Verdampfungsprozess  $0,2$  bis  $0,5 eV$ ). Dieser Teilchenstrom besteht im Wesentlichen aus ungeladenen Teilchen ( $<1\%$  wird ionisiert).

### 2.2.1. Sputtern von Legierungen

Beim Sputtern von Legierungen aus Materialien mit unterschiedlichen Ausbeuten, wird zu Beginn des Prozesses mehr von jenem Material mit der höheren Ausbeute abgetragen. Dies führt zu einer Anreicherung des Materials mit der geringeren Ausbeute an der Oberfläche. Damit stellt sich nach der sogenannten Konditionierungsphase ein stationärer Zustand ein, bei dem der Teilchenstrom die gleiche Zusammensetzung aufweist wie das Target (siehe Abbildung 2.4). Diese Vorgänge laufen in einer Dicke von 5 bis 10nm ab. Durch intensive Kühlung können Diffusionsvorgänge im Target verhindert werden.

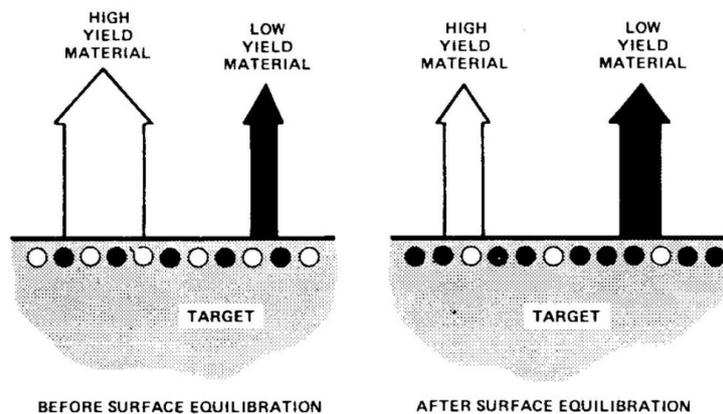


Abbildung 2.4: Sputtern von Legierungen [5]

Damit ergibt sich nach einer Konditionierungsphase eine annähernd gleiche Zusammensetzung von Targetmaterial und der abgeschiedenen Schicht. Einen weiteren Effekt stellt die Konusbildung dar. Diese tritt auf, wenn sich die  $Y_i$ -Werte stark unterscheiden. Dabei kommt es zu einer Abschattung des Materials mit einem hohen  $Y_i$  durch das Material mit geringem  $Y_i$  (siehe Abbildung 2.5)

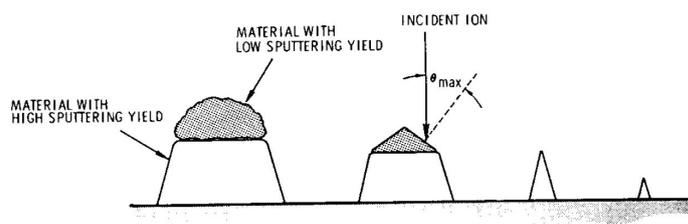


Abbildung 2.5: Sputtern von Legierungen (Konusbildung) [5]

### 2.2.2. Magnetron-Sputtern

Das hier verwendete System ist ein Magnetron-Sputtersystem. Dabei wird orthogonal zum  $\vec{E}$ -Feld ein  $\vec{B}$ -Feld erzeugt. Die  $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift zwingt die Elektronen einen geschlossenen Ringstrom zu bilden. Dadurch verbleiben die Elektronen wesentlich länger im Bereich nahe der Kathode und dadurch werden mehr Arbeitsgas-Atome ionisiert. Dies bringt den Vorteil einer höheren Beschichtungsrate bei einem geringeren Arbeitsgasdruck (bis unter  $0,1Pa$ ) und geringerer Substraterwärmung.

### 2.2.3. Pulsed-DC-Sputtern

Beim reaktiven Sputtern (siehe Abschnitt 2.3) bildet sich zumindest auf einem Teil der Oberfläche eine Schicht aus der Verbindung von Metall und reaktivem Gas. Ist diese Schicht isolierend, führt dies zu einer Aufladung des Targets. Ist diese Aufladung groß genug, um die Überschlagsspannung zu erreichen, so bildet sich eine Bogenentladung (Arc) aus. Dabei werden kleine Tröpfchen aus dem Target herausgeschlagen, welche auf das Substrat treffen und dort die Schichteigenschaften negativ beeinflussen. Um dieses Problem zu lösen wurde Hochfrequenz-RF-Sputtern eingesetzt (radio frequency). Allerdings ist der Einsatz von RF-Spannungsversorgungen teurer als für DC, denn aufgrund der hohen Frequenz ( $15,56MHz$ ) muss ein zusätzlicher Schwingkreis zum Abgleich eingesetzt werden. Bei gleicher Leistung ist die Beschichtungsrate für RF nur etwa halb so groß wie für DC [6].

Abhilfe schafft hier das Pulsed-DC-Sputtern [7]. Dabei wird die Polarität der Spannung ständig zwischen positiv und negativ gewechselt. Während des negativen Pulses werden die Ionen vom Target angezogen und tragen dabei Material ab (analog beim DC-Sputtern). Während des positiven Pulses werden hingegen die Elektronen zum Target beschleunigt und neutralisieren dabei alle auftretenden Aufladungen. Da der negative Puls sowohl stärker ist als auch wesentlich länger dauert, spricht man hier vom asymmetrischen Pulsed-DC-Sputtern. Für gewöhnlich liegt die Frequenz im Bereich von  $70$  bis  $100kHz$ . Mit modernen Geräten können allerdings auch Frequenzen bis zu  $350kHz$  erreicht werden. [7]. In Abbildung 2.6 ist eine schematische Darstellung dieses Prozesses zu sehen.

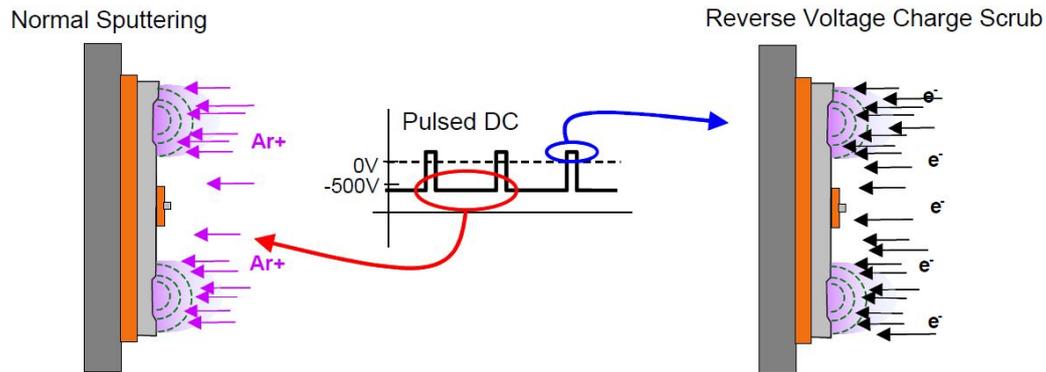


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des asymmetrischen Pulsed-DC-Sputterns [7]

### 2.3. Reaktives Sputtern

Da bei nahezu allen im Zuge dieser Arbeit untersuchten Schichtkombinationen mindestens eine oxidische Schicht verwendet wurde, soll in diesem Abschnitt eine detaillierte Betrachtung des reaktiven Sputterprozesses gegeben werden. Dieses Kapitel wurde größtenteils aus [8] und [9] entnommen.

Ein wichtiger Grund für die weite Verbreitung des Sputter-Verfahrens ist die Möglichkeit verschiedenste Materialien und auch Legierungen (siehe 2.2.1) abscheiden zu können. Bei Verwendung von inerten Arbeitsgasen reichen rudimentäre Prozesssteuerungen aus, um das Verfahren kontrollieren zu können. Verwendet man nun zusätzlich zum inerten Arbeitsgas ein reaktives Gas, so ist es möglich, mit metallischen Targets z.B. Oxide, Nitride, Boride, etc. als dünne Schicht aufzubringen. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass das Verhalten des Sputter-Prozesses durch das Hinzufügen des reaktiven Gases sehr stark beeinflusst wird, im Besonderen die Beschichtungsrate sowie die Zusammensetzung der Schicht. Typische Prozesskurven sind in den Abbildungen 2.7 und 2.8 dargestellt.

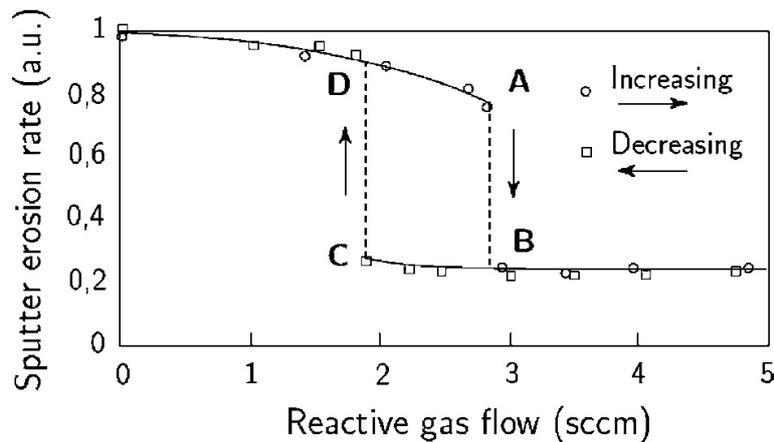


Abbildung 2.7: Typische experimentelle Kurve für einen reaktiven Sputter-Prozess [8]

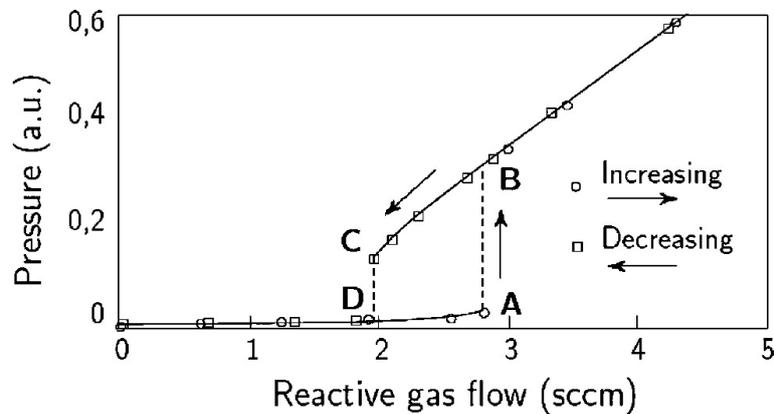


Abbildung 2.8: Partialdruck des reaktiven Gases entsprechend Abbildung 2.7 [8]

Ein leichtes Erhöhen des Durchflusses des reaktiven Gases über den Punkt A hinaus führt zu einem rapiden Abfallen der Beschichtungsrate bzw. zu einem rapiden Anstieg des Partialdrucks bzw. in die entgegengesetzte Richtung (C nach D) beim Absenken des Durchflusses. Hierbei ist zu erkennen, dass die Flanken beim Erhöhen bzw. beim Absenken nicht beim selben Durchfluss stattfinden (Hysterese). Diese lawinenartigen Übergänge machen die Steuerung dieses Prozesses schwierig, da die anzustrebenden Arbeitspunkte genau in den Flanken liegen und instabil sind. Daher muss mindestens ein Prozessparameter gesteuert werden (in dieser Arbeit wurde stets der Partialdruck des reaktiven Gases gesteuert).

Dieses Verhalten kann anhand eines Beispiels erläutert werden: elementares Aluminium als Targetmaterial in einer  $\text{Ar}+\text{N}_2$  Umgebung. Dies führt zu einer Schicht aus  $\text{AlN}$ . Da der Sputteryield von  $\text{Al}$  deutlich höher ist als jener von  $\text{AlN}$  entsteht ein Verhalten wie in den Abbildungen 2.7 und 2.8 gezeigt. Der Durchfluss des  $\text{N}_2$  wird ständig erhöht. Zu

Beginn wird der gesamte vorhandene Stickstoff vom abgetragenen  $Al$  verbraucht. Dies geschieht aufgrund der Größenverhältnisse von Target und Substrat (inkl. Vakuumkammer) in der Nähe des Substrates und nicht am Target. Dieser Bereich (bis Punkt A) wird daher als *metallic mode* bezeichnet. Der Partialdruck des  $N_2$  ändert sich hier kaum. Wird der Durchfluss weiter erhöht, so bildet sich  $AlN$  auch auf der Targetoberfläche (*poisoned mode*). Damit fällt die Sputter-Rate rapide ab, da  $AlN$  einen wesentlich kleineren Sputteryield aufweist. Bei weiterer Erhöhung steigt der Partialdruck linear mit dem Durchfluss. Beginnt man nun den Durchfluss wieder zu senken, so muss dieser aufgrund des geringeren Sputteryields von  $AlN$  weiter abgesenkt werden, um erneut in den *metallic mode* zu gelangen.

### 2.3.1. Modellbildung

Der Ausgangspunkt für die Bildung eines geeigneten Modells wird in den Abbildungen 2.9 (a) und (b) gezeigt, welche die Teilchen- bzw. Gasflüsse darstellen. Dabei strömt eine Mischung aus inertem und reaktivem Gas in die Kammer ein. Das System befindet sich in einem stationären Zustand. Ein Anteil  $(1 - \Theta_t)$  der Targetoberfläche  $A_t$  hat mit dem reaktiven Gas bereits eine Verbindung gebildet. Analog dazu besteht ein Teil  $\Theta_c$  der Substratfläche  $A_c$  aus dieser Verbindung (*c. . . collecting area*). Die beiden Anteile  $\Theta_t$  und  $\Theta_c$  werden nicht gleich groß sein. Während des Sputterns entsteht ein Fluss gesputterter Targetatome  $F_m$ . Zur Vereinfachung wird angenommen, dass dieser nur aus dem Bereich  $(1 - \Theta_t)$  der Targetoberfläche stammt. Eine weitere Vereinfachung ist die Annahme, dass das gesamte von  $\Theta_t$  gesputterte Material aus der entsprechenden Verbindung besteht und vom Anteil  $(1 - \Theta_t)$  von  $A_t$  nur metallische Teilchen enthält. Außerdem wird angenommen, dass der Argonionen-Strom  $J$  gleichmäßig auf die Targetoberfläche verteilt ist.

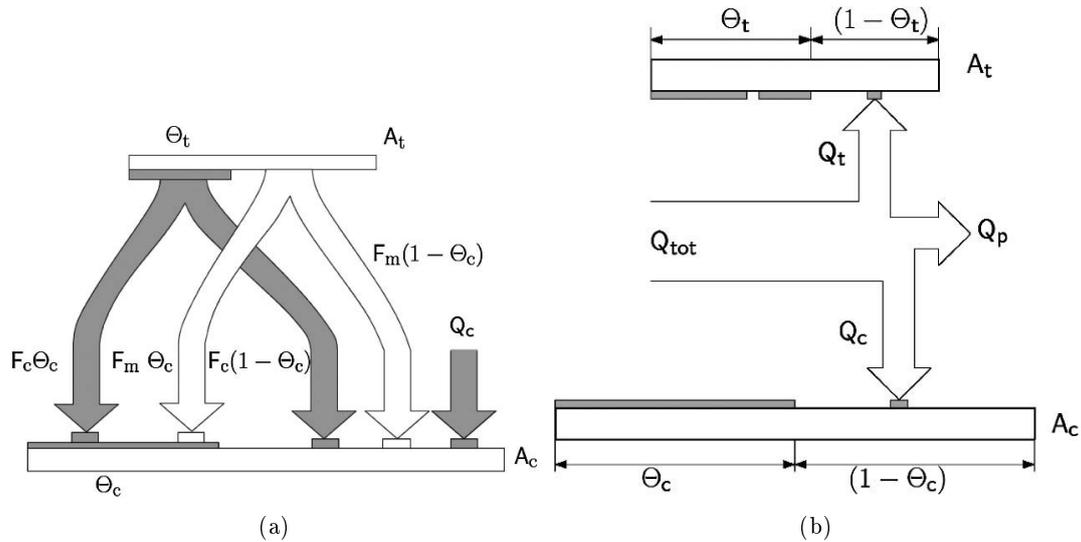


Abbildung 2.9: Teilchenfluss zum Substratbereich  $A_c$  (a) und Fluss des reaktiven Gases im System (b) [8]

Abbildung 2.9 (b) stellt den Fluss des reaktiven Gases  $Q_{tot}$  dar. Dieser teilt sich auf in:

- $Q_t$ ... Verbrauch am Target
- $Q_c$ ... Verbrauch am Substrat
- $Q_p$ ... wird von der Vakuumpumpe abgepumpt

Den entscheidenden Parameter stellt also der Partialdruck  $p$  des reaktiven Gases dar. Gleichung 2.4 beschreibt eine einfache, aus der kinetischen Gastheorie bekannte, Verbindung zwischen  $p$  und dem Fluss  $F$  der Moleküle [10].

$$F = \frac{p}{\sqrt{2k_B T \pi m}} \quad (2.4)$$

Wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $m$  die Masse der Gasmoleküle bezeichnet.

Für die folgenden Überlegungen wird angenommen, dass der Partialdruck des Arbeitsgases viel höher ist als jener des reaktiven Gases, wodurch die Sputterwirkung der ionisierten reaktiven Gasteilchen vernachlässigt werden kann. Da dieses System im Gleichgewicht ist, müssen gleich viele Moleküle vom vergifteten Teil  $\Theta_t$  abgetragen werden, wie am metallischen Bereich  $(1 - \Theta_t)$  gebildet werden. Dieser Zusammenhang wird in Gleichung 2.5 beschrieben:

$$\frac{J}{q} Y_c \Theta_t = \alpha 2 F (1 - \Theta_t) \quad (2.5)$$

Die linke Seite beschreibt den Abtrag der Verbindung, wobei  $Y_c$  dem Sputteryield der Verbindung entspricht (d.h. wenn Ionen auf  $\Theta_t$  treffen). Die rechte Seite beschreibt die Bildung neuer Verbindungen im Bereich  $(1 - \Theta_t)$  (metallischer Bereich).  $2F$  stellt den Fluss des reaktiven Gases dar. Hier wurde angenommen, dass 2 Metallatome mit einem Gasmolekül reagieren, z.B.  $2Al + N_2 \rightarrow 2AlN$ . Im Fall von  $TiO_2$  muss der Faktor 2 durch 1 ersetzt werden. Weiters beschreiben  $q$  die Elektronenladung und  $\alpha$  den sticking coefficient (Wahrscheinlichkeit, dass ein Gasmolekül mit einem Metallatom reagiert). Die gesamte Abtragsrate an Molekülen  $F_c$  ergibt sich damit zu Gleichung 2.6.

$$F_c = \frac{J}{q} Y_c \Theta_t A_t \quad (2.6)$$

Der Anteil  $\Theta_c$  dieser Moleküle wird auf jenen Bereich  $\Theta_c A_c$  des Substrates treffen, welcher bereits aus dieser Verbindung besteht. Dieser Vorgang ändert daher nichts an der chemischen Zusammensetzung dieses Bereiches. Wird allerdings der Bereich  $(1 - \Theta_t) A_t$  (metallischer Bereich) am Substrat beschichtet, so ändert sich hier die chemische Zusammensetzung. Dieser Teil der gesputterten Teilchen ergibt sich daher zu  $F_c(1 - \Theta_c)$ . Zusätzlich können auch bereits abgeschiedene Metallatome mit dem reaktiven Gas reagieren. Die Konversionsrate für die Bildung dieser Verbindungen beträgt  $2Q_c$  (siehe Gleichung 2.7). Hier wurde wiederum angenommen, dass 2 Metallatome mit einem Molekül des reaktiven Gases reagieren.

$$Q_c = \alpha F(1 - \Theta_c) A_c \quad (2.7)$$

Die gesamte Bildungsrate der Verbindungen ist daher die Summe aus  $F_c(1 - \Theta_c)$  und  $2Q_c$ .

Außerdem treffen gesputterte Metallatome auf das Substrat. Die gesamte Erosionsrate  $F_m$  von metallischen Atomen am Target kann mit Gleichung 2.8 berechnet werden.

$$F_m = \frac{J}{q} Y_m (1 - \Theta_t) A_t \quad (2.8)$$

Weiters treffen auch metallische Teilchen auf Bereiche von  $\Theta_c$  und wandeln diese damit in Teile des metallischen Bereichs  $(1 - \Theta_c)$  um. Daraus ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung für die Substratoberfläche (Gleichung 2.9).

$$F_c(1 - \Theta_c) + 2Q_c = F_m \Theta_c \quad (2.9)$$

Die Gesamtzahl an gesputterten metallischen Atomen vom Target  $R_m$  ist daher

$$R_m = \frac{J}{q} [Y_m(1 - \Theta_t) + Y_c \Theta_t] A_t \quad (2.10)$$

Ein Teil  $\Theta_c$  dieser Metallatome hat mit dem reaktiven Gas reagiert. Der verbleibende Teil  $(1 - \Theta_c)$  besteht noch immer aus nicht metallischen Atomen. Nimmt man an, dass  $R_m$  über die Fläche  $A_c$  gleichverteilt ist, und berücksichtigt die spezifischen Dichten des elementaren Metalls und der entstehenden Verbindung, so ergibt sich die Beschichtungsrate

zu Gleichung 2.11

$$D = R_m [c_1(1 - \Theta_c) + c_2\Theta_c] \quad (2.11)$$

wobei  $c_1$  und  $c_2$  materialspezifische Konstanten darstellen.

Typische Ergebnisse für berechnete Werte von  $D$  und  $R_m$  als Funktion vom Partialdruck  $p$  können aus Abbildung 2.10 entnommen werden.

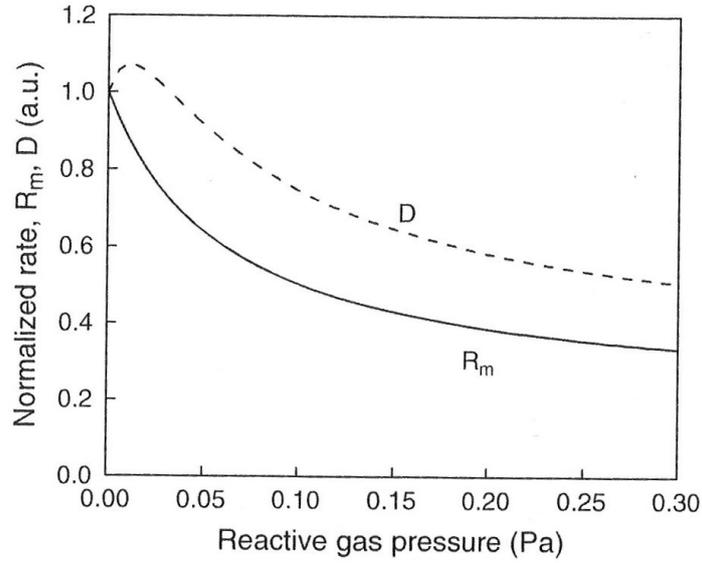


Abbildung 2.10: Sputter Erosionsrate  $R_m$  und Beschichtungsrate  $D$  in Abhängigkeit des Partialdrucks  $p$  [8]

Hier wurden  $D$  und  $R_m$  gegenüber dem Partialdruck des reaktiven Gases gezeichnet, dabei ist keine Hysterese sichtbar. Um diese zu sehen, müssen  $D$  und  $R_m$  gegenüber dem Fluss  $Q_{tot}$  des reaktiven Gases aufgetragen werden. Um dies zu erreichen, muss eine Beziehung zwischen  $Q_{tot}$  und  $p$  gefunden werden. Aus Abbildung 2.9(b) ist Gleichung 2.12 ersichtlich.

$$Q_{tot} = Q_t + Q_c + Q_p \quad (2.12)$$

Für die einzelnen Teile des Flusses ergeben sich die Gleichungen 2.13

$$\begin{aligned} Q_t &= \alpha F(1 - \Theta_t) A_t \\ Q_c &= \alpha F(1 - \Theta_c) A_c \\ Q_p &= S p \end{aligned} \quad (2.13)$$

wobei  $S$  die Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe beschreibt. Hier wurde der selbe

sticking coefficient  $\alpha$  für Target- und Substratoberflächen verwendet. Mit diesen zusätzlichen Bedingungen können nun  $\Theta_c$ ,  $\Theta_t$ ,  $p$ ,  $D$ , und  $R_m$  gegenüber  $Q_{tot}$  aufgetragen werden. Typische Ergebnisse für diese Berechnungen sind in den Abbildungen 2.11 zu sehen.

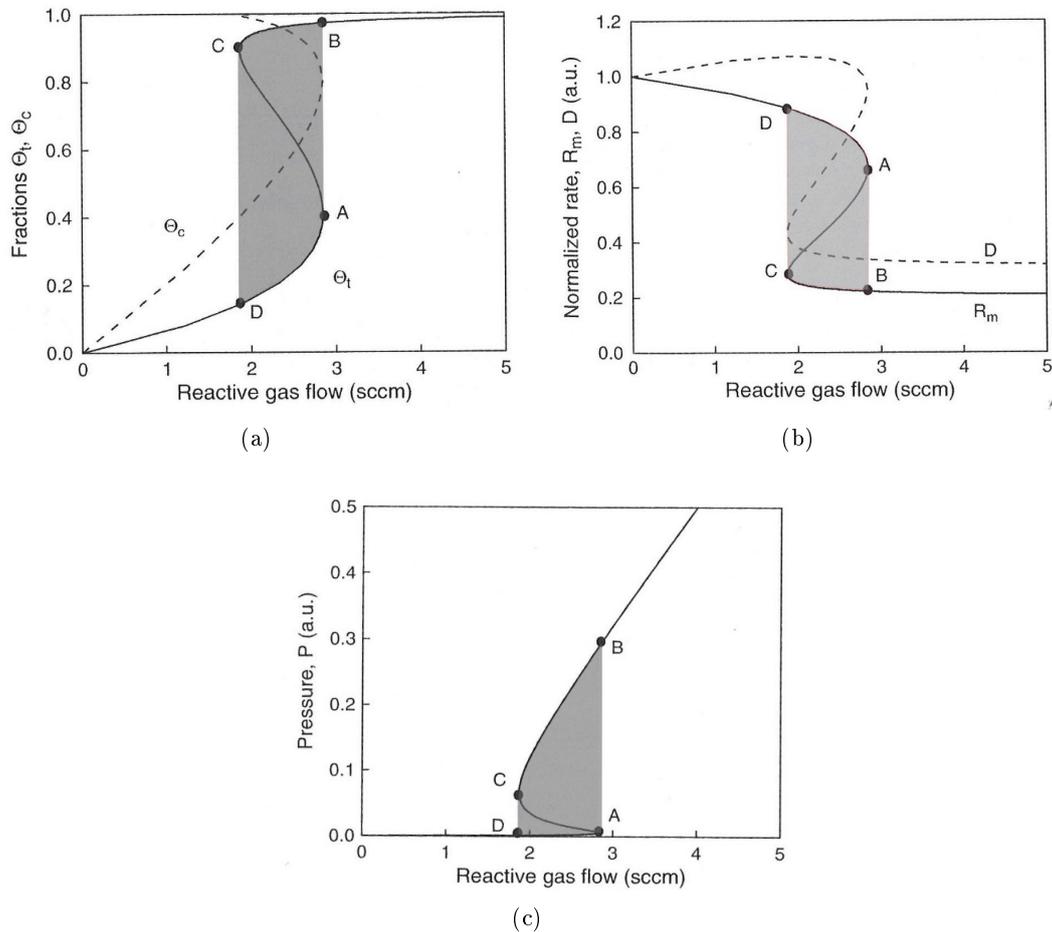


Abbildung 2.11: Berechnete Anteile, welche mit der chemischen Verbindung bedeckt sind, am Target  $\Theta_t$  und am Substrat  $\Theta_c$  (a), berechnete  $R_m$  und Beschichtungsrate  $D$  (b) und berechneter Partialdruck  $p$  (c) in Abhängigkeit des Flusses des reaktiven Gases  $Q_{tot}$  [8]

Analog zu den Abbildungen 2.7 und 2.8 wurden die Punkte A, B, C und D auch in der Abbildung 2.11 eingezeichnet. Beim Erhöhen des Partialdrucks  $Q_{tot}$  erfolgt ein lawinenartiger Übergang von A nach B bzw. beim Senken von C nach D. Ein direkter Übergang von A nach C ist durch reines Variieren von  $Q_{tot}$  nicht möglich. Die Breite des Bereichs zwischen C-D und A-B repräsentiert die Breite der Hysterese. Der optimale Arbeitspunkt liegt knapp links von A, jedoch ist es schwierig hier einen stabilen Prozess aufrecht zu erhalten, da bereits sehr kleine Schwankungen nach oben vom Partialdruck

sehr große Veränderungen bewirken. Um danach wieder zum optimalen Arbeitspunkt zu gelangen, muss die gesamte Hysterese durchlaufen werden.

Da jedem Wert von  $P$  nur ein Wert von  $R_m$  und  $D$  entspricht (siehe Abbildung 2.10), wird in den meisten Fällen  $p$  als Regelparameter herangezogen.

### 2.3.2. Einfluss der Materialeigenschaften und Prozessparameter

Die Breite der Hysterese hängt von Materialeigenschaften und von verschiedenen Prozessparametern ab. Im Folgenden werden einige davon kurz diskutiert:

- **Reaktivität**  
Der sticking coefficient  $\alpha$  beschreibt die Reaktionsfreudigkeit des Metalls mit dem reaktiven Gas. Je geringer  $\alpha$ , desto weniger ausgeprägt (breit) ist die Hysterese [11].
- **Sputter Yield**  
Das Sputteryield des Metalls  $Y_m$  ist typischerweise kleiner als das der Verbindung mit dem reaktiven Gas  $Y_c$ . Die Hysterese hängt stark vom Verhältnis  $\frac{Y_c}{Y_m}$  ab. Umso näher  $Y_c$  und  $Y_m$  beieinander liegen, desto weniger ausgeprägt ist die Hysterese.
- **Pumpgeschwindigkeit**  
Im Gegensatz zu der Reaktivität und dem Sputter Yield kann die Pumpgeschwindigkeit extern gesteuert werden. Je höher die Pumpgeschwindigkeit  $S$ , desto weniger ausgeprägt ist die Hysterese. Für hinreichend große  $S$  kann diese gänzlich verschwinden [12].
- **Targetgröße**  
Je kleiner die Targetgröße  $A_t$ , desto weniger ausgeprägt ist die Hysterese. Für hinreichend kleine  $A_t$  wird vorausgesagt, dass die Hysterese verschwindet [13].
- **Mixed Targets**  
Einige Targetzusammensetzungen können dazu führen, dass keinerlei Hystereseverhalten auftritt [14].
- **Zwei reaktive Gase**  
Die Verwendung von 2 verschiedenen reaktiven Gasen stellt eine weitere Möglichkeit dar, hysterese freies Sputtern zu betreiben [15].
- **Reaktives Co-Sputtern** siehe Kapitel 2.3.4

### 2.3.3. Sekundärelektronenemission

In den hier angeführten theoretischen Betrachtungen wurde stets ein konstanter Argonfluss bei allen Werten für den Fluss des reaktiven Gases angenommen. Dabei handelt es sich natürlich um eine Näherung. Eine detailliertere Betrachtungsweise muss miteinbeziehen, dass die Elektronenemissionseffizienz zwischen einer sauberen metallischen und einer partiell oxidierten/nitrierten Oberfläche variiert [8]. Der ioneninduzierte Sekundärelektronenemissionskoeffizient von Aluminium verändert sich enorm, wenn dieses mit

Sauerstoff reagiert und Aluminiumoxid bildet. Daher fällt die Entladungsspannung um  $\approx 100V$ , sobald das Target vergiftet wird [16]. Dies führt dazu, dass sich das Hystereseverhalten ändert, wie in Abbildung 2.12 gezeigt.

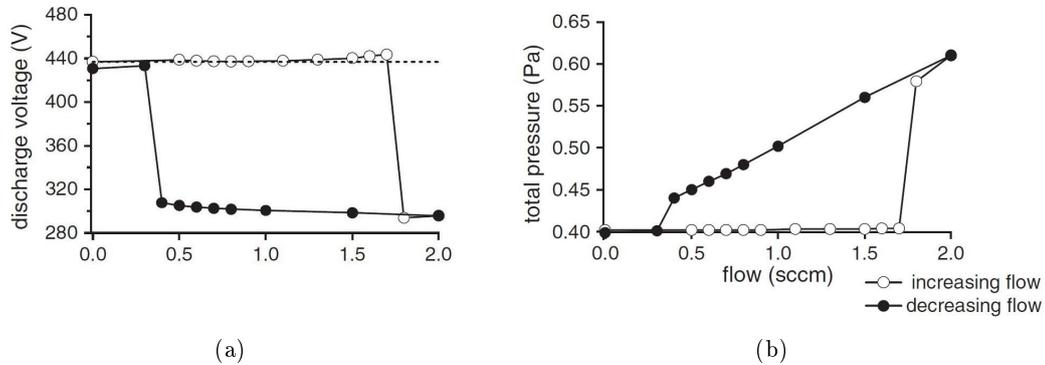


Abbildung 2.12: Spannungsverlauf (a) und Gesamtdruck (b) als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks beim Sputtern von Aluminiumoxid

### 2.3.4. Reaktives Co-Sputtern

Um Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen aus 2 Metallen herzustellen, kann es sinnvoll sein, 2 verschiedene Targets zu verwenden. Soll dieser Prozess unter reaktiven Bedingungen stattfinden, so erhöht sich die Komplexität signifikant. N. Martin und Ch. Rousselot [17] beschreiben ein Modell anhand von Versuchen mit einem Titan-Chrom-Sauerstoffsystem:

Getroffene Annahmen:

- Argonionen sind für die Zerstäubung des Targetmaterials verantwortlich.
- Die Pumpgeschwindigkeit ist für jede Gasart ident.
- An den Targets werden ausschließlich die Verbindungen  $TiO_2$  und  $Cr_2O_3$  gebildet.
- Die Moleküle des reaktiven Gases bewegen sich zufällig in der Kammer und können an metallischen Oberflächen chemisorbieren.

Der Fluss des reaktiven Gases kann von der Vakuumpumpe, den beiden Targets und vom Substrat verbraucht werden. Dieser Fluss ist schematisch in Abbildung 2.13 dargestellt (in Analogie zu Abbildung 2.9).

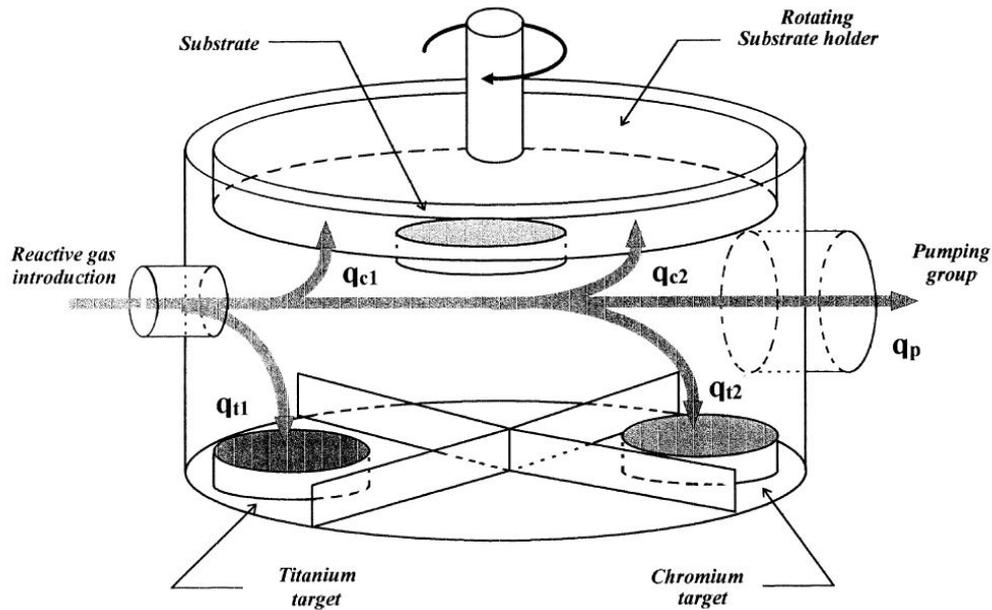


Abbildung 2.13: Schematischer Fluss des reaktiven Gases bei 2 unterschiedlichen metallischen Targets [17]

Der gesamte Fluss des reaktiven Gases (in diesem Beispiel  $O_2$ )  $Q_{O_2}$  ist in der Gleichung 2.14 dargestellt.

$$Q_{O_2} = Q_{t1} + Q_{c1} + Q_{t2} + Q_{c2} + Q_p \quad (2.14)$$

Dabei beschreibt  $Q_{t1}$  den Anteil, welcher vom Titantarget verbraucht wird,  $Q_{t2}$  den Anteil, welcher vom Chromtarget verbraucht wird,  $Q_{c1}$  den Anteil, welcher vom Substrat, das dem Titantarget zugewandt ist, verbraucht wird,  $Q_{c2}$  den Anteil, welcher vom Substrat, das dem Chromtarget zugewandt ist, verbraucht wird und  $Q_p$  den Anteil, welcher abgepumpt wird. Analog zu Gleichung 2.13 gilt auch hier  $Q_p = Sp_{O_2}$ .

In Analogie zu Kapitel 2.3.1 werden die Anteile der Targets, welche mit der entsprechenden Verbindung ( $TiO_2$  und  $Cr_2O_3$ ) bedeckt sind, mit  $\Theta_{t1}$  und  $\Theta_{t2}$  bezeichnet und gleichermaßen die Bereiche des Substrats (inklusive Kammerwände) mit  $\Theta_{c1}$  und  $\Theta_{c2}$ . Wir nehmen an, dass Sauerstoff sowohl an Bereichen, welche schon mit Sauerstoff bedeckt sind ( $\Theta_{t1}, \Theta_{t2}, \Theta_{c1}$  und  $\Theta_{c2}$ ) als auch an metallischen Bereichen ( $(1 - \Theta_{t1}), (1 - \Theta_{t2}), (1 - \Theta_{c1})$  und  $(1 - \Theta_{c2})$ ) verbraucht werden kann. Die Oberflächen der Targets werden mit  $A_{t1}$  und  $A_{t2}$  bezeichnet und die Oberflächen des Substrats (inklusive Kammerwände) mit  $A_{c1}$  und  $A_{c2}$ .  $J_1$  und  $J_2$  beschreiben die Ionenflüsse zu den Targets. Ein schematisches Diagramm ist in Abbildung 2.14 dargestellt.

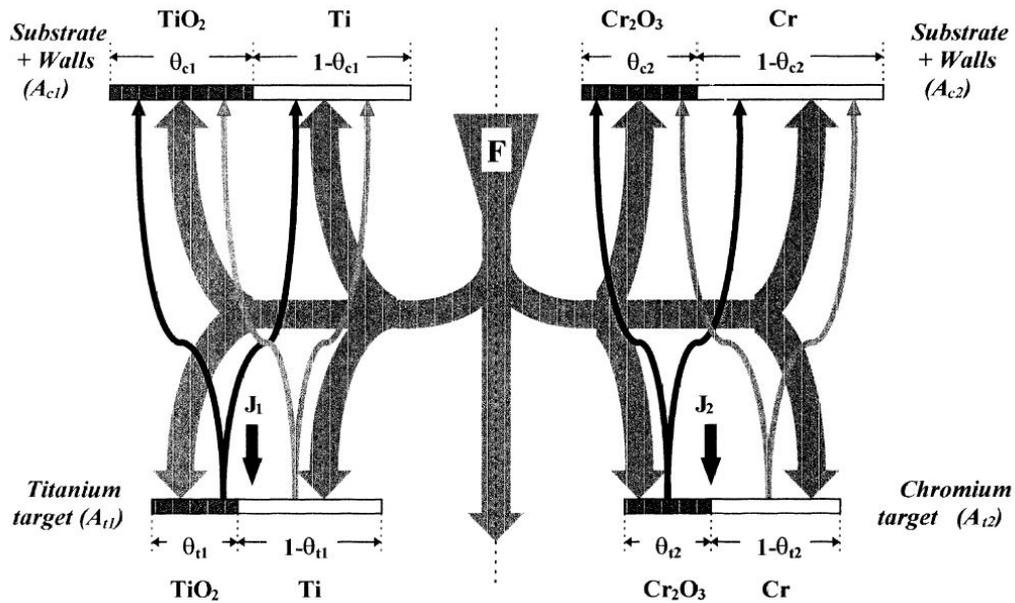


Abbildung 2.14: Schematisches Diagramm der Targets und der Substratfläche mit den entsprechenden Material- und Gasflüssen und dem Ionenbeschuss beim reaktiven Sputterprozess. [17]

Im Gleichgewichtszustand ist die Menge des verbrauchten Sauerstoffs am oxidierten Teil des Titantargets und am metallischen Teil des Titantargets gleich der Menge des durch Sputtern abgetragenen Sauerstoffs. Dies führt zur Gleichung 2.15.

$$\frac{dN_{Ti}^O}{dt} = \frac{k}{n} \alpha_{OTi} F (1 - \Theta_{t1}) + \frac{k}{n} \alpha_{OTiO_2} F \Theta_{t1} - \frac{J_1}{q} S_{TiO_2} \Theta_{t1} = 0 \quad (2.15)$$

Hier wurden folgende Symbole verwendet:

- $N_{Ti}^O$  ... Anzahl der Sauerstoffatome, welche an die Oberfläche des Titantargets gelangen
- $k$  ... Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül (=2)
- $n$  ... Anzahl der Sauerstoffatome in der Verbindung pro Metallatom (hier 2)
- $\alpha_{OTi}$  ... sticking coefficient von Sauerstoff auf der Titanoberfläche
- $\alpha_{OTiO_2}$  ... sticking coefficient von Sauerstoff auf  $TiO_2$
- $S_{TiO_2}$  ... Sputter Yield von  $TiO_2$  Verbindung

Mit  $n = k = 2$  kann  $\Theta_{t1}$  zu Gleichung 2.16 abgeleitet werden.

$$\Theta_{t1} = \frac{\alpha_{OTi}F}{F(\alpha_{OTi} - \alpha_{OTiO_2}) + \frac{J_1}{q}S_{TiO_2}} \quad (2.16)$$

Analog dazu können diese Gleichungen auch für das Chromtarget aufgestellt werden ( $k' = 2$  und  $n' = 1, 5$ ), siehe Gleichungen 2.17 und 2.18.

$$\frac{dN_{Cr}^O}{dt} = \frac{k'}{n'}\alpha_{OCr}F(1 - \Theta_{t2}) + \frac{k'}{n'}\alpha_{OCr_2O_3}F\Theta_{t2} - \frac{J_2}{q}S_{Cr_2O_3}\Theta_{t2} = 0 \quad (2.17)$$

$$\Theta_{t2} = \frac{\frac{4}{3}\alpha_{OCr}F}{\frac{4}{3}F(\alpha_{OCr} - \alpha_{OCr_2O_3}) + \frac{J_2}{q}S_{Cr_2O_3}} \quad (2.18)$$

Die Massenbilanzgleichungen können mit analogen Überlegungen aufgestellt werden. Im stationären Zustand ist die Geschwindigkeit der Vergiftung der metallischen Oberfläche von Kammerwänden und Substrat gleich der Geschwindigkeit der Bedeckung mit der Sauerstoffverbindung. Des Weiteren kann aus Abbildung 2.14 angenommen werden, dass das Titan-Chromsystem in 2 separate Systeme aufgeteilt werden kann unter Berücksichtigung, dass die Targets unterschiedlich viel Sauerstoff verbrauchen können. Darum kann angenommen werden, dass keine Legierungen aus Titan und Chrom in der Form  $Ti_xCr_yO_z$  auftreten.

Damit gilt für das Titantarget Gleichung 2.19 (wobei  $S_{Ti}$  das Sputter Yield von Titan beschreibt).

$$\begin{aligned} & \frac{k}{n}\alpha_{OTi}F(1 - \Theta_{c1}) + \frac{k}{n}\alpha_{OTiO_2}F\Theta_{c1} \\ & + \frac{J_1}{q}S_{TiO_2}\Theta_{t1}\frac{A_{t1}}{A_{c1}}(1 - \Theta_{c1}) = \frac{J_1}{q}S_{Ti}(1 - \Theta_{t1})\frac{A_{t1}}{A_{c1}}\Theta_{c1} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Mit  $n = k = 2$  führt dies zu Gleichung 2.20.

$$\Theta_{c1} = \frac{\alpha_{OTi}F + \frac{J_1}{q}S_{TiO_2}\Theta_{t1}\frac{A_{t1}}{A_{c1}}}{\alpha_{OTi}F + \frac{J_1}{q}S_{TiO_2}\Theta_{t1}\frac{A_{t1}}{A_{c1}} - \alpha_{OTiO_2}F + \frac{J_1}{q}S_{Ti}(1 - \Theta_{t1})\frac{A_{t1}}{A_{c1}}} \quad (2.20)$$

Analog ergeben sich für das Chromtarget mit  $k' = 2$  und  $n' = 1, 5$  die Gleichungen 2.21 und 2.22.

$$\begin{aligned} & \frac{k'}{n'}\alpha_{OCr}F(1 - \Theta_{c2}) + \frac{k'}{n'}\alpha_{OCr_2O_3}F\Theta_{c2} \\ & + \frac{J_2}{q}S_{Cr_2O_3}\Theta_{t2}\frac{A_{t2}}{A_{c2}}(1 - \Theta_{c2}) = \frac{J_2}{q}S_{Cr}(1 - \Theta_{t2})\frac{A_{t2}}{A_{c2}}\Theta_{c2} \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\Theta_{c2} = \frac{\frac{4}{3}\alpha_{OCr}F + \frac{J_2}{q}S_{Cr_2O_3}\Theta_{t2}\frac{A_{t2}}{A_{c2}}}{\frac{4}{3}\alpha_{OCr}F + \frac{J_2}{q}S_{Cr_2O_3}\Theta_{t2}\frac{A_{t2}}{A_{c2}} - \frac{4}{3}\alpha_{OCr_2O_3}F + \frac{J_2}{q}S_{Cr}(1 - \Theta_{t2})\frac{A_{t2}}{A_{c2}}} \quad (2.22)$$

Schlussendlich kann die Menge des reaktiven Gases, welches durch die Targets ( $A_{t1}$  und  $A_{t2}$ ) verbraucht wurde und vom Substrathalter (inklusive Kammerwände) ( $A_{c1}$  und  $A_{c2}$ ) mit  $\Theta_{ti}$  und  $\Theta_{ci}$  verknüpft werden. Daraus ergeben sich die folgenden Beziehungen: für Titan Gleichung 2.23 und für Chrom Gleichung 2.24

$$Q_{t1} = k_1 [\alpha_{OTi}F(1 - \Theta_{t1}) + \alpha_{OTiO_2}F\Theta_{t1}] A_{t1} \quad (2.23)$$

$$Q_{t2} = k_1 [\alpha_{OCr}F(1 - \Theta_{t2}) + \alpha_{OCr_2O_3}F\Theta_{t2}] A_{t2} \quad (2.24)$$

wobei der Konversionsfaktor  $k_1 = 3,7 * 10^{-21} Pa m^3(O_2 molecules)^{-1}$  verwendet wurde. In Analogie dazu ergeben sich für das Substrat und die Kammerwände die Gleichung 2.25 für Titan und Gleichung 2.26 für Chrom.

$$Q_{c1} = k_1 [\alpha_{OTi}F(1 - \Theta_{c1}) + \alpha_{OTiO_2}F\Theta_{c1}] A_{c1} \quad (2.25)$$

$$Q_{c2} = k_1 [\alpha_{OCr}F(1 - \Theta_{c2}) + \alpha_{OCr_2O_3}F\Theta_{c2}] A_{c2} \quad (2.26)$$

Mit diesen Gleichungen kann nun der Partialdruck  $p_{O_2}$  abhängig vom Fluss  $Q_{O_2}$  berechnet und aufgetragen werden. Dazu müssen Werte für  $S$ ,  $J_i$ ,  $A_{ti}$ ,  $A_{ci}$   $\alpha_{O_i}$  und  $S_i$  eingesetzt werden. Das Ergebnis einer solchen Berechnung ist in Abbildung 2.15 dargestellt.

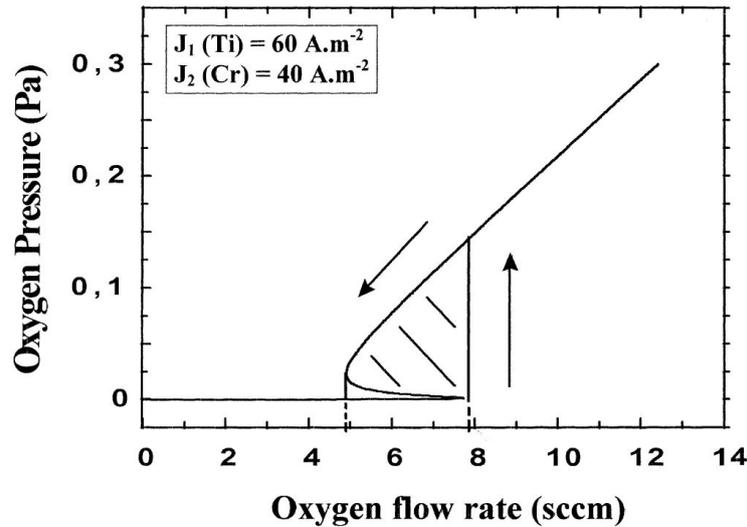


Abbildung 2.15: Berechnete Partialdrücke  $p_{O_2}$  in Abhängigkeit des Flusses des reaktiven Gases  $Q_{O_2}$  [17]

Um eine Beziehung zwischen den Sputterraten  $R_{Ti}$  und  $R_{Cr}$  der einzelnen Targets und dem Partialdruck  $p_{O_2}$  des reaktiven Gases zu erhalten, muss berücksichtigt werden, dass Teilchen sowohl vom vergifteten Teil des Targets  $\Theta_{Ti}$  bzw.  $\Theta_{Cr}$  als auch vom metallischen Teil des Targets  $(1 - \Theta_{Ti})$  bzw.  $(1 - \Theta_{Cr})$  stammen können. Damit ergeben sich für die

beiden Sputterraten die Beziehungen 2.27 und 2.28.

$$R_{Ti} = \frac{J_1}{q} [S_{TiO_2} \Theta_{t1} + S_{Ti}(1 - \Theta_{t1})] \quad (2.27)$$

$$R_{Cr} = \frac{J_2}{q} [S_{Cr_2O_3} \Theta_{t2} + S_{Cr}(1 - \Theta_{t2})] \quad (2.28)$$

Damit können wiederum die Raten  $R_i$  als Funktion des Gasflusses  $Q_{O_2}$  berechnet werden. Ergebnisse für unterschiedliche Ionenströme  $J$  sind in Abbildung 2.16 dargestellt.

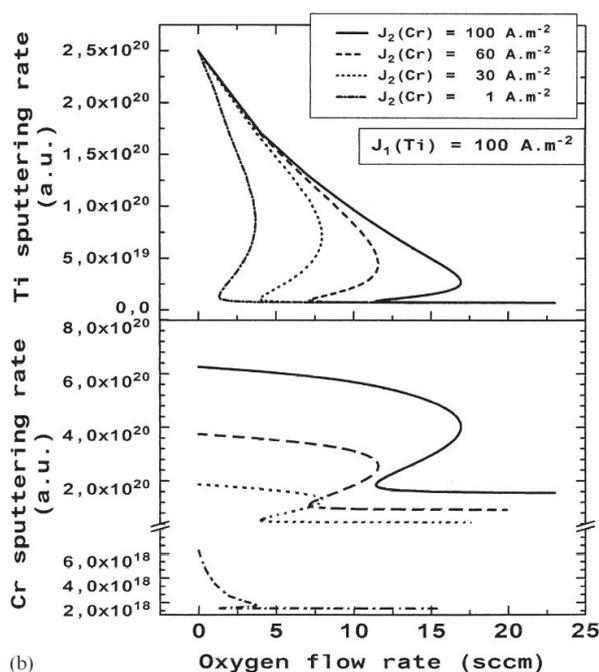


Abbildung 2.16: Berechnete Sputterraten für unterschiedliche Ionenströme  $J$  der beiden Targets in Abhängigkeit des Flusses des reaktiven Gases  $Q_{O_2}$  [17]

Im Zuge dieser Arbeit wurde zuerst eine bestehende drehbare Anlage [18] mit 3 Schalen verwendet (siehe Kapitel 5 Abbildung 5.3). Um co-gesputterte Schichten herstellen zu können wurde ein Aufbau mit nur einer Schale verwendet. Damit war es möglich mit 2 Quellen gleichzeitig dasselbe Substrat zu beschichten (siehe Abbildung 5.5). Aufgrund des dafür nötigen Umbaus des Rezipienten wurden alle Beschichtungen ab Probe Nr. 32 (siehe Tabelle A.1) mit dieser Konfiguration hergestellt.

Als Arbeitsgas kam Argon zum Einsatz und als reaktives Gas ausschließlich Sauerstoff.

### 3. Hollow Micro Glass Spheres (HMGS)

Die Speicherung von Wasserstoff in hohlen, dünnwandigen Mikroglasskugeln - Hollow Micro Glass Spheres (HMGS) beruht auf der exponentiellen Abhängigkeit der Permeabilität von Wasserstoff durch Glas. Die HMGS müssen dafür in einem Autoklaven aufgeheizt und mit Wasserstoff bedrückt werden. Dadurch diffundiert der Wasserstoff in die HMGS. Danach werden die Kugeln unter Druck abgekühlt. Nach dem Abkühlen ist der Wasserstoff in den Kugeln gefangen und der Wasserstoffüberdruck kann abgelassen werden [19]. Dies kann im industriellen Maßstab bei hohen Temperaturen [20] und Drücken erfolgen. Wegen der hohen Zugfestigkeit von Glas können die HMGS Drücken bis über  $100\text{MPa}$  standhalten [21]. Nach dem Befüllen können die Kugeln sehr einfach gelagert werden, denn jede einzelne Kugel kann als eigener kleiner Druckbehälter aufgefasst werden. Dadurch sind keine weiteren Sicherheitsmaßnahmen nötig. Die befüllten HMGS können so mehrere Wochen gelagert werden, ohne dabei einen signifikanten Teil des Wasserstoffs abzugeben [22–24]. Um den Wasserstoff freizusetzen, müssen die Kugeln auf  $200^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$  erwärmt werden. Die genaue Temperatur hängt vom Material und den geometrischen Abmessungen ab, wie Wandstärke und Durchmesser [1]. HMGS werden bereits im industriellen Maßstab hergestellt und finden unter anderem folgende Anwendungen [21]:

- Farben und Lacke
- Spritzguss und extrudierte Polymere
- Bauchemie
- Wärmedämmung

Je nach Herstellungsverfahren (siehe 3.3) können die Größenverteilung, die Wandstärken und mechanische Eigenschaften gesteuert werden. Außerdem können mit den unterschiedlichen Verfahren verschiedene Materialien verarbeitet werden [19].

#### 3.1. Geometrische Eigenschaften der HMGS

Um eine ideale Wasserstoffspeicherung in den HMGS zu gewährleisten, müssen einige geometrische Eigenschaften optimiert werden [19]:

1. Form (die Arbeit beschränkt sich auf sphärische Formen)
2. Innendurchmesser  $2r_i$  und Außendurchmesser  $2r_o$  (siehe Abbildung 3.1) bzw. die Wandstärke ( $r_o - r_i$ )
3. Volumenanteil bzw. Packungsdichte

Diese Eigenschaften werden in den folgenden Kapiteln (3.1.1 und 3.1.2) näher erläutert.

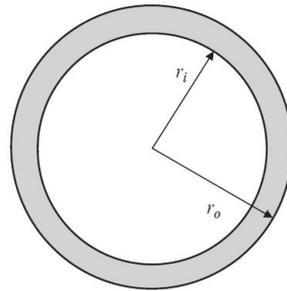


Abbildung 3.1: Abmessungen einer hohlen Mikroglasskugel [19]

### 3.1.1. Größe

Kommerziell verfügbare HMGS weisen Durchmesser von 5 bis  $50\mu m$  und Wandstärken von 0,5 bis  $20\mu m$  auf [24]. Durch ein Erhöhen der Wandstärke erhöht sich der Berstdruck der Kugeln. Dies führt dazu, dass mehr Wasserstoff (höherer Druck) gespeichert werden kann. Allerdings reduziert dies auch das zur Speicherung zur Verfügung stehende Volumen und damit die volumetrische Speicherdichte. Des Weiteren werden die Zeiten für das Befüllen der Kugeln und das Freisetzen des Wasserstoffs verlängert. Daher existiert ein Optimum für Innendurchmesser  $2r_i$  und Außendurchmesser  $2r_o$  bei Vorgabe von Druck und Temperatur [19].

### 3.1.2. Packungsdichte

Die maximale Packungsdichte für monodisperse Kugeln liegt bei 74%, siehe dazu Abbildung 3.2 (kubisch raumzentrierte und kubisch flächenzentrierte Struktur). Dieser Wert wird aufgrund der hohen zugrundeliegenden Ordnung in der Praxis nicht erreicht. Das Maximum liegt hier bei 63,9% [25].

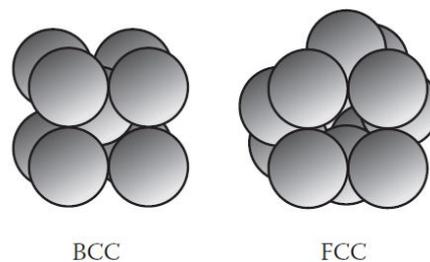


Abbildung 3.2: Packungsdichte einer BCC und FCC Struktur [19]

## 3.2. Materialauswahl

Für die Auswahl des Mantelmaterials sind Zugfestigkeit und Permeabilität bezüglich des Wasserstoffs entscheidend (Kapitel 3.2.1 und 3.2.2).

### 3.2.1. Mechanische und thermische Eigenschaften von Glas

Die mechanischen und thermischen Eigenschaften von Glas hängen von der Zusammensetzung, Probengeschichte und Temperatur ab [19]. Glas ist spröde und viel widerstandsfähiger unter Kompression als unter Zugbeanspruchung [26, 27]. Die Zugfestigkeit von Glas wird signifikant von der Oberflächenbeschaffenheit beeinflusst [26–28]. Beim Erhöhen der Temperatur nimmt die Festigkeit von Glas ab [28]. Da sich Oberflächendefekte nicht gänzlich vermeiden lassen, sind die theoretischen Werte für die Festigkeit von Glas bis zu 60% höher als die experimentell festgestellten [28] (siehe Tabelle 3.1).

Festigkeiten	Quarzglas	Kalknatron- glas	Borsilikat- glas	3M <sup>TM</sup> Borsilikatglas
$\sigma_{theoretisch}$ [GPa]	24	16	14	-
$\sigma_{experimentell}$ [GPa]	9,6	6,4	5,6	3,31

Tabelle 3.1: Zugfestigkeiten von verschiedenen Gläsern. Die zweite Zeile zeigt die tatsächliche Zugfestigkeit für Borsilikatglas von 3M<sup>TM</sup> bzw. reduzierte theoretische Werte [1]

### 3.2.2. Wasserstoff Permeabilität

Die Freisetzung des Wasserstoffs durch Glas wird von 2 Prozessen beschrieben: Diffusion und chemische Reaktionen von Wasserstoff mit Glas. Die Reaktion läuft viel schneller ab als die Diffusion. Damit stellt die Diffusion den begrenzenden Faktor dar [1].

## 3.3. Herstellungsverfahren der HMGS

Da HMGS bereits industriell hergestellt werden (siehe Kapitel 3), soll hier nur kurz ein Überblick über deren Herstellung gegeben werden. Die wichtigsten Herstellungsverfahren sind der Spray Pyrolysis Prozess und die Liquid-Droplet Methode, welche im Folgenden erläutert werden.

### 3.3.1. Spray Pyrolysis Process

Die am häufigsten verwendeten Herstellungsverfahren können in 2 Stufen eingeteilt werden [29]:

1. Erzeugung von feinen oder groben uneinheitlichen Glaspartikeln bzw. Kugeln
2. Aufblasen des Zwischenprodukts zu hohlen Mikrogaskugeln

Beim Spray Pyrolysis Prozess werden die Glasfritten (dieses Zwischenprodukt enthält den sogenannten blowing agent, z.B. Sulfat oder Harnstoff) in eine Brenngasflamme (1000°C bis 1200°C) gesprüht. Durch die Einwirkung der Hitze und der reduzierten

Viskosität sowie der hohen Oberflächenspannung werden hier Kugeln geformt. Bei einer bestimmten Temperatur beginnt der *blowing agent* sich zu zersetzen und setzt dabei Gase frei, welche dazu führen, dass sich ein Hohlraum ausbildet. Die so entstandene hohle Kugel wird von außen rasch abgekühlt, um die runde Form zu erhalten. Die Größe und Zusammensetzung der Zwischenprodukte (z.B. Glasfritten) sind entscheidend für die Eigenschaften des Produkts. [19]. In Abbildung 3.3 ist der Spray Pyrolysis Prozess schematisch dargestellt.

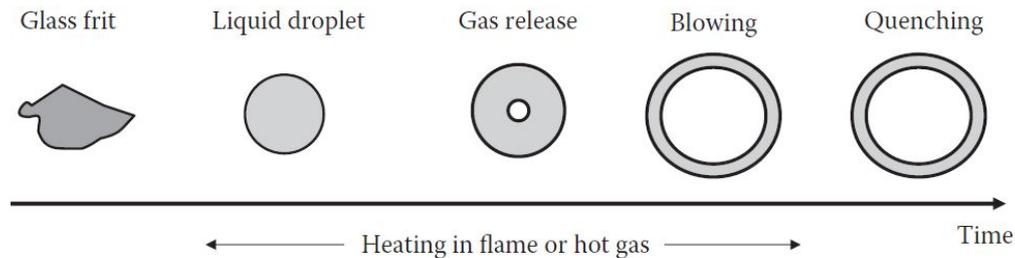


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Spray Pyrolysis Prozesses zur Herstellung von HMGS [19]

Die einfachste Art der Zwischenprodukte sind Glasfritten, denn dafür muss das Glas lediglich in kleine Teile zerbrochen werden bzw. heißes Glas sehr schnell abgekühlt werden, damit dieses durch die hohen inneren Spannungen zerspringt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass die Größenverteilung sehr weit gestreut ist und auch die Wandstärken uneinheitlich sind. Dem kann durch Sieben entgegengewirkt werden [19]. Weiters zu erwähnen ist der *dried-gel* Prozess, auf welchen hier nicht weiter eingegangen wird.

### 3.3.2. Liquid-Droplet Method

Bei der Liquid-Droplet Methode wird ein vertikaler Brennofen eingesetzt, in welchem die Komponenten verschiedene Temperaturzonen durchlaufen. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung eines solchen Brennofens. Zu Beginn werden die Bestandteile (welche später das Glas bilden) in einer wässrigen Lösung aufgelöst. Daraus werden entweder durch einen Rayleigh-Taylor Tröpfchengenerator<sup>1</sup> oder durch ein vibrierendes Ventil gleichgroße Tröpfchen erzeugt. Diese Tröpfchen durchlaufen nun die verschiedenen Zonen des Brennofens. In Zone 1 wird aufgrund der moderaten Temperaturen das Wasser von der Oberfläche der Tröpfchen entfernt. Dieser Vorgang resultiert in einer elastischen Gelhaut, welche das Innere des Tröpfchens umschließt. In Zone 2 verdampft das Wasser im Inneren und diffundiert durch die Hülle. Dadurch entstehen trockene Gelpartikel. Aufgrund der höheren Temperaturen in den unteren Zonen verschmilzt das Gel zu Glas und es werden dichtere Mikrogaskugeln geformt. In Zone 4 werden Restgase freigesetzt und

<sup>1</sup>beruht auf der hydrodynamischen Instabilität nach Rayleigh und Taylor, diese beschreibt das exponentielle Wachstum einer Störung an der Grenzfläche zweier unterschiedlich schwerer Flüssigkeiten

diffundieren durch den Mantel der Kugeln. Danach werden die Kugeln rasch abgekühlt und gesammelt. Die so hergestellten Kugeln sind beinahe monodispers und weisen eine sehr exakte Kugelform auf. Dieser Prozess erlaubt die Steuerung der Kugeldurchmesser sowie der Wandstärke durch die Kontrolle der Zusammensetzung des Ausgangsstoffs, des Tröpfchenbildungsprozesses, des Temperaturprofils im vertikalen Brennofen und der Geschwindigkeit, mit welcher die wässrige Lösung eingesprüht wird [19].

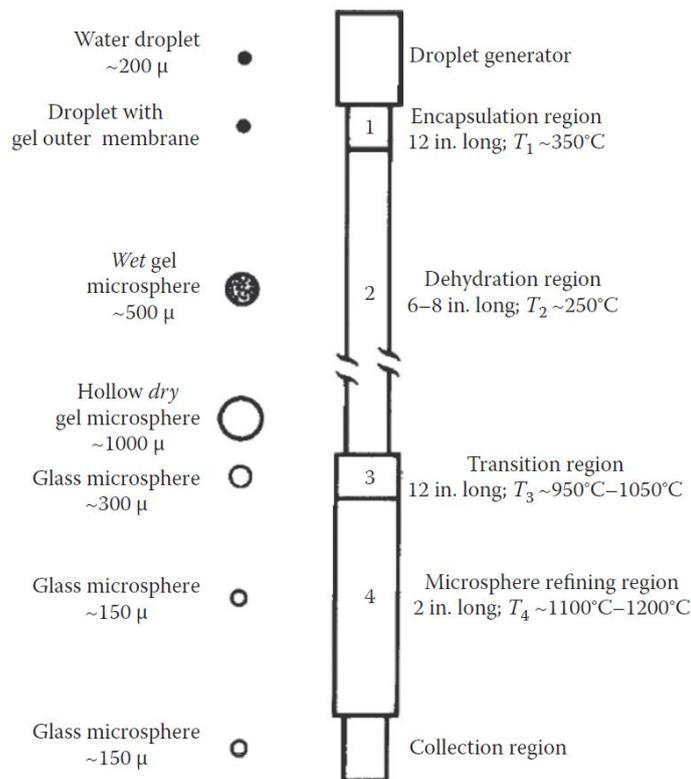


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines vertikalen Brennofens zur Erzeugung von HMGS [19]

### 3.4. Hollow Micro Glass Spheres S38 von 3M

In dieser Arbeit wurden für alle Versuche die Hohlen Mikrogelkugeln von  $3M^{TM}$  mit der Produktbezeichnung S38 verwendet. Im Folgenden sind einige wichtige Eigenschaften dieser aufgelistet [21]:

- Durchschnittliche Teilchendichte (Nennndichte)  $0,38 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$
- Schüttdichte  $0,19 - 0,28 \text{ g/cm}^3$  (Toleranzbereich errechnet)
- Isostatische Druckfestigkeit: Bei einem Testdruck von  $28 \text{ MPa}$  liegt der Anteil an unzerstörten Glaskugeln typischerweise bei 90% (mindestens bei 80%).

- Aufschwimmrate 94% (mindestens 90%)
- Teilchengröße (Durchmesser, Verteilung nach Volumen) 10% der Kugeln weisen einen Durchmesser von  $15\mu m$  auf, 50% einen Durchmesser von  $40\mu m$  und 90% haben einen Durchmesser von  $75\mu m$ .
- größter Durchmesser  $85\mu m$
- thermische Leitfähigkeit:  $0,05 - 0,26 W/(m \cdot K)$  nach theoretischer Berechnung bei  $0^\circ C$ , die Leitfähigkeit steigt mit Temperatur und Produktdichte. Im Falle der S38 HMGS liegt die berechnete thermische Leitfähigkeit bei einer Temperatur von  $21^\circ C$  bei  $0,127 W/(m \cdot K)$
- Erweichungstemperatur: Nach 2 Stunden bei  $600^\circ C$  Lagerung: Leichte Verdichtung und Anstieg der Dichte um ca. 10% laut Herstellerangaben [21]. Allerdings wurde durch Experimente im Zuge dieser Arbeit festgestellt, dass die Kugeln bereits bei  $400^\circ C$  beginnen sich zu verformen.
- Packungsdichte: 55% – 68%
- pH-Wert: Da die HMGS ein trockenes Pulver darstellen, ist ihr pH-Wert nicht definiert. Mischt man deionisiertes Wasser mit 5 Volumsprozent HMGS, so stellt sich ein pH-Wert von typischerweise 9,1 bis 9,9 ein.

### 3.5. Anti-Caking Agent

Die HMGS von 3M<sup>TM</sup> sind von Kieselsäurepartikeln umgeben. Dieser sogenannte *anti-caking agent* bewirkt, dass die Kugeln nicht agglomerieren. Abbildung 3.5 zeigt einen solchen Partikel (rot markiert) bei verschiedenen Vergrößerungen im Rasterelektronenmikroskop (SEM).

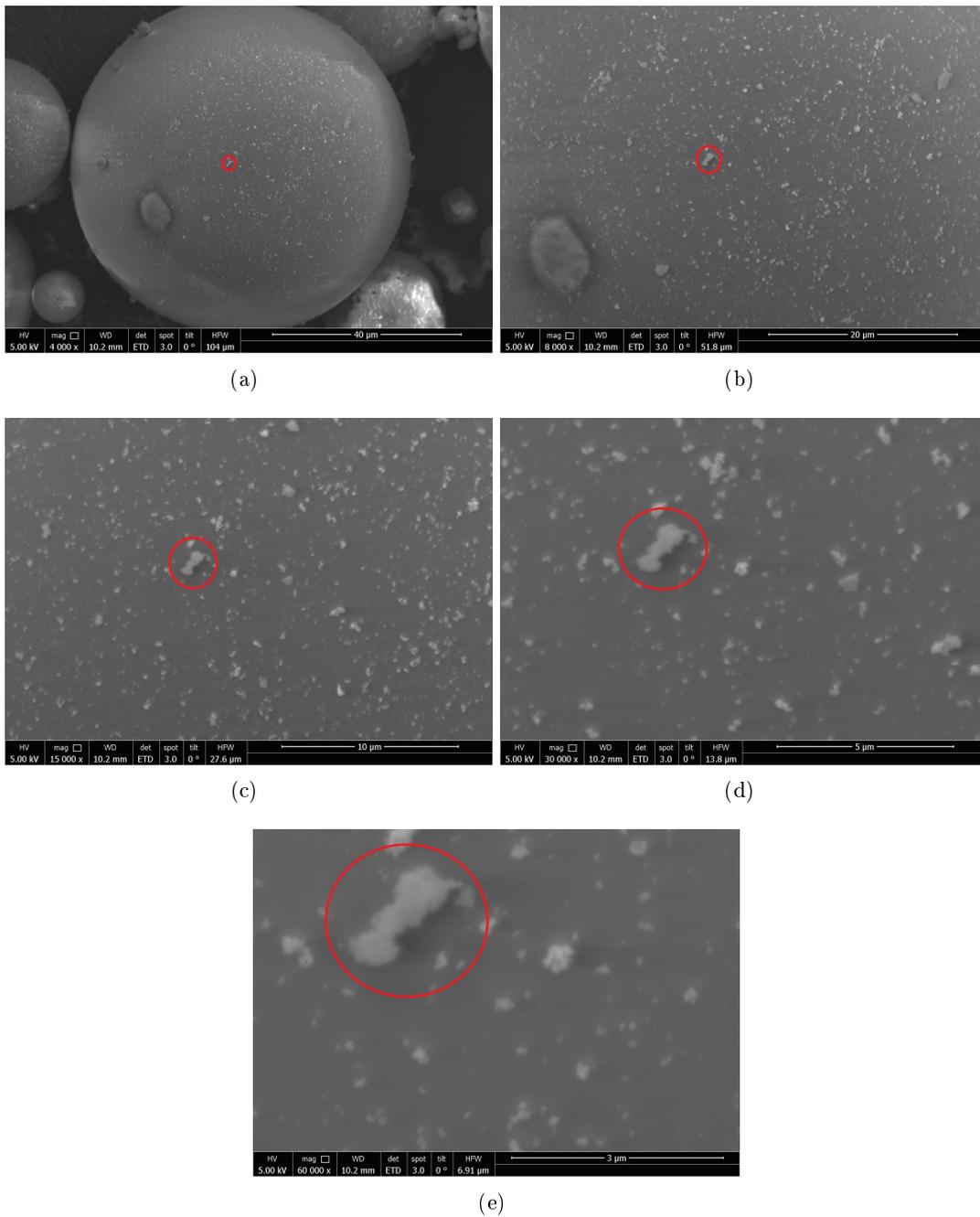


Abbildung 3.5: SEM-Aufnahmen eines Anti-Caking Agent Partikels (rot markiert) bei Vergrößerungen von: (a) 4000x, (b) 8000x, (c) 15000x, (d) 30000x, (e) 60000x

Nun kann vermutet werden, dass sich dieser *anti-caking agent* negativ auf die Schicht-

haftung auswirkt. Darum wurde untersucht, ob sich dieser unter Einwirkung von Wärme mit und ohne Anwesenheit einer leichten Base und unter Einfluss von Lösungsmitteln entfernen lässt. Deshalb wurden Kugeln sowohl in Wasser als auch in einer Mischung aus Wasser und handelsüblichem Spülmittel gekocht. Weiters wurden Kugeln in einem Gemisch aus Wasser und Aceton ultraschallgereinigt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 zu sehen.

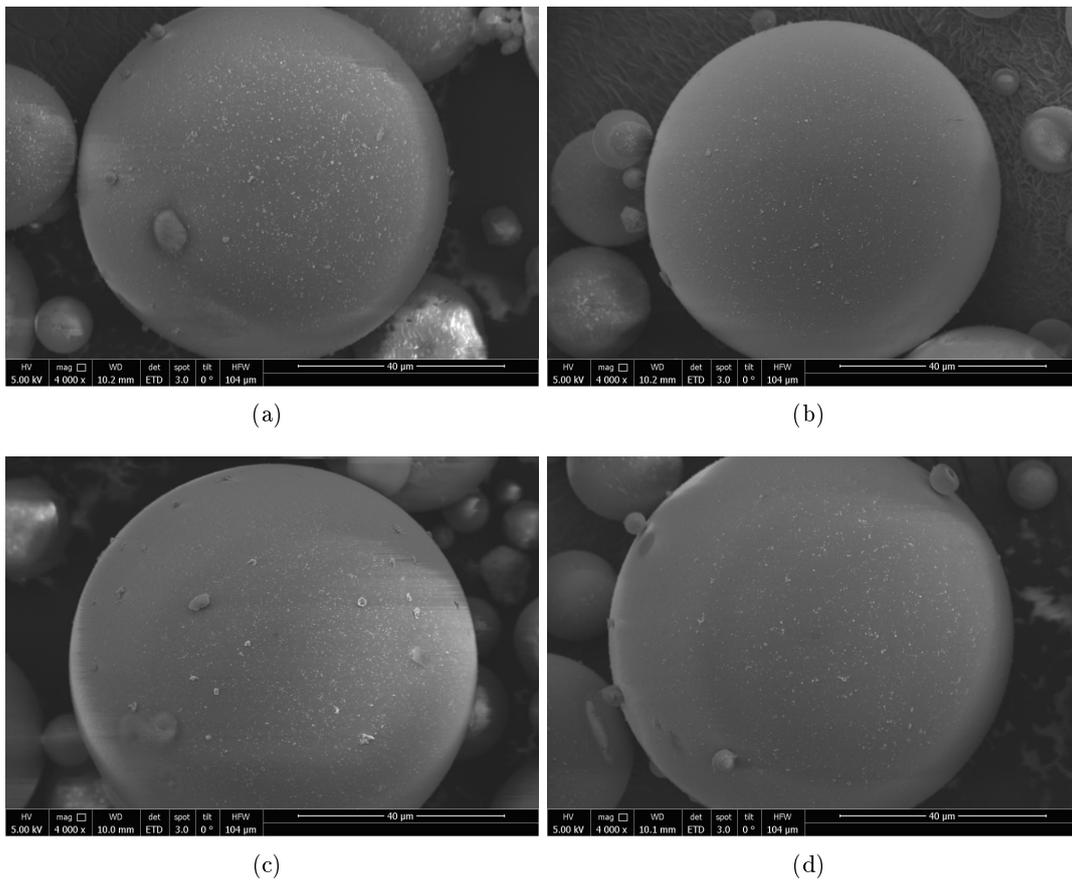


Abbildung 3.6: SEM Aufnahmen, um die Haltbarkeit des *anti-caking agent* zu untersuchen, Referenzprobe (a), in Wasser gekocht (b), in Spülmittel gekocht (c) und in Aceton ultraschallgereinigt (d)

Hier zeigt sich, dass der *anti-caking agent* zwar durch alle 3 Verfahren reduziert wurde, allerdings nicht vollständig entfernt wurde. Darum wurde in den Experimenten darauf verzichtet, den *anti-caking agent* im Vorfeld zu entfernen.

### 3.6. Kugelgröße und -splitter

Da die Kugeln durch die Herstellung eine gewisse Verteilung in ihrer Größe aufweisen (siehe Kapitel 3.4) und auch gebrochene Kugeln (Splitter) enthalten, wurden diese für die Experimente von R. Eder [30] und L. Stöttinger [31] stets gesiebt. Da derartig feine Siebe sehr schnell verstopfen (im Besonderen durch Splitter) und daher der Durchsatz sehr gering ist, wurde in dieser Arbeit (und auch im Hinblick auf die bereits erwähnte Arbeit von A. Eder) auf das Sieben verzichtet. Um allerdings nur Kugeln und keine Bruchstücke zu verwenden, wurden die Kugeln in Wasser gewaschen und nur jener Teil verwendet, welcher aufschwimmt. Dieser Vorgang wurde mehrere Male wiederholt, bis sich nur noch wenige Bruchstücke absetzten. Nach dem Trocknen kommt es zu einer gewissen Verklumpung der HMGS, um diese möglichst schonend aufzulösen, wurden sie mit einer Maschenweite von  $100\mu m$  gesiebt. In Abbildung 3.7 sind Mikroskopaufnahmen von gesiebten, ungesiebten gewaschenen HMGS und von dem herausgewaschenen Anteil (jener Anteil, der in Wasser nicht aufschwimmt) zu sehen.

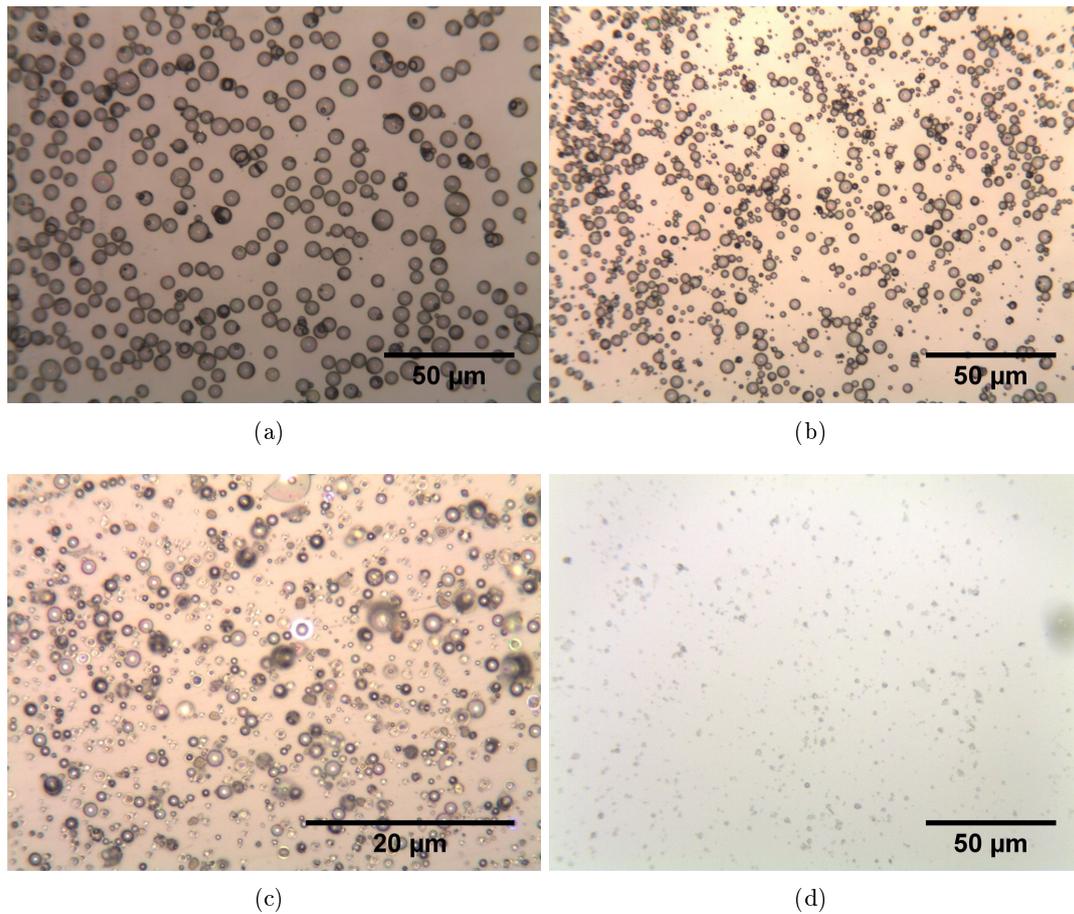


Abbildung 3.7: Durchlichtmikroskopaufnahmen von gesiebten Kugeln (Maschenweite  $50\mu\text{m}$ ) bei einer 50-fachen Vergrößerung (a), von gewaschenen ungesiebten Kugeln bei 50-facher Vergrößerung (b), von dem herausgewaschenen Anteil bei 200-facher Vergrößerung (c) und eine Auflichtmikroskopaufnahme vom herausgewaschenen Anteil bei einer 50-fachen Vergrößerung (d)

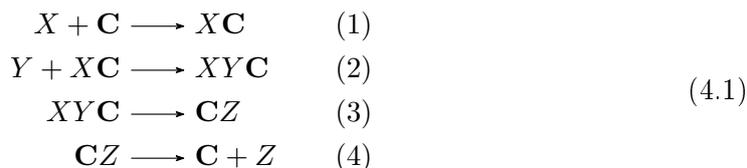
## 4. Katalysator

Als Katalysator wird ein Stoff bezeichnet, welcher die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion senkt. Damit wird die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht (bzw. die Reaktion bei z.B. niedrigen Temperaturen erst ermöglicht). Beschleunigt wird sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion, d.h. ein Katalysator ändert die Kinetik einer Reaktion, nicht aber deren Thermodynamik (physikalisch chemische Definition von Ostwald). Eine katalytische Reaktion beschränkt sich im Allgemeinen nicht auf eine einzige Reaktion, sondern kann über viele Zwischenschritte ablaufen. Eine weitere grundlegende Eigenschaft eines Katalysators ist, dass er durch die chemische Reaktion nicht verbraucht wird. Abhängig davon, in welchen Phasen der Katalysator und die Reaktanten vorliegen, spricht man von homogener oder heterogener Katalyse. Da bei der Hydrolyse von Natriumborhydrid (siehe Gleichung 2.1) zwar der Katalysator und das Natriumborhydrid als Feststoff vorliegen, aber Wasser in flüssiger Form zugesetzt wird, beschränkt sich diese Arbeit auf die heterogene Katalyse.

Sabatier formulierte das Prinzip, dass die an der Oberfläche des Katalysators entstehenden Zwischenprodukte eine intermediäre Stabilität aufweisen sollen. Sind diese zu stabil, so würden sie nicht zerfallen, sind diese zu instabil, so würden sie nicht gebildet. Diese molekulare Sichtweise einer katalytischen Reaktion, dass nicht nur eine Reaktion sondern vielmehr ein Kreislauf von Reaktionsschritten, in denen intermediäre Komplexe gebildet werden, welche später wieder zerfallen, ist die Formulierung der molekularen Basis und ergänzt Ostwalds physikalisch chemische Betrachtungsweise [32].

### 4.1. Mechanismus der Katalyse

Der Katalysator reagiert mit einem oder mehreren Reaktanten und bildet Zwischenprodukte. Gleichung 4.1 stellt ein typisches Reaktionsschema einer solchen Reaktion dar, dabei beschreibt  $\mathbf{C}$  den Katalysator,  $X$  und  $Y$  die Reaktanten und  $Z$  das Produkt aus der Reaktion von  $X$  und  $Y$ .



Der Katalysator wird im Schritt (1) an  $X$  gebunden, aber in Schritt (4) wieder freigesetzt, daher taucht dieser in der Reaktionsgleichung 4.2 nicht auf.



Dadurch reichen meist sehr kleine Mengen an Katalysatormaterial aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant zu erhöhen. Angenommen Schritt (1) aus Gleichung 4.1 stellt den für die Geschwindigkeit der Reaktion entscheidenden Schritt dar, so ist die katalytische Reaktion von zweiter Ordnung mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$ , siehe

Gleichung 4.3,

$$v = k_{cat} [X] [C] \quad (4.3)$$

welche proportional zur Konzentration des Katalysators  $[C]$  ist. Wird  $C$  nun nicht verbraucht, sondern am Ende der Reaktion wieder freigesetzt, so bleibt  $[C]$  konstant und man erhält eine Reaktion von (pseudo) erster Ordnung mit einer Reaktionsgeschwindigkeit 4.4

$$v = k_{obs} [X] \quad \text{mit} \quad k_{obs} = k_{cat} [C] \quad (4.4)$$

Katalysatoren ermöglichen durch den Umweg über einen oder mehrere Zwischenschritte eine Senkung der Aktivierungsenergie, siehe Abbildung 4.1. Diese Grafik zeigt den energetischen Verlauf einer exothermen Reaktion  $X + Y \rightarrow Z$  unter Anwesenheit eines Katalysators und ohne diesen. Der Ausgangspunkt und der Endpunkt sind dabei in beiden Fällen ident.

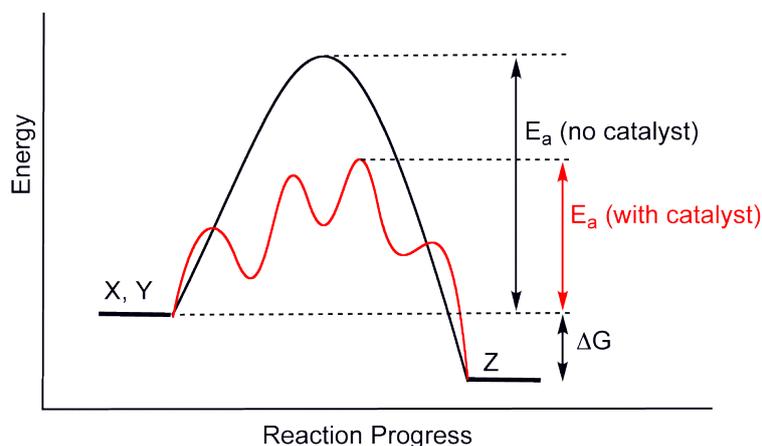


Abbildung 4.1: Energiediagramm einer chemischen Reaktion  $X + Y \rightarrow Z$

## 4.2. Heterogene Katalyse und Katalysatorauswahl

Als Konsequenz des Sabatier Prinzips gibt es ein Maximum im sogenannten Volcano Diagramm genau dort, wo die Rate der Aktivierung der Reaktanten und die Rate der Produktdesorption gleich sind (siehe Abbildung 4.2). Diese Art der Darstellung zeigt den Zusammenhang zwischen Reaktionsrate und eines entsprechenden Reaktivitätsdiskriptors und wird entsprechend seiner typischen Form als Volcano Diagramm bezeichnet [32,33].

Beginnend von links nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Reaktionsenergie zu, bis sie rechts vom „Vulkan“ wieder abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt also ein Maximum beim optimalen Wert des Reaktivitätsdiskriptors (im Diagramm die Adsorptionsstärke). D.h. die Rate der Reaktion hat ein Maximum, wenn die Rate an Ak-

tivierung von Reaktanten zur Erzeugung einer Oberflächenreaktion gleich ist der Rate, mit der diese entfernt werden [32].

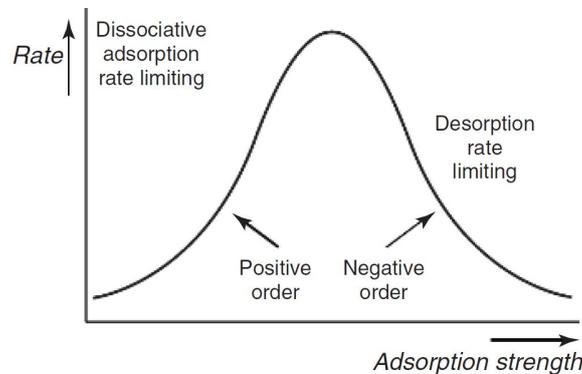


Abbildung 4.2: Reaktivitätsprinzip nach Sabatier [32]

Bei der Auswahl eines Katalysators müssen wirtschaftliche Rahmenbedingungen beachtet werden [32]:

- Kosten für den Katalysator
- Katalytische Wirkung bzw. Leistung
- Verfahrensauswahl

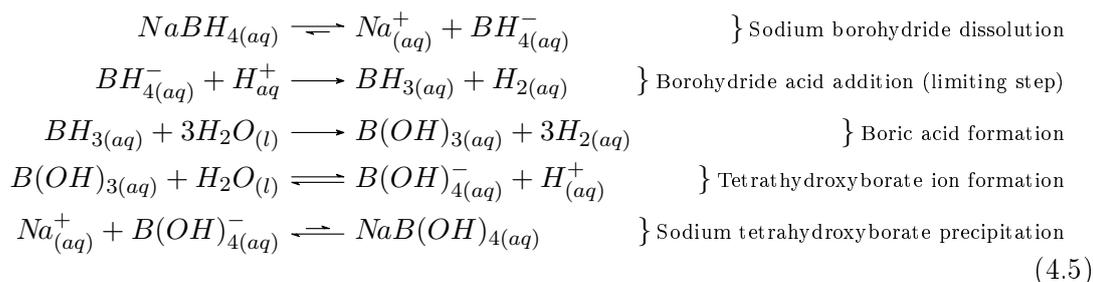
Allerdings muss eine Verbesserung des Katalysators nicht unbedingt zu einem in der Praxis geeigneten Verfahren führen. Generell gibt es drei Parameter, welche die Reaktivität bestimmen [32]:

- Partikelgröße und -form
- Zusammensetzung des Katalysators
- Struktur und Zusammensetzung der Oberflächen während der Reaktion

### 4.3. Untersuchte Katalysatoren

Während der hydrolytischen Reaktion (Gleichung 2.1) wird Natriummetaborat geformt, welches den pH-Wert erhöht. Dadurch kommt die Reaktion zum Erliegen, obwohl diese thermodynamisch sehr begünstigt ist. Dies führt zu einer sehr verlangsamten Kinetik und reduzierten Wasserstoffproduktion von nur etwa 7 bis 8% durch Selbsthydrolyse von  $NaBH_4$  bei Raumtemperatur [34]. Um dieses Problem zu lösen, wurden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen: Säurekatalyse oder der Einsatz eines Metall-Katalysators [34, 35], wobei sich diese Arbeit ausschließlich mit Metall-Katalysatoren bzw. oxidischen Katalysatoren beschäftigt.

Im Folgenden werden grundlegende Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren diskutiert. Da bereits die Kinetik der Selbsthydrolyse in wässriger Lösung, siehe Gleichung (4.5) [36], in zumindest 5 Schritte zerlegt werden muss, um die Kinetik verstehen bzw. studieren zu können, wird im Folgenden nicht erklärt, in welcher Weise die Katalysatoren die Reaktion beeinflussen. Dies würde den Rahmen dieser Arbeit bei Weitem übersteigen.



Es existiert eine Vielzahl an in Frage kommenden Katalysatoren, welche sich nicht nur durch deren Zusammensetzung und dem entsprechenden Trägermaterial, sondern auch wesentlich durch das verwendete Syntheseverfahren unterscheiden. Auch dieses hat einen großen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators [1].

G. Schmid [1] hat die unterschiedlichen Verfahren bzw. Materialien hinsichtlich ihrer Aktivität verglichen. Im Folgenden wird seine Zusammenfassung wiedergegeben. Diese enthält allerdings keine Angabe über gesputterte Materialien zur Hydrolyse von Natriumborhydrid [1].

- $Pt \gg Rh > Ru \sim Pd > Ni \sim Fe$ , alle mit  $TiO_2$  als Trägermaterial [37]
- $LiCoO_2 > LiNiO_2 \gg Ti_2O_3 > CoO \sim LiMn_2O_4 > NiO \sim SiO_2 \sim TiO_2 > Co_3O_4$  [37]
- $Rh > Rh \approx Pd$ , alle mit  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  und Sibunit als Trägermaterial [38]
- $Ru \approx Ru_2Pt > RuPt \approx RuPt_2 > RuPd > RuAg \approx Pt > RuCu > PtAg$ , alle mit  $TiO_2$  als Trägermaterial [39]
- $Rh/TiO_2 > Rh/\gamma - Al_2O_3$  [40]
- $Ru/\text{aktivierter Kohlenstoff} \gg Ru/CeO_2 > Ru/TiO_2 > Ru/\gamma - Al_2O_3$  [41]

Im Zuge dieser Arbeit wurden die im Folgenden beschriebenen Metalle als Katalysator gewählt (Ausnahme: Titan wurde in metallischer wie auch oxidischer Form als Trägermaterial eingesetzt).

#### 4.3.1. Titan, Ti

Titan ist das 22. Element im Periodensystem mit einem Schmelzpunkt von  $T_m = 1668^\circ C$ , einem Siedepunkt von  $T_b = 3287^\circ C$  und einer Dichte von  $\rho = 4,50g/cm^3$  bei  $25^\circ C$ . Titan

ist keineswegs selten, es steht bei den häufigsten in der Erdkruste auftretenden Elementen an 9. Stelle. Allerdings kommt es meist nur in geringer Konzentration vor. Titan in seiner reinen Form ist ein glänzendes weißes Metall mit geringer Dichte, großer Festigkeit, ist leicht verarbeitbar und weist eine exzellente Korrosionsbeständigkeit auf. Solange es frei von Sauerstoff ist, ist es duktil. Es ist beständig gegen verdünnte Essig- und Salzsäure, den meisten organischen Säuren, Chlorgas und Chlurlösungen. Seine hexagonale  $\alpha$ -Form ändert sich nur langsam zur kubischen  $\beta$ -Form bei einer Temperatur von  $880^\circ\text{C}$ . Titan wird meist aufgrund seiner hohen Festigkeit eingesetzt (gleich wie Stahl aber 45% leichter). Der Preis für Titan in metallischer Form (99,9%) lag 2010 bei ca  $\$1100/\text{kg}$  [42]. Titan kann die folgenden Oxidationsstufen aufweisen [42]:

- Titan(II)-oxid,  $\text{TiO}$ , gelb, kubische Struktur, kristallin
- Titan(III)-oxid,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , schwarz, hexagonale Struktur, kristallin
- Titan(III,IV)-oxid,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ , schwarz, monokline Struktur, kristallin
- Titan(IV)-oxid (Anatas),  $\text{TiO}_2$ , braun, tetragonale Struktur, kristallin
- Titan(IV)-oxid (Brookit),  $\text{TiO}_2$ , weiß, orthogonale Struktur, kristallin
- Titan(IV)-oxid (Rutil),  $\text{TiO}_2$ , weiß, tetragonale Struktur, kristallin

Diese Arbeit beschränkt sich auf die Abscheidung von  $\text{TiO}_2$  Schichten, metallischem Titan und einer Übergangsschicht, welche allerdings im Zuge dieser Arbeit nicht näher untersucht wurde. Als Trägermaterial für andere Katalysatorschichten wurde  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Phase als sehr geeignet identifiziert [1]. Allerdings konnten Schichten in der Anatas-Phase mittels Röntgendiffraktometrie lediglich auf planen Substraten nachgewiesen werden [1, 43].

#### 4.3.2. Platin, Pt

Platin ist das 78. Element im Periodensystem mit einem Schmelzpunkt von  $T_m = 1768^\circ\text{C}$ , einem Siedepunkt von  $T_b = 3825^\circ\text{C}$  und einer Dichte von  $\rho = 21,45\text{g}/\text{cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$ . Platin kommt natürlich vor und wird von kleinen Konzentrationen an Iridium, Osmium, Palladium, Ruthenium und Rhodium begleitet. Diese gehören alle zur selben Gruppe von Metallen. Bei der enormen Produktion von Nickel kommt nur ein Teil Platin in zwei Millionen Teilen Erz vor. Platin in seiner Reinform ist ein silbrig-weiß glänzendes und duktiles Metall und besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Struktur. Es oxidiert nicht an Luft (unabhängig von der Temperatur), wird aber durch Halogene, Cyanide, Schwefel und ätzenden Alkalien korrodiert. Platin ist unlöslich in Salz- und Salpetersäure, zersetzt sich aber, wenn diese mit Königswasser (aqua regia) vermischt werden. Im hochreinen Zustand ist Platin ein exzellenter Katalysator und wird seit langem zur Herstellung von Schwefelsäure und beim Cracken von Erdölprodukten eingesetzt. Des Weiteren wird es in Autokatalysatoren verbaut und findet Anwendung in Brennstoffzellen (Wasserstoff und Sauerstoff explodieren in Anwesenheit von Platin). Der Preis für Platin ist stets etwa 10%

höher als jener für Gold [42]. Wie bereits erwähnt, oxidiert Platin nicht an Atmosphäre und im Zuge dieser Arbeit wurde auch nicht mit Platinoxiden gearbeitet, dennoch soll folgende Aufzählung einen Überblick über die wichtigsten Platinoxide geben [42]:

- Platin(II)-oxid,  $PtO$ , schwarz, tetragonale Struktur, kristallin
- Platin(IV)-oxid,  $PtO_2$ , schwarz, hexagonale Struktur, kristallin

#### 4.3.3. Ruthenium, Ru

Ruthenium ist das 44. Element im Periodensystem mit einem Schmelzpunkt von  $T_m = 2334^\circ C$ , einem Siedepunkt von  $T_b = 4150^\circ C$  und einer Dichte von  $\rho = 12,37g/cm^3$  bei  $20^\circ C$ . Als Teil der Platinmetalle kommt Ruthenium natürlich mit anderen Mitgliedern dieser Gruppe vor. Kommerziell wird es mittels eines komplexen chemischen Prozesses gewonnen. Ruthenium ist ein hartes, weißes Metall und besitzt eine hexagonale Struktur. Es beschlägt nicht bei Raumtemperatur, oxidiert aber in Atmosphäre bei etwa  $800^\circ C$ . Das Metall wird nicht von Säuren angegriffen (auch nicht von Königswasser, im Unterschied zu Platin, außer es wird Kaliumchlorat in die Lösung hinzugefügt, dann oxidiert es explosionsartig). Es wird von Halogenen, Hydroxiden usw. angegriffen. Ruthenium ist ein vielseitig anwendbarer Katalysator. Verbindungen in mindestens 8 Oxidationsstufen sind bekannt. Die wichtigsten Oxide werden im Folgenden aufgelistet [42]:

- Ruthenium(IV)-oxid,  $RuO_2$ , grau-schwarz, tetragonale Struktur, kristallin
- Ruthenium(VIII)-oxid,  $RuO_4$ , gelb, monokline Struktur, rhombische Nadeln

Der Preis von Ruthenium liegt bei etwa \$25/g [42]. Die hohen Kosten und die begrenzten Vorkommen stellen ein großes Hindernis bzw. eine Begrenzung für industrielle Anwendungen dar [32].

#### 4.3.4. Eisen, Fe

Eisen ist das 26. Element im Periodensystem mit einem Schmelzpunkt von  $T_m = 1538^\circ C$ , einem Siedepunkt von  $T_b = 2861^\circ C$  und einer Dichte von  $\rho = 12,7g/cm^3$  bei  $20^\circ C$  [42]. Eisen hat katalytische Wirkungen bei bestimmten Verfahren [32] und auch eine geringe Auswirkung auf die Hydrolyse von Natriumborhydrid [37]. Es ist nur begrenzt möglich ferromagnetische Materialien mittels Magnetron-Sputtern abzuscheiden. Im Zuge dieser Arbeit wurde, aufgrund der einfachen Verfügbarkeit und geringen Kosten, der nicht magnetische Edelstahl 1.4301 (nach ÖNORM EN 10088 [44]) getestet. Mit diesem handelsüblichen Edelstahl wurden bereits Schichten mittels Magnetron-Sputtern auf Pulverpartikel abgeschieden und betreffend chemischer Zusammensetzung der Schicht hervorragende Ergebnisse erzielt [45].

Der verwendete Stahl setzt sich zusätzlich zum Eisen wie folgt zusammen [44]:  $\leq 0,07\%$  C;  $\leq 1,00\%$  Si;  $\leq 2,00\%$  Mn; max.  $0,045\%$  P;  $\leq 0,015\%$  S;  $\leq 0,11\%$  N;  $17,5 - 19,5\%$  Cr;  $8,0 - 10,5\%$  Ni.

#### 4.3.5. Kupfer, Cu

Kupfer ist das 29. Element im Periodensystem mit einem Schmelzpunkt von  $T_m = 1085^\circ\text{C}$ , einem Siedepunkt von  $T_b = 2562^\circ\text{C}$  und einer Dichte von  $\rho = 8,96\text{g/cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$  [42]. Die Hydrolyse von Natriumborhydrid kann mit Hilfe von Kupfer, Kupferoxiden und Mischungen daraus katalysiert werden [46–48]. Darum wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die verwendeten Oxide gegeben [42, 46]:

- Kupfer(II)-oxid,  $\text{CuO}$ , schwarzes Pulver oder monoklin kristallin
- Kupfer(I)-oxid,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; rot-braun, kubisch, kristallin

## 5. Verfahren zur Beschichtung von granularen Substraten

Obwohl das Beschichten von planen Substraten (auch in großem Maßstab) Stand der Technik ist, so stellt das gleichmäßige Beschichten von granularen Substraten eine Herausforderung dar [1]. Die hier verwendeten HMGS weisen Durchmesser von einigen  $\mu\text{m}$  bis hin zu  $100\mu\text{m}$  auf. Um die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke zu gewährleisten, muss jede Oberfläche gleich lange dem Strahl an gesputterten Teilchen ausgesetzt sein. Dies ist nur möglich, wenn das Granulat nicht verklumpt, genau das wird aber durch das, für den Sputterprozess notwendige, Vakuum begünstigt. Schmid et al. haben dafür eine Lösung gefunden bzw. eine solche Anlage konstruiert und gebaut. Der folgende Abschnitt ist aus ihren Arbeiten [18, 49, 50] bzw. aus dem zugehörigen Patent [51] entnommen.

Das granulare Substrat muss in einem Behälter ständig durchmischt werden, um jede Substratoberfläche dem Sputter-Strahl auszusetzen. Dieser Behälter ist in Abbildung 5.1 (a) (1) dargestellt, welcher wegen seiner Form im Folgenden als Schale bezeichnet wird. Diese besteht dabei aus  $45^\circ$  schräg gestellten Wänden (a) und einer Finne (b), welche entscheidend für die Durchmischung ist. Die Schale steht auf einer Erschütterungsplatte (2).

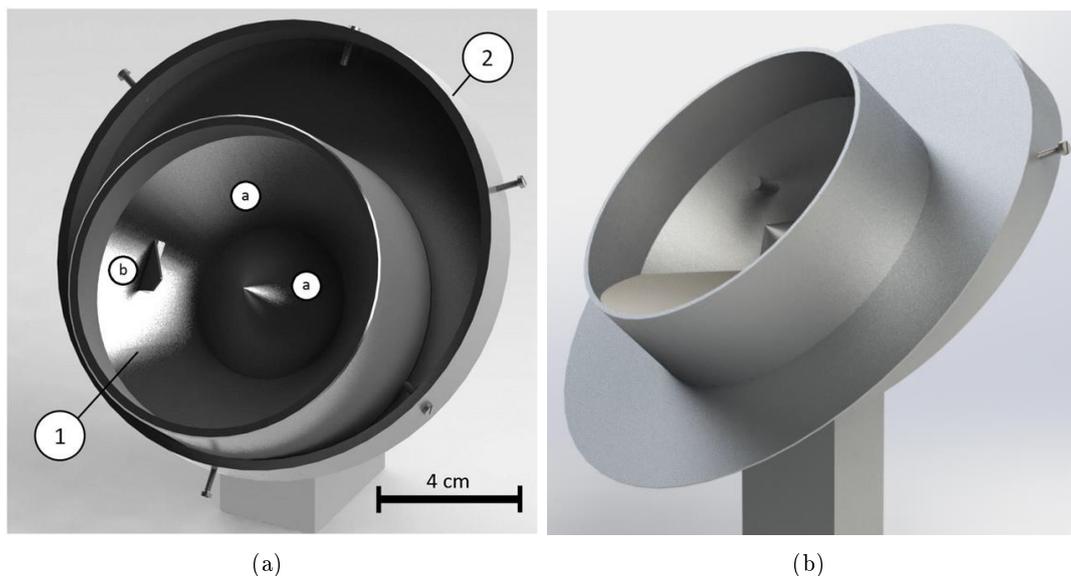


Abbildung 5.1: Anlage zur Beschichtung von granularen Substraten: ohne Schutzblech (a) [50], mit Schutzblech (b) [1], Erläuterungen im Text.

Um die, ebenfalls für die Durchmischung erforderlichen, Erschütterungen zu erzeugen, dreht sich die Erschütterungsplatte und nimmt die Schale dabei mit, siehe Abbildung 5.2. Durch die Reibung zwischen Schale und Platte und den von außen eingesetzten Schrauben wird die Schale hochgezogen (A-C), bis schließlich die Schwerkraft ausreicht, um die Schale nach unten rutschen zu lassen (D). Durch den Aufschlag (E) wird das

Granulat durchgerüttelt und etwaige Verklumpungen aufgelöst.

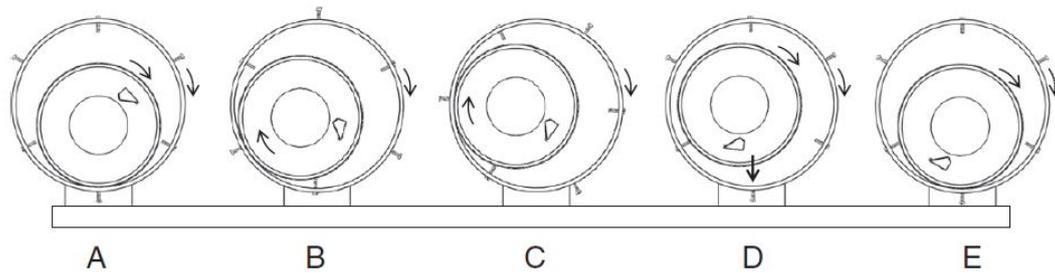


Abbildung 5.2: Bewegung der Schale mit dem granularen Substrat während des Beschichtungsvorgangs [49], (A) Schale in unterer Position, (B) Schale wird durch eine radiale Schraube angehoben, (C) die Schale ist in ihrer höchsten Position und beginnt über die Schraube abzurollen, (D) die Schale gleitet nach unten, (E) die Schale schlägt gegen die Wand, durch die Erschütterung werden Agglomerationen aufgelöst

Drei dieser Schalen wurden dann auf den Bodenflansch der Vakuumanlage angebracht, siehe Abbildung 5.3. Damit können nun nach dem Evakuieren bis zu drei verschiedene Proben hergestellt werden, bevor die Anlage erneut belüftet werden muss.

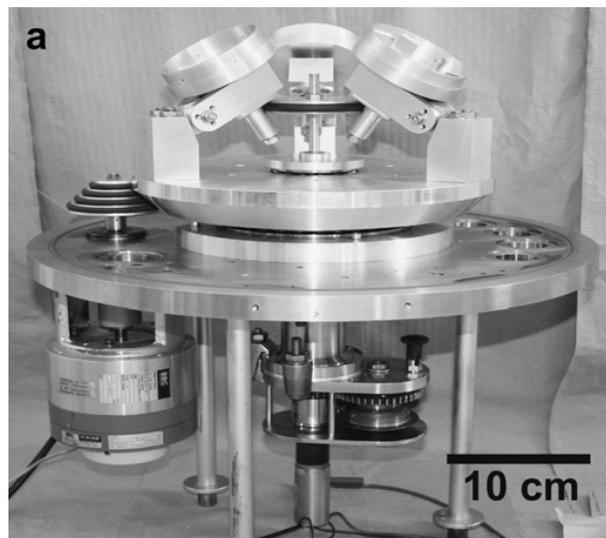


Abbildung 5.3: Foto der verwendeten Beschichtungsanlage mit den 3 Schalen [18]

Die so hergestellten Schichten auf den HMGS weisen eine sehr hohe Präzision betreffend ihrer Gleichmäßigkeit auf. In Abbildung 5.4 ist eine Aufnahme der rückgestreuten Elektronen im Elektronenmikroskop (back scattered electrons - BSE) eines Kugelschalenfragments mit mehreren Messungen der Schichtdicke (in diesem Fall Kupfer) gezeigt.

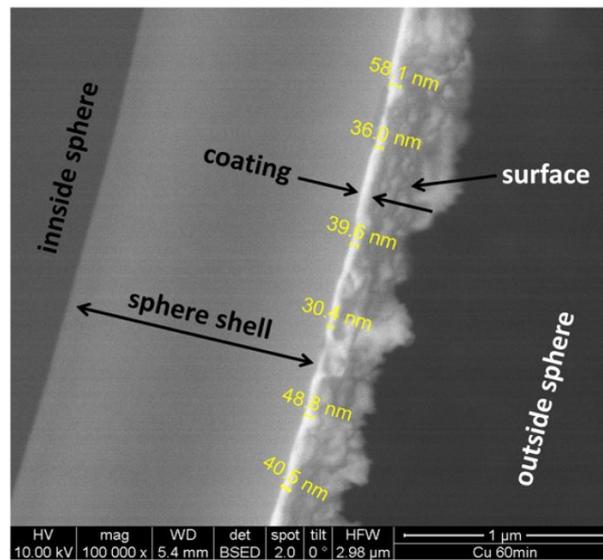


Abbildung 5.4: BSE Aufnahme eines Querschnitts einer Kugelschale mit der sichtbaren Cu-Beschichtung [50]

Die hier verwendeten Schalen weisen ein Fassungsvermögen von  $20\text{ml}$  auf. Während dieser Arbeit wurde die Anlage von A. Eder im Zuge seiner Dissertation weiter umgebaut, um größere Mengen (bis zu einem Liter) in einem Vorgang beschichten zu können. Dabei wurde auch der Bodenflansch durch einen neuen ersetzt. Da für diese Arbeit aber Mengen von  $30\text{ml}$  für die Experimente ausreichen, wurde eine mittelgroße Schale entworfen und gebaut, welche auf den neuen Bodenflansch aufgeschraubt werden konnte. Die Abbildung 5.5 zeigt einen Aufbau zur Bestimmung der Beschichtungsrate. Dabei wurde in die auf der Erschütterungsplatte (1) stehende Schale (2) ein Halter (3) gelegt. Dieser Halter zeichnet sich dadurch aus, dass er einen Teil des planen Substrats abdeckt und dadurch 2 Kanten entstehen, welche später vermessen werden können. Als Substrate wurden handelsübliche Objektträger (Glas) verwendet und auch Siliziumwafer.

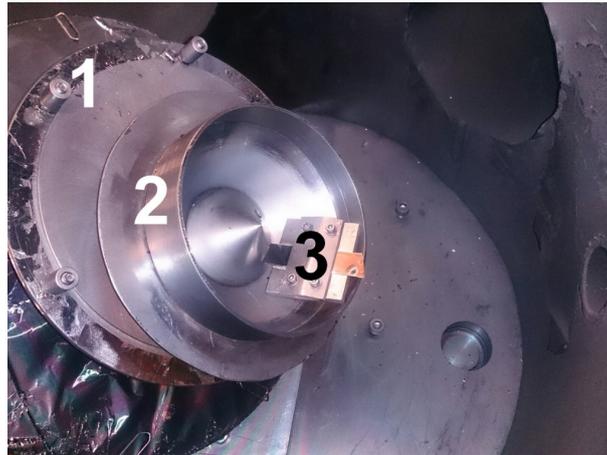


Abbildung 5.5: Foto der mittelgroßen Schale mit der überarbeiteten Erschütterungsplatte (1), der Schale selbst (2) und einem planen Substrat zur Beschichtungs-ratenbestimmung (3).

Um die entsprechenden Schichten herzustellen, standen zwei 4 Zoll und eine 2 Zoll Quelle zur Verfügung. Die zugehörigen Targets sind in Tabelle 5.1 angeführt.

Beschichtungsmaterial	2 Zoll Target	4 Zoll Target
Ti	✓	✓
Ru	✓	
Pt	✓	
Cu		✓
1.4301		✓

Tabelle 5.1: Verwendete Targetgrößen der verwendeten Beschichtungsmaterialien

Zu Beginn dieser Arbeit zeigten die Quellen nicht direkt in die Schale und so entstanden verhältnismäßig dünne Schichten (dies war bereits optisch zu erkennen). Dieser Fehler wurde nach der ersten Serie (Kapitel A.2, Tabelle A.1, Nummer 1-3) korrigiert. Ein ähnliches Problem entstand nach dem Umbau auf die bereits erwähnte mittelgroße Schale. Hier war der Abstand von der Quelle zur Schale zu groß ( $20\text{cm}$ ), um ausreichende Schichtdicken in annehmbarer Zeit zu erhalten. Darum wurde die 2 Zoll Quelle mit einem längeren Rohr ausgestattet, welches es ermöglicht, diese nur knapp über der Schale zu betreiben. Die ursprüngliche, mit 3 Schalen besetzte Anlage drehte teilweise (Kapitel A.2, Tabelle A.1, Nummer 5) die Schalen nicht durchgehend in der gleichen Geschwindigkeit. Grund dafür war ein zu stark beschichteter O-Ring. Dieser wurde gereinigt und dadurch das Problem weitestgehend behoben.

Die Versuchsanlage besteht aus folgenden Komponenten (es werden hier nur die wesent-

lichen Bestandteile aufgezählt):

- Vakuummkammer/ Rezipient
- Vakuumpumpen (zum Erreichen des Hochvakuums stand eine Diffusionspumpe zur Verfügung)
- Penning-Druckmesszelle (Alcatel CF2P)
- Baratron-Druckmesszelle (MKS Type 690)
- Gasflussregler/ Massflowcontroller (MKS Type 1179B)
- Pulsed-DC-Sputter-Quelle (Advanced Energy Pinnacle<sup>TM</sup> Plus+ 5x5 kW)
- Quadrupol-Massenspektrometer (Alcatel Multi Turboquad), dient zur Steuerung und Überwachung des reaktiven Sputterprozesses

In Abbildung 5.6 ist ein Foto der verwendeten Anlage zu sehen.



Abbildung 5.6: Foto des Rezipienten zur Beschichtung granularer Substrate

Als Arbeitsgas wurde stets Argon verwendet und als reaktives Gas stand Sauerstoff zur Verfügung. Zwar bestand die Möglichkeit die Gasflüsse händisch über Nadelventile zu regeln, jedoch wurde (aufgrund der höheren Präzision) hier ausschließlich der Massflowcontroller verwendet. Zur Auswertung der Prozessdaten stand ein geeignetes *LabView-Programm* zur Verfügung. Zum Aufzeichnen der Daten des Quadrupolmassenspektrometers wurde die zugehörige Software *Process Eye<sup>TM</sup>* von MKS [52] verwendet.

### 5.1. Verteilung der Beschichtungsrate in den Schalen

Um zu erkennen, ob die Quellen direkt in die Schalen zeigen bzw. die Zentren (intensivste Stelle) des Sputterstrahls auf jenen Bereich auftreffen, wo sich die HMGS befinden, wurden die Schalen mit einer durchsichtigen Folie ausgelegt und dann (ohne Aktivierung des Drehmechanismus) für kurze Zeit beschichtet. Mithilfe des Durchlichtscanners *Epson Perfection V750 PRO* wurde die Transmission der so entstandenen Schicht gemessen. Dieses Bild wurde dann unter Verwendung des *Beer'schen Absorptionsgesetzes* (Gleichung 5.1) in eine Schichtdickenverteilung umgerechnet,

$$I = I_0 e^{-\alpha \Delta z} \quad (5.1)$$

wobei  $I$  die Intensität des einfallenden Lichtes,  $I_0$  die transmittierte Intensität,  $\alpha$  den Absorptionskoeffizienten und  $\Delta z$  die Dicke der Schicht beschreiben. Die wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  wurden der Literatur [53,54] entnommen. Diese Umrechnung wurde mit einem *Mathematica*-Programm durchgeführt, welches bereits in [55] verwendet wurde. Jenes wurde von P. Lindner [56] entwickelt und im Zuge dieser Arbeit erweitert. Es berücksichtigt auch einen experimentell festgestellten Referenzwert für die Transmission der nicht beschichteten Folie. Dies wurde für beide Quellen ausgeführt. Die Durchlichtscans sind in Abbildung 5.7 dargestellt und die Ergebnisse der Berechnung in Abbildung 5.8.

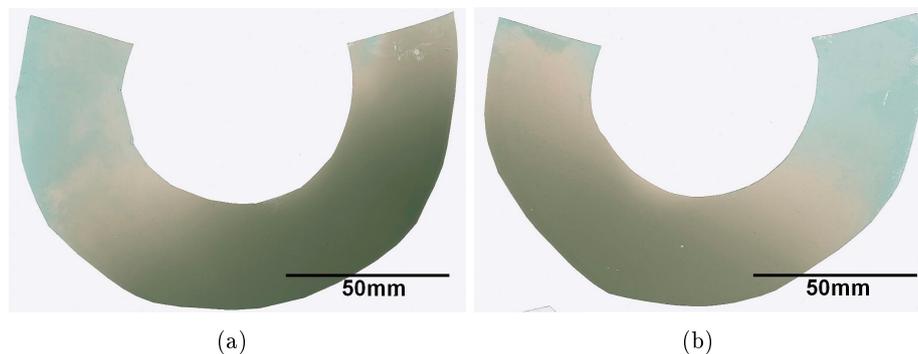
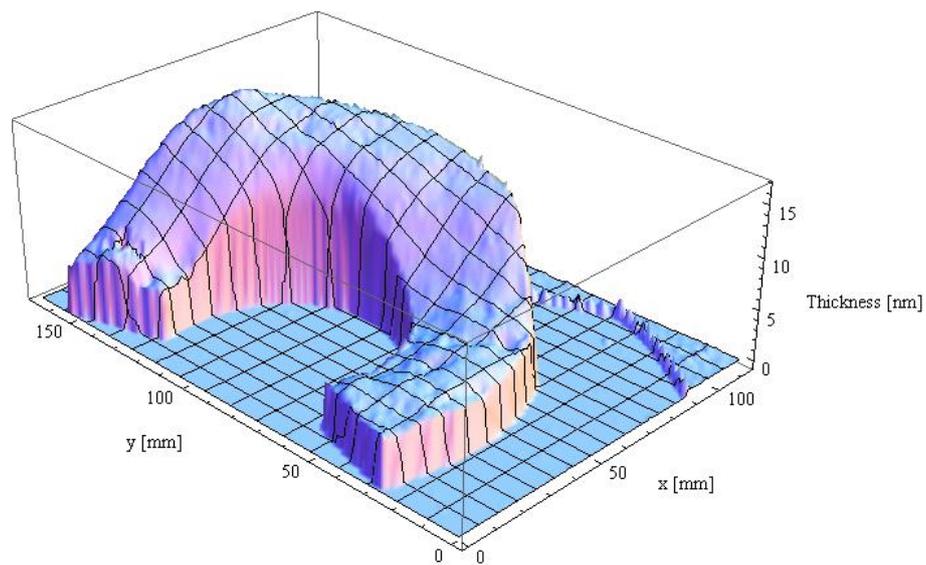
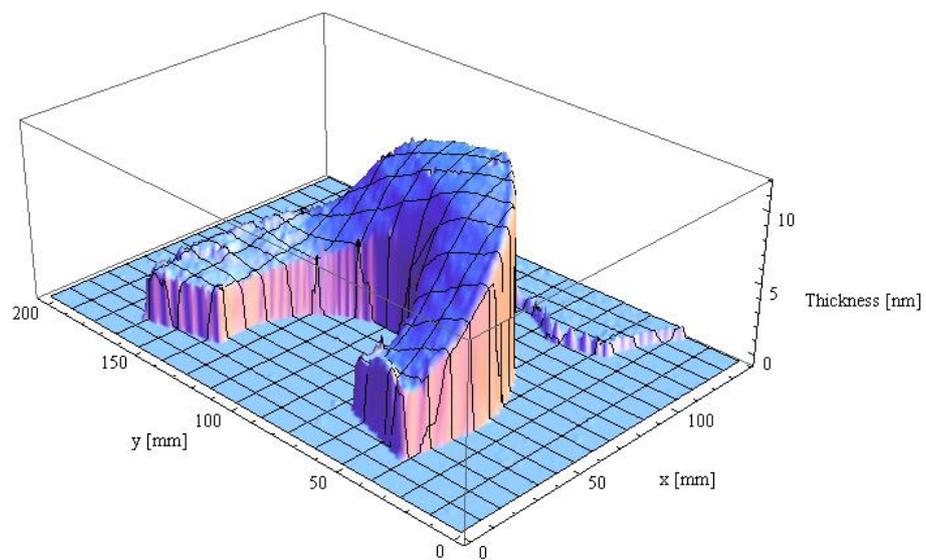


Abbildung 5.7: Mit dem Durchlichtscanner aufgenommene Bilder der mit Kupfer beschichteten Folien von der (a) vorderen Quelle und (b) hinteren Quelle



(a)



(b)

Abbildung 5.8: Die aus Abbildung 5.7 berechneten Verteilungen der Schichtdicken der durch die (a) vorderen bzw. (b) hinteren Quelle beschichteten Folien

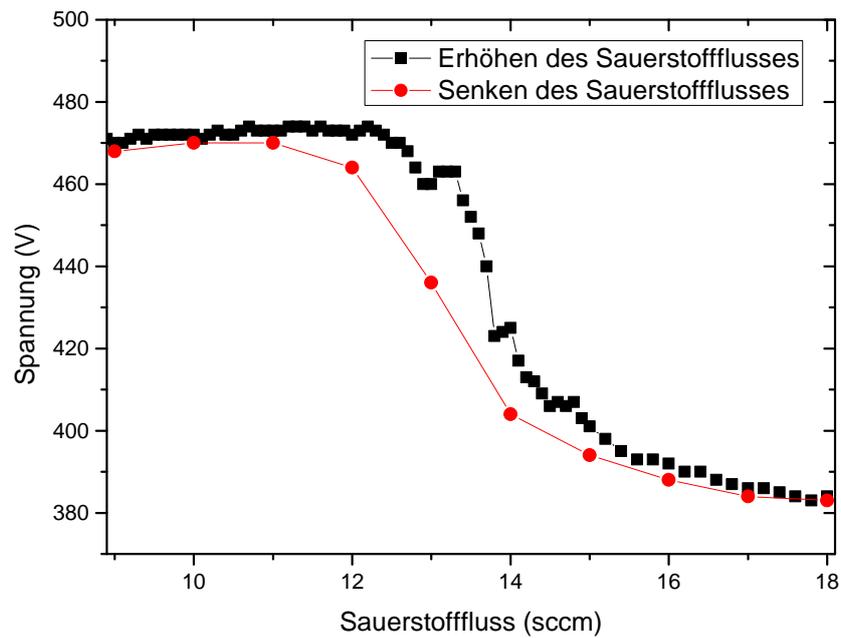
Aus Abbildung 5.8 kann man deutlich erkennen, dass das Maximum der Beschichtungsrate über der Mitte der unteren Hälfte der Schale liegt. Genau dort befindet sich im Regelfall auch das granuläre Substrat. Aus Kostengründen wurde für diesen Versuch Kupfer als Beschichtungsmaterial verwendet.

## 5.2. Herstellung oxidischer Schichten

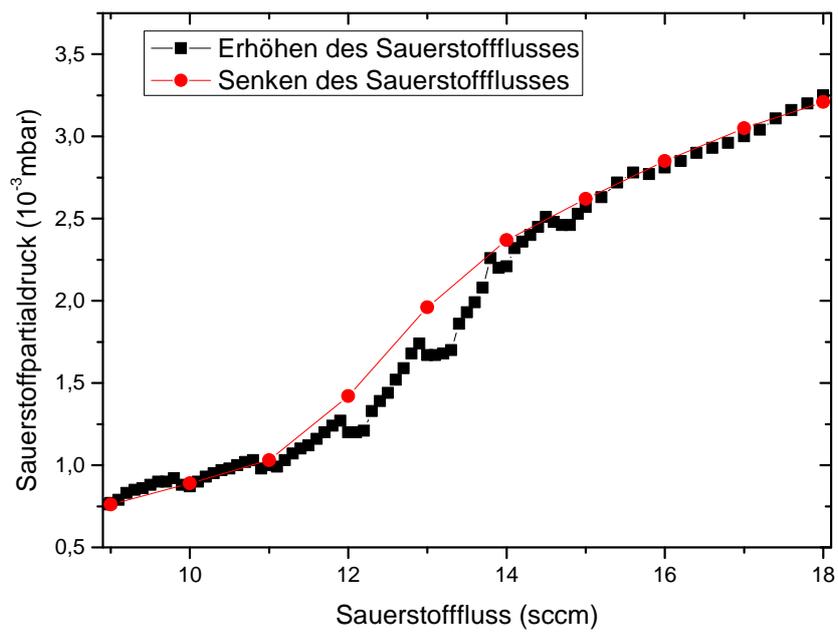
Oxidschichten werden aufgrund der höheren Rate im Regelfall durch reaktives Sputtern hergestellt (siehe Kapitel 2.3). Im Zuge dieser Arbeit wurden 3 verschiedene Metalle reaktiv auf plane sowie auf granulare Substrate abgeschieden: Titan, Kupfer und Ruthenium. Die im Folgenden beschriebenen Energiedispersiven Röntgenspektroskopie Analysen (energy dispersive X-ray spectroscopy - EDX) wurden mithilfe eines *FEI Quanta 200 FEG* und einem energiedispersivem Röntgenanalysensystem (*EDAX Pegasus XM4*) durchgeführt.

**Titanoxide** wurden bereits von M. Quirchmaier [43] auf HMGS abgeschieden. Dabei wurde versucht Titandioxid  $TiO_2$  in der Anatasphase herzustellen, diese Phase konnte allerdings nur auf planen Substraten nachgewiesen werden. Weiters wurden bereits von L. Stöttinger [31] Gradientenschichten aus verschiedenen Oxidationsstufen von Titan als Trägermaterial für den eigentlichen Katalysator hergestellt und untersucht. Dafür wurde zuerst Titan(IV)-oxid  $TiO_2$  bei einem Partialdruck des Sauerstoffs von  $p_{O_2} = 0,35 \cdot 10^{-3} mbar$  mit einer Leistung von  $P = 400W$  vom 4-Zoll Target abgeschieden. Nach einer Zeit von  $t = 20min$  wurde der Sauerstoffdruck auf  $p_{O_2} = 0,1 \cdot 10^{-3} mbar$  reduziert. Nun wurde wiederum  $20min$  lang beschichtet, um danach den Sauerstoffdruck auf 0 zu senken und metallisches Titan zu erhalten. Es wurde angenommen, dass die Zwischenschicht aus Titan(II)-oxid besteht, dies wurde im Zuge dieser Arbeit nicht untersucht, weshalb nicht ausgeschlossen werden kann, dass hier auch  $TiO_2$  bzw. Titan(III)-oxid  $Ti_2O_3$  oder Titan(III,IV)-oxid  $Ti_3O_5$  entstehen (siehe Kapitel 6.4.1). Diese Schichtfolge wird im Folgenden als *Gradientenschicht* bezeichnet. Die bereits bekannten Prozessparameter wurden übernommen, um auch die Ergebnisse von [30] und [31] reproduzieren zu können. Desweiteren wurde untersucht, wie sich metallisches Titan als Trägermaterial verhält. Titan wurde im Zuge dieser Arbeit ausschließlich als Trägermaterial für die eigentlichen Katalysatoren verwendet, hier ist nochmals anzumerken, dass aber auch gerade das Trägermaterial einen wesentlichen Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des später hinzugefügten Materials hat (siehe dazu Kapitel 4.3 und [1]).

**Kupferoxide** sowie metallisches Kupfer und deren Kombinationen weisen einen katalytischen Effekt bei der Hydrolyse von Natriumborhydrid auf [46]. Durch reaktives Sputtern können durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks sowohl Kupfer(II)-oxid  $CuO$  und Kupfer(I)-oxid  $Cu_2O$  als auch das metastabile Paramelaconit  $Cu_4O_3$  hergestellt werden [57–59]. Abbildung 5.9 zeigt das Hystereseverhalten von Kupfer mit Sauerstoff als reaktives Gas. Das Hystereseverhalten wird hier stark von der Sekundärelektronenemission beeinflusst, vgl. Kapitel 2.3.3.



(a)



(b)

Abbildung 5.9: Hystereseverhalten von Kupfer bei  $P = 400W$  und  $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}mbar$ ; Spannung in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses (a) und Partialdruck des Sauerstoffs in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses

Da eine Mischung aus  $CuO$ ,  $Cu_2O$  und metallischem Kupfer anzustreben ist [46], wurden 4 verschiedene Arbeitspunkte definiert. Um den Sauerstoffgehalt bei diesen vier Partialdrücken bestimmen zu können, wurde je eine Schicht auf einen Siliziumwafer abgeschieden. Diese Schicht wurde danach mittels EDX auf seine Zusammensetzung untersucht. Des Weiteren wurde die Schichtdicke gemessen, woraus sich mit einer Beschichtungszeit von  $t = 60min$  die Rate bestimmen lässt. Diese ist zur Berechnung der Schichtdicke auf den HMGS erforderlich, siehe Kapitel 5.3. Die Arbeitspunkte bzw. die Verhältnisse von Sauerstoffatomen zu Kupferatomen sind in Tabelle 5.2 gegeben und in Diagramm 5.10 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks aufgetragen. Die Umrechnung von Sauerstofffluss, welcher für die Hysterese gemessen wurde, in den tatsächlich im Rezipienten vorhandenen Sauerstoffpartialdruck wurde experimentell bestimmt und ist in Abbildung 5.9(b) gegeben.

Probennummer	Probenbezeichnung	Sauerstoffpartialdruck $10^{-3}mbar$	Sauerstofffluss <i>sccm</i>	Schichtdicke <i>nm</i>	Verhältnis At% O/Cu
54	$CuO_x-Si-01$	1	$1766 \pm 178$	1,1	$0,40 \pm 0,01$
55	$CuO_x-Si-02$	0,65	$1850 \pm 267$	7,7	$0,34 \pm 0,03$
57	$CuO_x-Si-04$	0,4	$1450 \pm 187$	5,5	$0,30 \pm 0,01$
56	$CuO_x-Si-03$	0,3	$1746 \pm 335$	4,7	$0,21 \pm 0,02$

Tabelle 5.2: Oxidationsverhältnisse von Kupfer an den definierten Arbeitspunkten (Verhältnisse in At%), Beschichtungsparameter sind in Tabelle A.1 angeführt

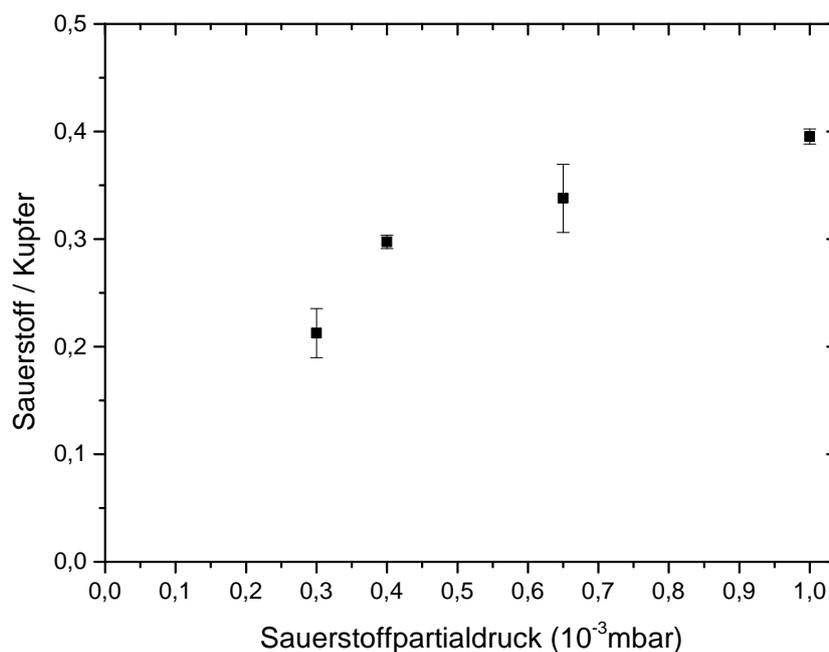


Abbildung 5.10: Oxidationsstufen von Kupfer, Werte aus Tabelle 5.2

Das in diesem Projekt verwendete Kupfertarget war kein hochreines Kupfer, sondern handelsübliches Elektrolytkupfer (min. 99,90%  $Cu$  [60]). Um eventuelle grobe Verunreinigungen ausschließen zu können, wurde eine EDX-Analyse des Targetmaterials durchgeführt, welche keine anderen Elemente detektieren konnte.

**Rutheniumoxid** wies stets eine schlechte Haftung auf planen Glassubstraten sowie auf den HMGS auf. Darum wurde hier nur eine Probenserie (Probennummern 10-12 in Tabelle A.1) hergestellt. Analog zu Kupferoxid wurde auch eine Rutheniumoxidschicht auf einem Siliziumwafer abgeschieden und mittels EDX untersucht: Bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  und einer Leistung von  $P = 200 \text{ W}$  ergibt sich ein Verhältnis (in At%) von Sauerstoff zu Ruthenium von  $1,49 \pm 0,44$ . Weitaus bedeutender sind die reaktiv co-gesputterten Schichten aus Titan und Ruthenium. Dafür wurde keine Hysterese aufgenommen (wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben), da der Arbeitspunkt durch das Titandioxid bereits festgelegt war.

### 5.3. Schichtdickenbestimmung auf HMGS

Die Bestimmung der Dicke einer dünnen Schicht auf sehr kleinen Substraten stellt eine große Herausforderung dar. Meine Kollegen H. Mahr und A. Eder haben hier ein Verfahren entwickelt, welches die Schichtdicke auf HMGS über deren optische Transmission im sichtbaren Bereich bestimmt. Dieses Verfahren ist für die hier hergestellten Schichten nicht geeignet, da hier stets mit mehreren Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung

gearbeitet wurde. Im Folgenden werden die wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke beschrieben, wobei sich im Zuge dieses Projektes gezeigt hat, dass nur eine Ratenbestimmung und anschließende Berechnung der Schichtdicke sinnvolle Ergebnisse hervorbringt. Dies ist bedingt durch die sehr geringen Schichtdicken ( $< 1nm$  bis einige wenige  $nm$ ). Zu bemerken ist noch, dass im Zuge dieser Arbeit nur die Dicke der Schicht, nicht aber ihre Oberflächenbeschaffenheit oder innere Struktur untersucht wurde, dies hätte hier deutlich zu weit geführt.

### 5.3.1. Ratenbestimmung mit dem Profilometer

Um die Beschichtungsrate einer Konfiguration zu bestimmen, wurde eine Schicht auf ein planes Substrat, siehe Abbildung 5.5 (in der Regel Glas, in Ausnahmefällen Siliziumwafer) abgeschieden. Bei bekannter Beschichtungsdauer und anschließendem Messen der Schichtdicke kann diese errechnet werden. Dies ist eine einfache und weit verbreitete Methode in der Dünnschichttechnologie. Bei Verwendung von granularen Substraten ergibt sich aber das Problem, dass es sehr viele Oberflächen gibt, welche abhängig von deren Geometrie, Größenverteilung usw. unterschiedlich stark beschichtet werden. G. Schmid hat hier ein Modell entwickelt, wie man bei Kenntnis der Rate die Schichtdicke auf HMGS berechnen kann [1]:

$$d_{film} = d_{mean} \cdot \frac{\dot{x} \cdot t S_{exp}}{6 \cdot V \cdot f \cdot f_{circ}} \quad (5.2)$$

wobei folgende Faktoren verwendet wurden:

- $d_{film}$ ... errechnete Schichtdicke
- $d_{mean}$ ... mittlerer Durchmesser des Substrats
- $\dot{x}$ ... Sputterrate
- $t$ ... Beschichtungsdauer
- $S_{exp}$ ... Oberfläche des Substrats, welche dem Sputterstrahl ausgesetzt wird
- $V$ ... Volumen des Substrats
- $f$ ... Packungsdichte des Pulvers
- $f_{circ}$ ... Geometriefaktor des Granulats, dieser beschreibt die *Kugelförmigkeit* und ist daher für HMGS 1

Der Faktor  $6 \cdot V \cdot f \cdot f_{circ} / d_{mean}$  beschreibt die gesamte Oberfläche des Substrats mit dem Volumen  $V$ .

Alle Schichtdicken wurden mit dem am Institut vorhandenen Profilometer (*Taylor Hobson Pneumo Surtronic 3+*) bestimmt. Die Ergebnisse (gemessene Schichtdicken und resultierende Raten) sind in der Tabelle 5.3 dargestellt. Alle weiteren Parameter dieser Proben können der Tabelle A.1 entnommen werden.

Proben- nummer	Proben- bezeichnung	Leistung $W$	Beschichtungs- dauer $min$	Sauerstoff- partialdruck $10^{-3}mbar$	Rate $\frac{nm}{min}$
25	Schichtd.-Pt-01	200	10	-	$21,4 \pm 1,6$
27	Schichtd.-Ti-01	400	30	-	$11,4 \pm 3$
28	Schichtd.-TiO <sub>2</sub> -02	400	75	0,35	$2,3 \pm 0,2$
29	Schichtd.-Ti-02	400	60	-	$18,3 \pm 4,5$
30	Schichtd.-Ti-03	660	60	-	$25,2 \pm 3,4$
31	Schichtd.-TiO <sub>2</sub> -03	800	60	0,35	$24,5 \pm 2,2$
34	Schichtd.-4301-01	400	30	-	$19 \pm 2,4$
36	Schichtd.-Ti-04	400	30	-	$20,7 \pm 2,1$
40	Schichtd.-Ru-01	200	20	-	$17,2 \pm 2,3$
41	Schichtd.-RuO <sub>x</sub> -01	200	30	0,2	$21,1 \pm 1,7$
52	Schichtd.-Ti-01	180	20	-	$24,3 \pm 1,6$
54	CuO <sub>x</sub> -Si-01	400	60	1	$29,4 \pm 2$
55	CuO <sub>x</sub> -Si-02	400	60	0,65	$30,8 \pm 3,2$
56	CuO <sub>x</sub> -Si-03	400	60	0,3	$29,1 \pm 1,7$
57	CuO <sub>x</sub> -Si-04	400	60	0,4	$24,1 \pm 2,4$

Tabelle 5.3: Berechnete Raten, Beschichtungsparameter in Tabelle A.1

### 5.3.2. Schichtdickenmessung mit Transmissionselektronenmikroskopie

Um die Schichtdicke direkt zu messen, wurde eine Probe entsprechend präpariert und danach mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Dafür wurde ein Segment einer Kugelschale mittels *Focused Ion Beam* (FIB) herausgeschnitten (Abbildung 5.11 (b)) und auf einen Probenhalter (c) angebracht. Dazu wurde ein Rasterelektronenmikroskop (ESEM) in Kombination mit FIB - *Quanta 200 3D DualBeam-FIB* verwendet.

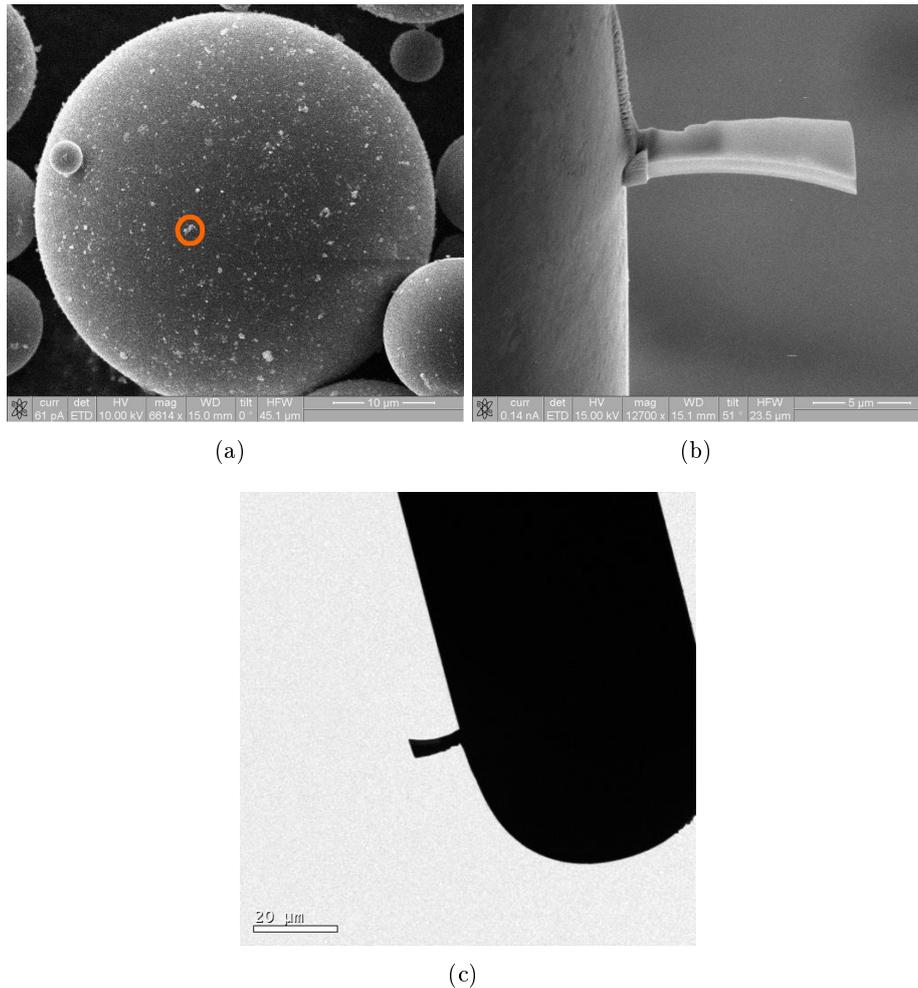


Abbildung 5.11: Probenpräparation für TEM Messungen: Aus einer HMGS (Partikel des *anti caking agent* umrandet) (a) wurde mittels FIB ein Segment herausgeschnitten (b) und auf einen Probenhalter montiert (c)

Diese Probe wurde dann in das Transmissionselektronenmikroskop *FEI TECNAI G20 - Low Voltage* eingeschleust und untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.12 zu sehen. Der Bereich 1 stellt das Kugelschalensegment dar, die hier untere dünne Schicht gehört ebenfalls zur HMGS, ist aber mit Galliumionen aus der Probenpräparation (FIB) angereichert und erscheint daher in dieser Aufnahme dunkler. Zone 2 sind die für die Probenpräparation notwendigen Platinschichten (gute Leitfähigkeit für FIB notwendig). Insgesamt wurden 3 unterschiedliche Schichten aufgebracht. Die unregelmäßig geformten Objekte 3 sind Partikel des *anti caking agent* (vgl. Kapitel 3.5), welcher auch auf der SEM-Aufnahme der verwendeten Kugel Abbildung 5.11 (a) zu sehen ist (umrandet).

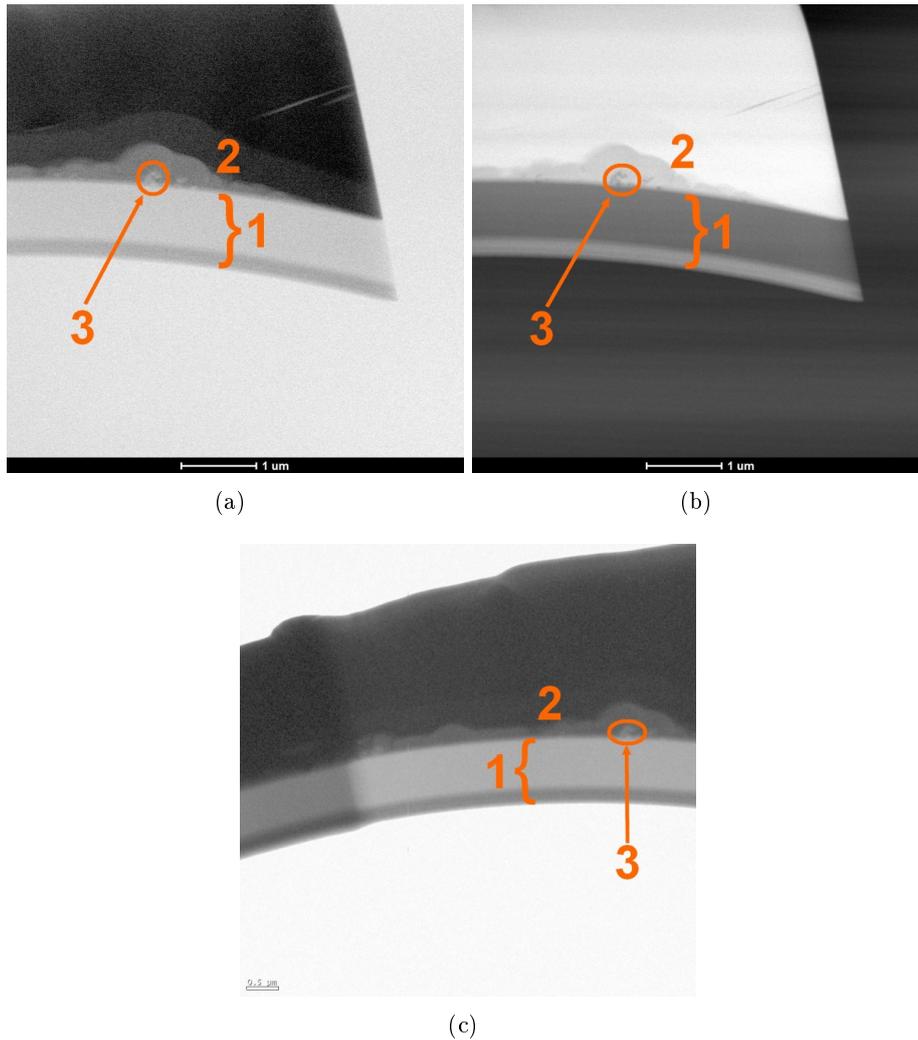


Abbildung 5.12: TEM Aufnahmen eines Kugelsegments, (1) Kugelschalensegment, (2) Platinschichten aus Probenpräparation (FIB), (3) Partikel des *anti caking agent*

Bei diesem Versuch wurde keine Schicht gefunden und auch mittels EDX wurden nur sehr geringe Spuren von Ruthenium bzw. kein Titan gefunden. Die Gründe dafür können sein, dass hier zufällig eine Kugel bzw. ein Kugelfragment verwendet wurde, auf welchem keine gesputterten Atome aufgetroffen sind und daher schlichtweg nicht beschichtet worden ist. Eine weitere Möglichkeit kann sein, dass durch die intensive Probenpräparation (im Besonderen FIB) die Schicht abgetragen wurde. Um sicherzustellen, dass die verwendete Kugel tatsächlich beschichtet wurde, müssten mehrere Kugeln auf dem mit EDX ausgestatteten SEM (welches auch für die Untersuchungen vom *anti caking agent* Kapitel 3.5 verwendet wurde) mittels EDX auf ihre Zusammensetzung untersucht

und entsprechend markiert werden. Danach müssten diese Proben in das Rasterelektronenmikroskop mit *focused ion beam* eingeschleust werden, eine entsprechende Kugel zerschnitten und auf einen Probenhalter angebracht werden. Anschließend könnte diese Probe ins TEM eingeschleust und dort untersucht werden. Mit dieser Vorgehensweise kann aber noch immer nicht ausgeschlossen werden, dass die sehr dünne Schicht durch die zahlreichen Präparationsschritte abgelöst oder abgetragen wird. Aus diesem Grund und aus den damit verbundenen hohen Kosten wurde auf weitere Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop verzichtet.

### 5.3.3. Schichtdickenmessung mittels SEM/BSE/EDX

Alternativen zur sehr aufwendigen Messung mittels TEM stellen die direkte Messung der Schichtdicke mittels Rastermikroskop (Messung der Sekundärelektronen oder der rückgestreuten Elektronen BSE) und die Analyse der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie EDX dar. Bei diesen Versuchen wurde das bereits erwähnte *FEI Quanta 200 FEG* verwendet. Dass eine direkte Messung der Schichtdicke mittels SEM bzw. BSE möglich ist, haben G. Schmid und A. Eder bereits gezeigt (siehe Abbildung 5.4). Dabei wurden allerdings Schichtdicken im Bereich von 30 bis 60nm untersucht. Die in diesem Projekt hergestellten Schichten sind wesentlich dünner und unterschreiten die Nachweisgrenze dieses Verfahrens. Durch Messung der Zusammensetzung der Oberfläche könnten Rückschlüsse auf die Schichtdicke geschlossen werden, da aber mit EDX ein birnenförmiges Raumvolumen mit einem Durchmesser von 0,1 bis 2 $\mu$ m untersucht wird, kann auch dieses Verfahren hier nicht angewendet werden.

In der analytischen Physik bzw. Chemie stehen noch eine Vielzahl an analytischen Methoden zur Verfügung, allerdings würde es den Rahmen dieser Arbeit sprengen, hier noch weitere Möglichkeiten zu untersuchen. Die Messung mittels TEM erscheint sinnvoll bzw. möglich, wenn die oben beschriebenen Probleme gelöst werden können.

## 6. Hydrolyse Experimente

Der chemische Ablauf der Hydrolyse von Natriumborhydrid wurde in den Kapiteln 2.1 und 4 bereits ausführlich erläutert. Im Folgenden wird das, neben der Herstellung und der Untersuchung der Proben, grundlegende Experiment erläutert bzw. die Ergebnisse präsentiert. Der Aufbau wurde von R. Eder [30] entwickelt und von L. Stöttinger [31] ergänzt bzw. erweitert. Dieser wird in 6.1 näher beschrieben. In den Kapiteln 6.2 und 6.3 wird die Vorgehensweise bei diesen Experimenten näher erläutert.

### 6.1. Experimenteller Aufbau

Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 6.1 dargestellt.



Abbildung 6.1: Aufbau des Hydrolyseexperiments: (1) Dreihalskolben, (2) Y-Verteiler, (3) Tropftrichter, (4) Temperaturmessung, (5) Messkolben, (6) Auffangbecher, (7) Waage

In die Reaktionskammer 1 (Dreihalskolben) wird das Gemisch aus beschichteten HMGS und Natriumborhydrid eingebracht und danach luftdicht verschlossen. Der mit 4ml destilliertem Wasser gefüllte Tropftrichter 3 steckt im mittleren Anschluss des Dreihalskolbens

und steht damit genau über dem Gemisch aus HMGS und Natriumborhydrid. Im linken Anschluss steckt ein Y-Stück 2, welches den freigesetzten Gasstrom auf zwei Schläuche aufteilt. Diese führen in je einen Kolben 5, welche vorher mit Wasser gefüllt sind. Die untere Öffnung der Kolben steht im Becher 6 unter Wasser. Wird nun Wasserstoff im Reaktionsgefäß freigesetzt, so gelangt dieser in die Kolben und der Wasserstand in diesen sinkt. Dadurch befindet sich mehr Wasser im Becher. Diese Änderung der Wassermenge wird von der Waage 7 registriert. Im rechten Anschluss des Dreihalskolbens steckt ein Thermometer 4, welches die Temperatur während der Reaktion misst. Das Thermometer sowie die Waage sind mit einem Computer verbunden, wodurch mittels eines *LabView*-Programms sowohl die seit dem Start des Experiments vergangene Zeit, die Umgebungstemperatur, die Reaktionstemperatur als auch die von der Waage gemessene Masse protokolliert. Durch die Messung der Masse des ausgelaufenen Wassers kann direkt auf die Menge des freigesetzten Wasserstoffs geschlossen werden (Dichte von Wasser bei Raumtemperatur  $\rho_{H_2O} \simeq 1 \text{ g/cm}^3$ ).

Da bei diesen Experimenten eine große Menge an Wasserstoff freigesetzt wurde, wurden die beiden Kolben zum Teil gänzlich mit Wasserstoff gefüllt. Dies hat eine Auftriebskraft im Wasser zur Folge, welche von der Waage detektiert wurde. Dieser zusätzliche Fehler liegt bei max. 87g (experimentell festgestellt). Vergleicht man diesen mit dem theoretischen Wert für den maximal freigesetzten Wasserstoff (siehe Kapitel 2.1.1) von  $V_{H_2} = 2,07 \text{ Liter} \pm 0,03 \text{ Liter}$ , so erhöht sich die Abweichung auf  $\pm 0,04 \text{ Liter}$  oder 1,9%.

Diese Experimente wurden also zu Beginn bei leicht gesenktem Druck und zum Schluss bei leicht erhöhtem Druck (bezogen auf den herrschenden Luftdruck) durchgeführt. Um die Diffusion von Wasserstoff durch die Kugelschale zu ermöglichen, muss allerdings eine Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  erreicht werden. Da für die Reaktion Wasser in flüssiger Form zur Verfügung stehen muss, müssten diese Experimente bei einem Druck von knapp 16 bar [61] durchgeführt werden. Nachdem sich diese Arbeit aber lediglich mit der Herstellung von Katalysatorschichten beschäftigt und ein solcher Aufbau extrem aufwendig wäre, wurden alle Versuche unter Luftdruck durchgeführt.

## 6.2. Durchführung der Experimente

Die HMGS *S38* von  $3M^{TM}$  wurden vor dem Beschichten wie in Kapitel 3.6 beschrieben gewaschen und danach nur jener Teil verwendet, welcher aufgeschwommen ist. Die so gewonnenen Kugeln wurden getrocknet und mit einem Sieb (Maschenweite  $100\mu\text{m}$ ) auf grobe Anteile untersucht. Die verbleibenden HMGS wurden wie in Kapitel 5 beschrieben beschichtet. Bevor das eigentliche Hydrolyseexperiment gestartet werden kann, müssen die Kolben mit Wasser befüllt und ein Dichtetest durchgeführt werden, da bereits kleine Undichtheiten das Ergebnis des 1,5 Stunden dauernden Experiments stark verfälschen würden. Des Weiteren muss der Tropftrichter mittels einer Pipette mit 0,4ml destilliertem Wasser befüllt werden.

Sowohl von den untersuchten HMGS als auch vom verwendeten Natriumborhydrid (*Venpure SF powder, Rohm und Haas*) wurden 0,81g abgewogen. Das Experiment sollte mit 0,80g durchgeführt werden, da aber bei den notwendigen unterschiedlichen Gefäßen nicht

davon ausgegangen werden kann, dass ein Umfüllen verlustfrei abläuft, wurden 0,01g ergänzt. Diese beiden Reaktanten wurden vermischt und in das Reaktionsgefäß gefüllt (durch den rechten Ausgang des Dreihalskolbens, das Thermometer wurde danach wieder eingeführt). Daraufhin wurden die Ventile der beiden Kolben geöffnet und die Waage tariert. Nach dem Start der Messsoftware wurde das Ventil des Tropftrichters geöffnet und damit gelangte das Wasser auf die beiden anderen Reaktanten. Die Freisetzung des Wasserstoffs bedingt dann ein Ausfließen des Wassers aus den Kolben in den Becher, wodurch die Waage eine höhere Masse misst. Durch die chemische Reaktion entsteht außerdem (im Inneren der Reaktionskammer) eine höhere Temperatur, diese wurde über die Thermospannung eines Typ K Thermoelements erfasst. Die typische Empfindlichkeit eines solchen Thermoelements liegt bei  $41\mu V/^{\circ}C$ . Die Umgebungstemperatur wurde mit einem Typ T Thermoelement gemessen. Für die Auswertung der Experimente wurde die Differenz von Reaktionstemperatur und Raumtemperatur berechnet.

Die aktuelle Temperatur im Reaktionsgefäß, die Umgebungstemperatur und die von der Waage gemessene Masse wurden über eine Zeit von 3600s aufgezeichnet. Danach wurde das Experiment abgebrochen und die Reaktionskammer geöffnet.

### 6.3. Verarbeitung der Produkte

Nach Ablauf der Reaktion wurden die entstandenen Produkte samt den HMGS mit Wasser aus dem Dreihalskolben herausgespült. Um die Kugeln zu separieren und alle anderen Reaktionsprodukte, evtl. vorhandene Edukte und das hinzugefügte Wasser zu entfernen, wurde das Gemisch mittels Papierfilter (*Whatman Filter Papers*, Grade 54:  $22\mu m$ ,  $39sec/100ml$ ) gefiltert, siehe Abbildung 6.2.

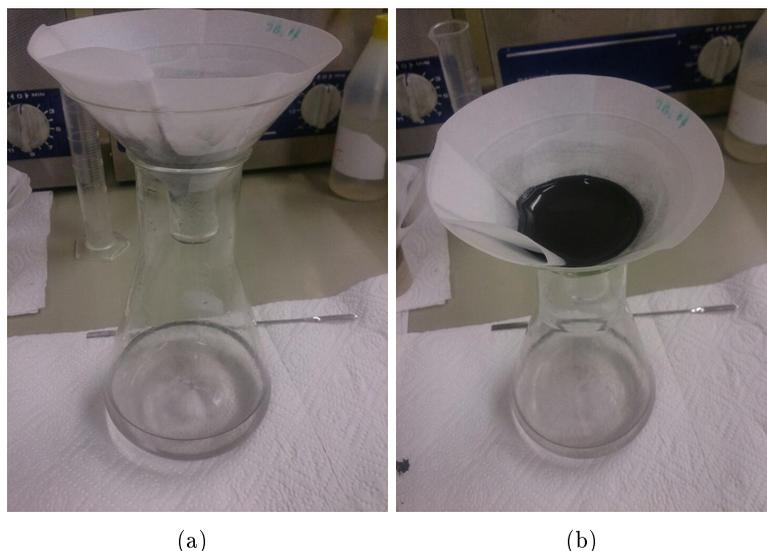


Abbildung 6.2: Waschen und Filtern der bereits verwendeten HMGS zur Entfernung der Reaktionsprodukte und zum Auswaschen der Säure, (a) Ansicht von vorne, (b) Ansicht von oben

Um eine hinreichend gute Reinigung zu erreichen, wurde das gefilterte Konzentrat mehrere Male mit destilliertem Wasser aufgeschwemmt und erneut gefiltert.

Die Wiederverwendbarkeit der beschichteten HMGS für einen neuerlichen Einsatz als Katalysator stellte stets ein Problem dar [30,31]. Die katalytische Wirkung nahm nach der 1. Verwendung extrem stark ab bzw. verschwand komplett. Dies wurde auch im Zuge dieser Arbeit in zahlreichen Experimenten beobachtet. Zuerst wurde versucht, den Katalysator mittels thermischer Energie zu reaktivieren. Dazu wurden einmal verwendete Kugeln in einem Ofen (*Nabertherm P 330*) auf bis zu  $400^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Dies brachte nicht die gewünschte Wirkung. Um zu erkennen, welcher Effekt für diese Abnahme verantwortlich ist, wurden HMGS mit einem entsprechenden Katalysatormaterial beschichtet und in destilliertem Wasser gekocht. Da die Hydrolyseversuche stets bei Normaldruck stattgefunden haben, konnte dort keine höhere Temperatur erreicht werden. Dann wurden die gekochten Kugeln dem eigentlichen Experiment zugeführt und die katalytische Wirkung blieb erhalten. Da die Erwärmung in Wasser der einzige physikalische Effekt der Hydrolyse ist, muss die aufgetretene Deaktivierung des Katalysators chemisch bedingt sein. Die Hydrolyse von Natriumborhydrid führt zu einer Erhöhung des pH-Werts (Flüssigkeit wird basisch), darum wurde versucht, die HMGS nach dem Waschen einer Säure auszusetzen, um die katalytische Wirkung zu reaktivieren. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

1. Nach der ersten Verwendung der Kugeln diese, wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, waschen, um das bei der Reaktion entstandene Natriummetaborat und eventuell vorhandene Reaktionsprodukte zu entfernen.
2. Die so gefilterten Kugeln mit  $10\text{ml}$  destilliertem Wasser vermischen.

3. 2ml 64 bis 66%ige Salzsäure dazugeben und gut vermischen.
4. Mit zusätzlichem destilliertem Wasser erneut filtern, siehe Abbildung 6.2.
5. Zusätzlich noch 2 mal mit destilliertem Wasser spülen.
6. Optional wurde angedacht, die Kugeln im Papierfilter in einem Ofen bei niedriger Temperatur zu trocknen. Dies wurde allerdings nie ausgeführt, da die verwendeten Papierfilter innerhalb von 24 Stunden ausreichend trocken waren.

Nach diesem Prozess wurden die so reaktivierten HMGS wieder dem Hydrolyseexperiment unterzogen und die katalytische Wirkung blieb erhalten. Da ein entsprechender katalytischer Effekt nur bei Schichten mit Ruthenium beobachtet werden konnte, wurden auch nur mit diesen die re-use-Versuche ausgeführt. Für genaue Ergebnisse siehe 6.4.2.

#### 6.4. Ergebnisse der Hydrolyse

Der Aufbau der Anlage bzw. die Vorgehensweise bei den Experimenten wurden bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben. Hier soll ein Überblick über besondere Einstellungen der verwendeten Geräte bzw. aufgetretene Probleme gegeben werden und im Anschluss die entsprechenden Ergebnisse präsentiert und diskutiert werden.

**Die verwendete Waage** war eine *KERN PCB 6000-0* (max. 6000g,  $d = 1g$ ), siehe Abbildung 6.1. Diese besitzt einen seriellen Anschluss, welcher mit einem Computer verbunden werden konnte. Dort wurden wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben die Zeit, die Temperatur und die Masse mittels eines *LabView*-Programms aufgezeichnet. In diesen Aufzeichnungen waren stets in unregelmäßigen Abständen Fehler enthalten. Diese waren im Wesentlichen leere Zeilen und das Auftreten eines Einheitensymbols bei der Masse ( $g$ ). Da jene Fehler weder durch Einstellungen an der Waage selbst noch durch Änderungen im *LabView*-Programm entfernt werden konnten, war es notwendig, diese in einem eigenen Schritt zu beheben. Weil im Zuge dieser Arbeit 146 Hydrolyseexperimente (siehe A.3) durchgeführt wurden und die Fehler wie bereits erwähnt in unregelmäßigen Abständen auftraten, schien eine händische Korrektur ausgeschlossen. Darum wurde ein *VBA-Makro* in *Microsoft Excel* erstellt, welches diese Fehler automatisch erkennt und korrigiert. Im Falle der auftretenden Formelzeichen wurden die entsprechenden Zeilen einfach gelöscht. Da durchschnittlich alle 0,2s die Werte aufgezeichnet wurden und das Experiment stets 3600s dauerte, schien der Verlust dieser Daten vertretbar. Der Source Code dieses Makros ist im Anhang A.4 gegeben. Ein weiteres Problem stellte die Messung der Wassermenge durch die Waage selbst dar. Diese erkannte kleine und langsame Änderungen nicht als Änderung der Masse an. Dies wurde beobachtet, wenn ein Hydrolyseexperiment sehr langsam ablief, aber doch Wasserstoff freigesetzt wurde und die Waage nach Ablauf der Zeit noch immer 0g anzeigte. Das liegt an der *Auto-Zero-Funktion* der verwendeten Waage. Diese bewirkt, dass die Waage kleine Änderungen der Masse ignoriert (*Stabilitätskompensation*). Das Deaktivieren dieser Funktion bewirkt allerdings, dass die Anzeige der Waage unruhiger wird [62]. Um genauere Messungen durchführen zu können, wurde dieser Effekt toleriert.

**Die Ausbeute an Wasserstoff** war bei manchen (gut funktionierenden) Katalysatoren höher als theoretisch möglich, siehe Kapitel 2.1.1. Der Ursprung dieser Differenz konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da keine weiteren Einflussfaktoren erkannt wurden. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass bei den betroffenen Experimenten der gesamte Wasserstoff aus dem Natriumborhydrid freigesetzt wurde.

**Der Verlauf** einer solchen Hydrolyse von Wasserstoff bzw. die aufgezeichneten Werte verhalten sich wie in Abbildung 6.3 gezeigt.

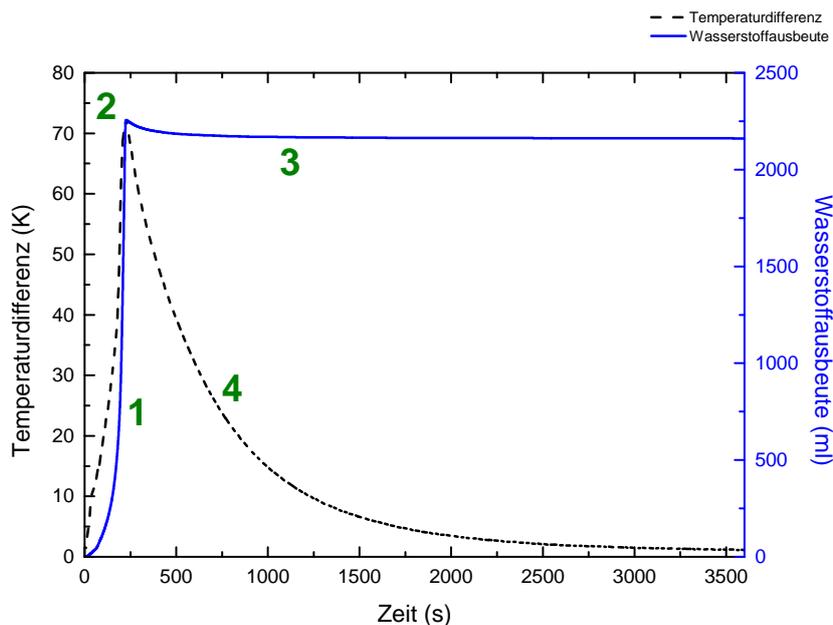


Abbildung 6.3: Typischer Verlauf der Hydrolyse von Natriumborhydrid unter Anwesenheit eines Katalysators: (1) Kinetik der Reaktion, (2) Maximum der Temperatur und Abbruch der Reaktion, (3) Verringerung der Wassermasse durch Abkühlung, (4) Verlauf der Abkühlung

Die beiden Messwerte, Reaktionstemperatur(differenz) und Menge des freigesetzten Wasserstoffs, weisen ein Maximum zum gleichen Zeitpunkt auf. Dies ist dadurch bedingt, dass zum Zeitpunkt des Abbruchs der Reaktion der gesamte (maximal mögliche) Wasserstoff freigesetzt wurde und die Temperatur in diesem Moment am höchsten ist. Danach kühlt das System ab und auch die angezeigte Masse verringert sich wieder, darauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Der in Abbildung 6.3 gezeigte Verlauf stellt eine Reaktion unter Anwesenheit eines sehr gut funktionierenden Katalysators dar. Bereich 1 beschreibt die Kinetik der Reaktion, sowohl die Temperatur als auch die Menge des freigesetzten Wasserstoffs steigen stark an. Im Punkt 2 weist die Temperatur ein Maximum auf, da dort der gesamte Wasserstoff freigesetzt wurde und die Reaktion abrupt stoppt. Dies ist auch optisch zu beobachten.

Danach sinkt die Temperaturdifferenz bis zum Wert 0, nähert sich also der Umgebungstemperatur an (Bereich 4). Dies entspricht einer normalen Abkühlung. Die Menge an freigesetztem Wasserstoff weist ebenfalls ein Maximum auf und sinkt danach leicht. Das liegt daran, dass bei den hier erreichten Temperaturen (bis zu  $96^{\circ}\text{C}$ ) das Wasser siedet und daher ein nicht vernachlässigbarer Teil verdampft. Das stellt ein zusätzliches Volumen dar, welches Wasser aus den Kolben fließen lässt und so die Anzeige der Waage erhöht. Beim Abkühlen der gesamten Apparatur kondensiert dieser Wasserdampf wieder. Dies ist durch Wasserbildung in allen Armaturen (Y-Stück, Schläuche, usw.) bemerkbar. Danach bleibt die Menge des freigesetzten Wasserstoffs bis zum Ende des Experiments konstant (Bereich 3). Als Messwert für die freigesetzte Menge dient daher der letzte gemessene Wert der Wassermasse nach Ablauf der 3600s.

**Die unterschiedlichen Materialien** weisen teils einen großen Unterschied in ihrer katalytischen Wirkung auf. Allerdings ist auch hier erkennbar, dass die Menge an freigesetztem Wasserstoff und die maximal erreichte Temperatur(differenz) stark korrelieren. Dies entspricht auch dem Verständnis der Reaktion bzw. des Experiments. Die unterschiedlichen Materialien sind in Abbildung 6.4 bezüglich der Wasserstoffausbeute und der erreichten Temperaturdifferenz gegenübergestellt. Dabei wurden folgende Schichtsysteme untersucht (siehe auch Kapitel A.2):

- **ohne**: ohne Beschichtung
- **Cu(O<sub>x</sub>)**: Kupferoxidschichten
- **1-4301**: Edelstahl
- **Pt**: Platinschichten
- **J2**: Titanoxidschicht als Haftvermittler und eine Katalysatorschicht aus co-gesputtertem (siehe Kapitel 2.3.4) Titanoxid und Rutheniumoxid
- **JG**: Gradientenschicht  $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}$  mit einer Katalysatorschicht aus metallischem Ruthenium
- **Ru**: metallisches Ruthenium ohne Haftvermittlerschicht
- **RuO<sub>x</sub>**: Rutheniumoxid ohne Haftvermittlerschicht

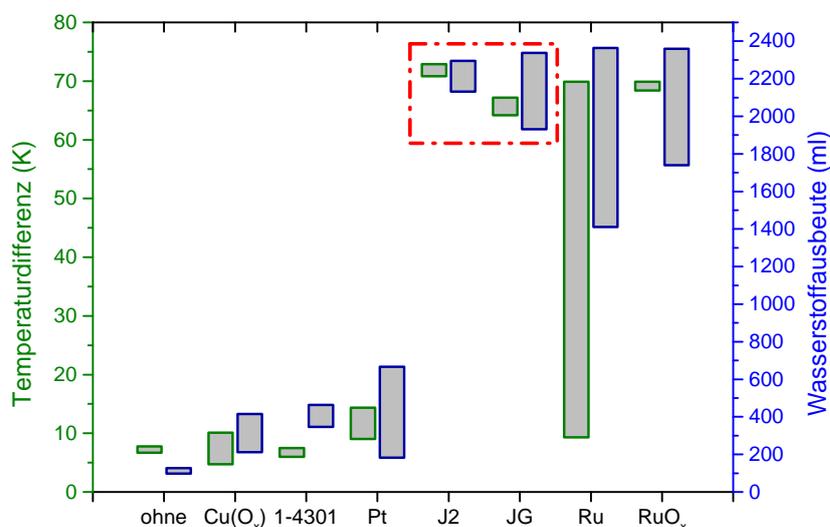


Abbildung 6.4: Temperaturbereiche und Wasserstoffausbeuten der unterschiedlichen Materialien: J2... Titandioxid als Haftvermittler und co-gesputtertes Titandioxid und Rutheniumoxid als Katalysatorschicht, JG... Gradientenschicht als Haftvermittler und metallisches Ruthenium als Katalysatorschicht

Wie erwartet zeigte sich ohne Katalysator nur eine sehr geringe Wirkung. Diese entspricht der Selbsthydrolyse von Natriumborhydrid, siehe Kapitel 4.3. Sowohl bei Verwendung von Kupfer bzw. unterschiedlichen Kupferoxiden als auch von Eisen bzw. Edelstahl konnte keine nennenswerte Verbesserung des Reaktionsverhaltens erzielt werden. Beim Einsatz von Platin als Beschichtung verbesserte sich dieses zumindest merkbar. Ausschließlich die Verwendung von Ruthenium führte zum gewünschten Erfolg. Dieses wurde im Wesentlichen in 3 verschiedenen Konfigurationen (siehe Kapitel 6.4.2) getestet. All diese unterschiedlichen Schichten zeigten eine hervorragende katalytische Wirkung, welche im Zuge dieser Arbeit mit keinem anderen Material erreicht werden konnte. Metallisches Ruthenium sowie Rutheniumoxid weisen ein gutes Katalyseverhalten auf, welches allerdings in manchen Fällen nicht in vollem Ausmaß zum Vorschein kam. Dies ist an den hohen Balken in Abbildung 6.4 erkennbar. Ob eine einzelne Probe tatsächlich die gewünschte Kinetik hervorrufen wird, konnte im Vorfeld manchmal nicht bestimmt werden. Außerdem weisen beide (auch unter Verwendung von Titandioxid als Haftvermittlerschicht) ein sehr schlechtes Haftvermögen auf, welches eine Wiederverwendung ausschließt. Die J2 und JG Proben schnitten im Vergleich am besten ab (hohe präzise katalytische Wirkung und voraussagbarer Effekt). Auf diese beiden Konfigurationen wird im Kapitel 6.4.2 noch näher eingegangen.

#### 6.4.1. Platin als Katalysator

Wie bereits beschrieben hat Platin einen weitaus geringeren Effekt auf die Hydrolyse von Natriumborhydrid als Ruthenium (im direkten Vergleich nur etwa 20%). Da Platin aber als wirksamer Katalysator bekannt war, wurden einige Versuche unternommen, um den Katalyseeffekt zu optimieren. Im Besonderen wurden bei der Herstellung der Schichten die Parameter variiert. Dies kann zu einer anderen Schichtstruktur führen, in jedem Fall aber zu einer unterschiedlichen Schichtdicke. In Abbildungen 6.5 und 6.6 ist der Reaktionsverlauf von unterschiedlich hergestellten Platinproben gezeigt. Dabei konnte kein wesentlicher Einfluss der Schichtdicke auf die Auswirkungen im Hydrolyseversuch beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Experimente mit Platin durchgeführt.

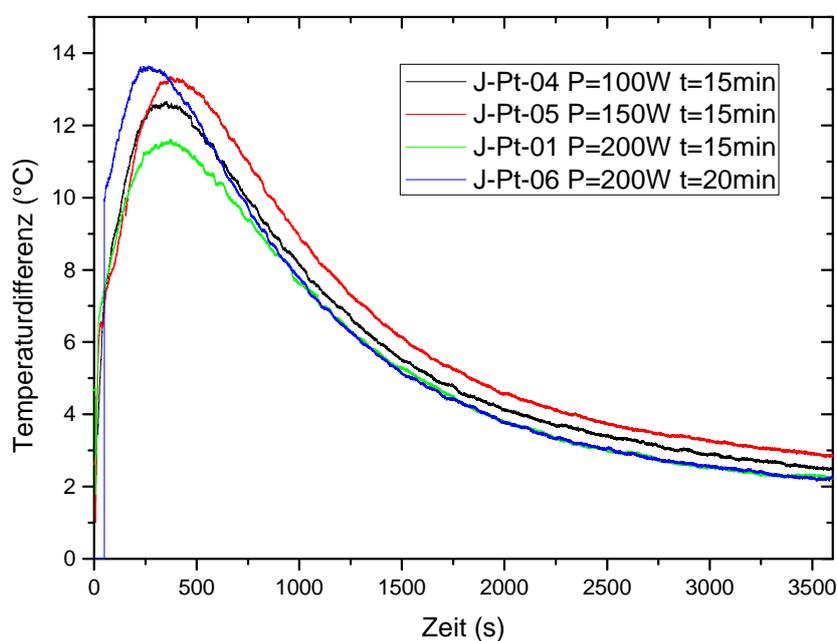


Abbildung 6.5: Einfluss der Beschichtungsparameter Leistung und Beschichtungsdauer auf das katalytische Verhalten von Platin im Bezug auf die erreichte Temperaturdifferenz.

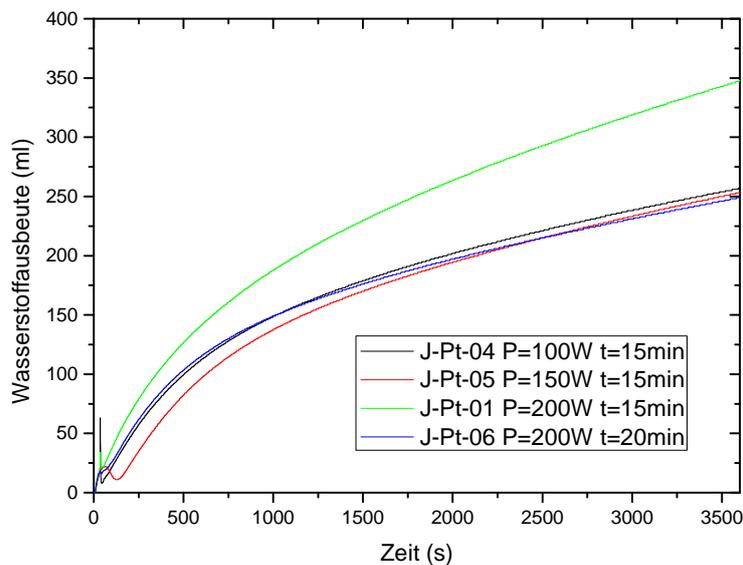


Abbildung 6.6: Einfluss der Beschichtungsparameter Leistung und Beschichtungsdauer auf das katalytische Verhalten von Platin im Bezug auf die Menge an freigesetztem Wasserstoff.

#### 6.4.2. Ruthenium als Katalysator

Ruthenium wies von allen in dieser Arbeit verwendeten Materialien das beste katalytische Verhalten auf. Allerdings besitzt Ruthenium auf Glas eine sehr schlechte Haftung sowohl auf planen Substraten als auch auf HMGS. Dies wurde bei den Versuchen, die Beschichtungsrate für Ruthenium zu bestimmen (siehe Kapitel 5.3.1), festgestellt. Denn dabei löste sich die Rutheniumschicht sehr leicht (bereits durch leichte Berührung) vom Substrat. Die Hydrolyse wurde zwar durch mit Ruthenium beschichtete HMGS in hohem Maße beschleunigt, allerdings wurde bereits bei der ersten Verwendung die Schicht teilweise abgewaschen. Dies war aufgrund der Änderung der Farbe (von dunkel grau auf hellgrau bis weiß) optisch erkennbar. Daher wurde die bereits bekannte Variante mit einer Gradientenschicht aus Titandioxid als Trägermaterial näher untersucht und als Vergleich eine reaktiv-co-gesputterte Schicht aus Titan- und Rutheniumoxid entwickelt. Bei diesen beiden Schichtsystemen ist ebenfalls eine Ablösung der Schicht bemerkbar (siehe Abbildung 6.7), allerdings erst nach mehrmaliger Verwendung.

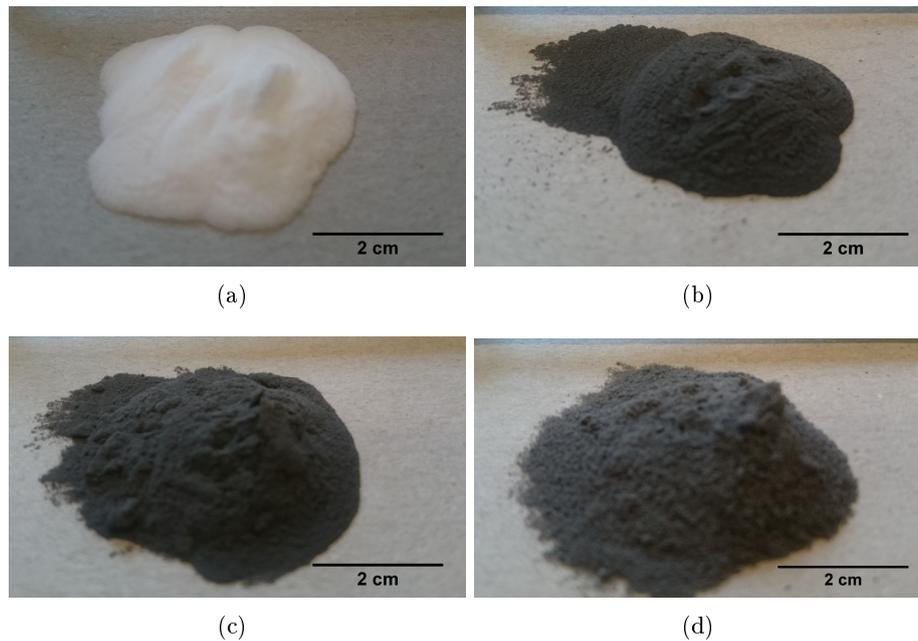


Abbildung 6.7: Fotos von unbeschichteten (a), mit Ruthenium beschichteten (b), einmal verwendeten (c) und viermal verwendeten (d) HMGS

**Die Gradientenschicht** (auch als *J2-Proben* bezeichnet) besteht aus einer Gradientenschicht als Haftvermittler und metallischem Ruthenium als Katalysatorschicht. Diese sind daher wie folgt aufgebaut (von innen nach außen):

1. Titandioxid, dieses weist eine sehr gute Haftung auf Glas auf
2. Titanmonoxid, diese Zwischenphase wurde durch Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks auf etwa  $1/3$  des Ausgangswertes erreicht.
3. metallisches Titan
4. metallisches Ruthenium

**Die reaktiv-co-gesputterte Schicht** (abgekürzt auch als *JG-Proben* bezeichnet) besteht wiederum aus einer Haftvermittlerschicht und einer Katalysatorschicht, mit dem Unterschied, dass der Katalysator nicht metallisch und nicht in Reinform enthalten ist. Die JG-Schicht ist daher wie folgt aufgebaut (von innen nach außen):

1. Titandioxid, wiederum aufgrund der guten Haftung auf Glas
2. reaktiv co-gesputterte Schicht aus
  - Titandioxid
  - Rutheniumdioxid

Bei der Herstellung dieser Schicht wurde zuerst, wie bei beinahe allen Proben, Titandioxid reaktiv abgeschieden, um eine gute Haftung auf den HMGS zu gewährleisten. Dabei wurde aber im Vergleich zu den JG-Proben das Titantarget mit nur 200W betrieben. Danach wurde auch das Rutheniumtarget aktiviert und beide Metalle bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{O_2} = 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$  reaktiv abgeschieden. Dadurch entsteht eine Schicht aus einer Mischung dieser beiden Oxide. Dies wurde ausgeführt, da sowohl Titandioxid als auch Rutheniumdioxid eine Rutilstruktur<sup>2</sup> aufweisen.

Wie bereits in Kapitel 6.3 beschrieben, lässt sich der Katalysator durch Salzsäure (auch Essigsäure wurde getestet und zeigte den gleichen Effekt) reaktivieren. Allerdings gehen beim Auswaschen der Reaktionsprodukte bzw. der Säure immer ein Teil der HMGS verloren. Diese sind entweder zu klein und können den Papierfilter passieren bzw. der größere Teil bleibt im Filterpapier hängen und steht danach nicht mehr für weitere Experimente zur Verfügung. Um daher bei den re-use-Versuchen mit der gleichen Menge an beschichteten HMGS arbeiten zu können, mussten immer 2 Proben einer Stufe zu einer Probe für den nächsten Versuch kombiniert werden. Der genaue Verlauf ist für J2- und JG-Proben in den Abbildungen 6.8 und 6.9 dargestellt. Daraus ergibt sich, dass bei einer begrenzten Menge an Ausgangsstoff auf jeder weiteren Stufe weniger Experimente durchgeführt werden können.

In Abbildung 6.10 sind die Mengen des freigesetzten Wasserstoffs der re-use-Versuche der J2 und JG Proben dargestellt. Hier lässt sich erkennen, dass bei den co-gesputterten Schichten erst bei der 4. Verwendung die Menge des Wasserstoffs merkbar abnimmt bzw. keine Abnahme bei den Gradientenschichten erfolgt. Allerdings ist hier zu bemerken, dass bei der 4. Verwendung lediglich ein Experiment durchgeführt werden konnte, da dafür bereits mindestens 14 Vorgängerversuche nötig waren (siehe Abbildungen 6.8 und 6.9).

---

<sup>2</sup>tetragonale Kristallstruktur in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$ , thermodynamisch günstigste Struktur von Titandioxid mit den Gitterparametern  $a = 4,59 \text{ \AA}$  und  $c = 2,96 \text{ \AA}$

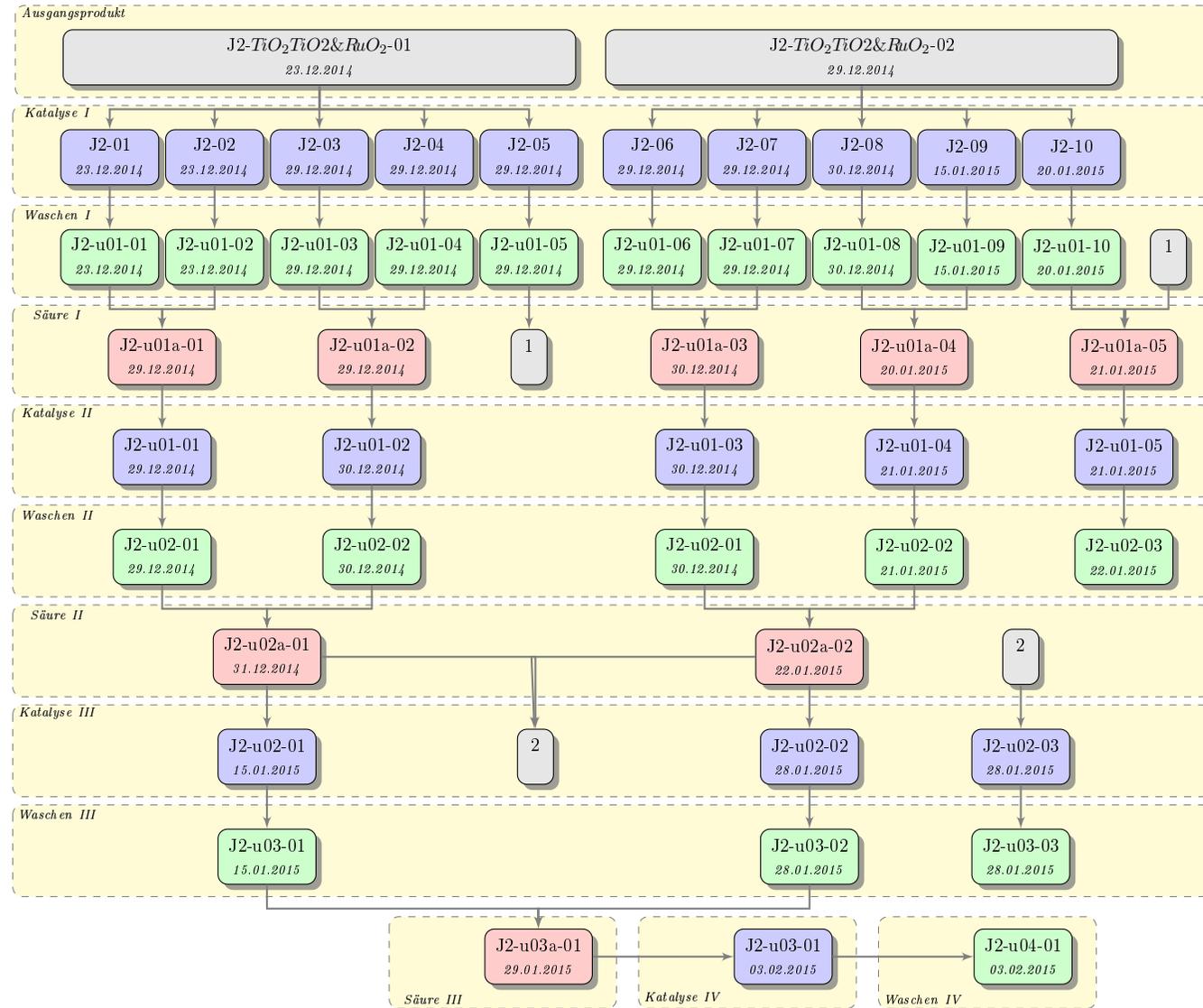


Abbildung 6.8: Verlauf der re-use-Experimente der J2-Proben

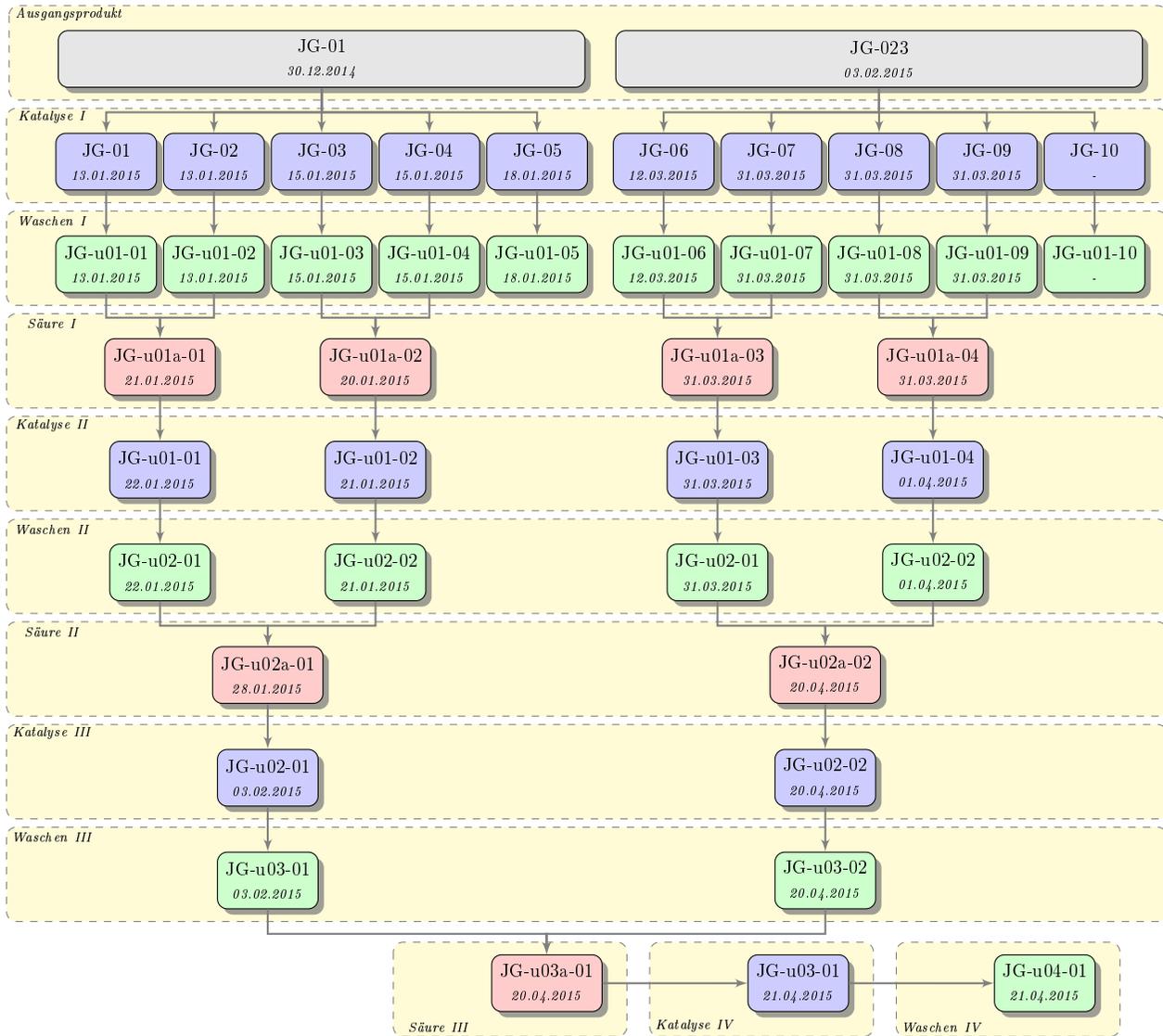


Abbildung 6.9: Verlauf der re-use-Experimente der JG-Proben

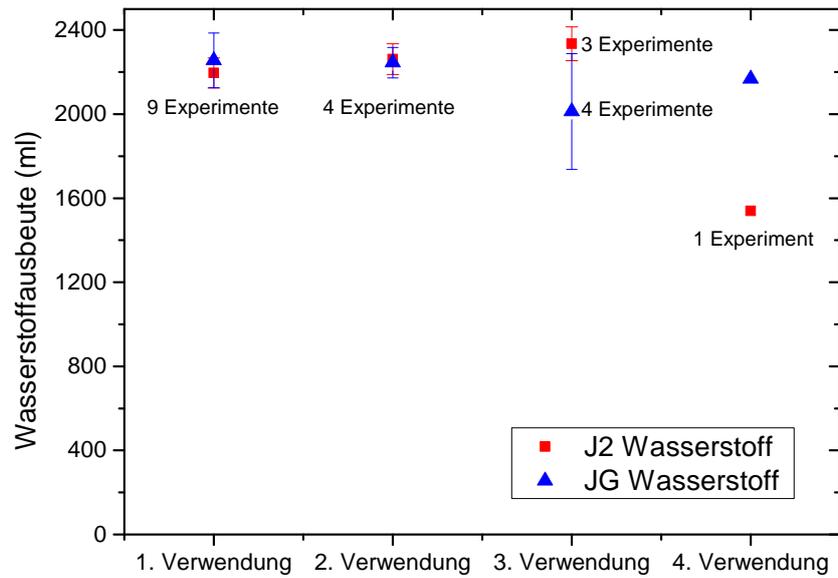


Abbildung 6.10: Entwicklung der katalytischen Eigenschaften bei der Wiederverwendung in Bezug auf die Wasserstoffausbeute

In Abbildung 6.11 sind die beiden Konfigurationen des Katalysators in Bezug auf die erreichte Temperatur gegenübergestellt. Dabei ist erkennbar, dass hier sowohl die J2 als auch die JG Proben beim 4. Versuch eine deutlich schlechtere Performance aufweisen. Außerdem scheint, zumindest bei den Gradientenschichten, der Zeitpunkt des Erreichens der Temperatur (und damit der Zeitpunkt, an dem die Reaktion vollständig abgeschlossen ist) nach hinten verschoben, wobei der Fehlerbereich betreffend Zeitpunkt bei der 3. Verwendung sehr groß ist.

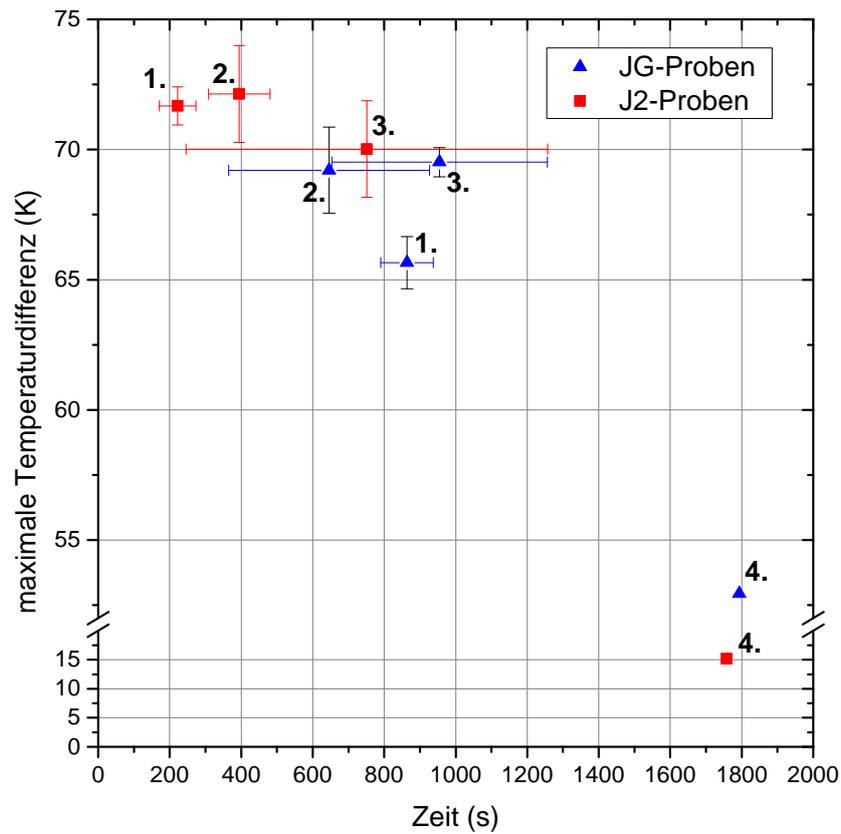


Abbildung 6.11: Maximal erreichte Temperatur während der Hydrolyse von J2 und JG Proben bei der Wiederverwendung

In den Abbildungen 6.12 und 6.13 sind typische Temperaturverläufe der J2 bzw. JG Proben dargestellt. In den Abbildungen 6.14 und 6.15 sind typische Verläufe der Menge des freigesetzten Wasserstoffs dargestellt. Dabei lässt sich zwar erkennen, dass die Kinetik der Reaktion bei den JG Proben bei der 4. Verwendung deutlich der Kinetik der vorherigen Versuche ähnelt, dies ist bei den J2 Proben nicht der Fall. Allerdings beruht dies, wie bereits erwähnt, auf lediglich einem Experiment.

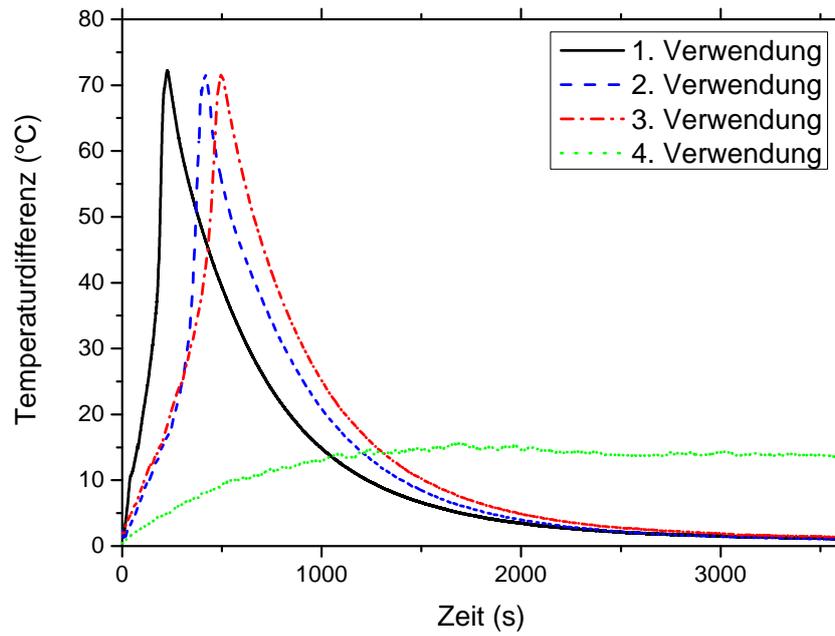


Abbildung 6.12: Temperaturverlauf der Hydrolyse mit den co-gesputterten J2 Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung

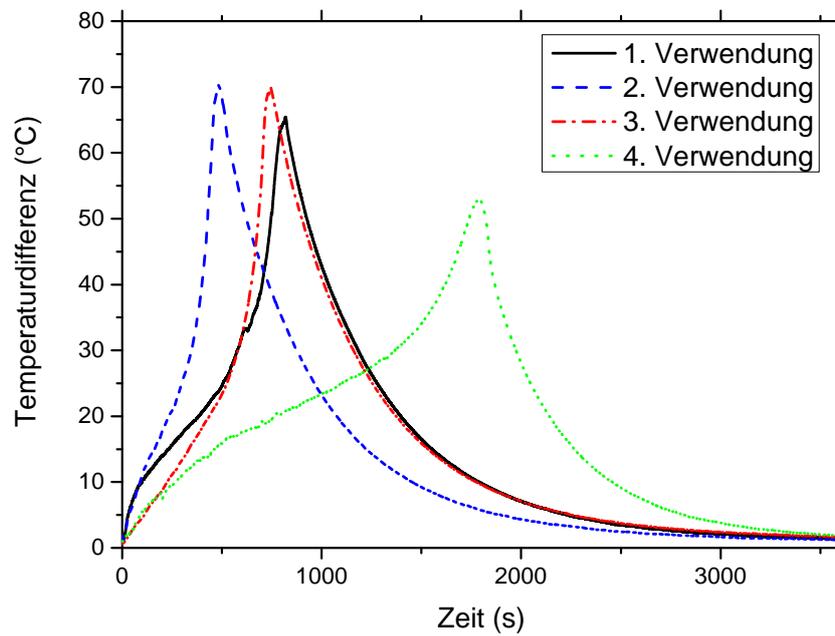


Abbildung 6.13: Temperaturverlauf der Hydrolyse mit den JG Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung

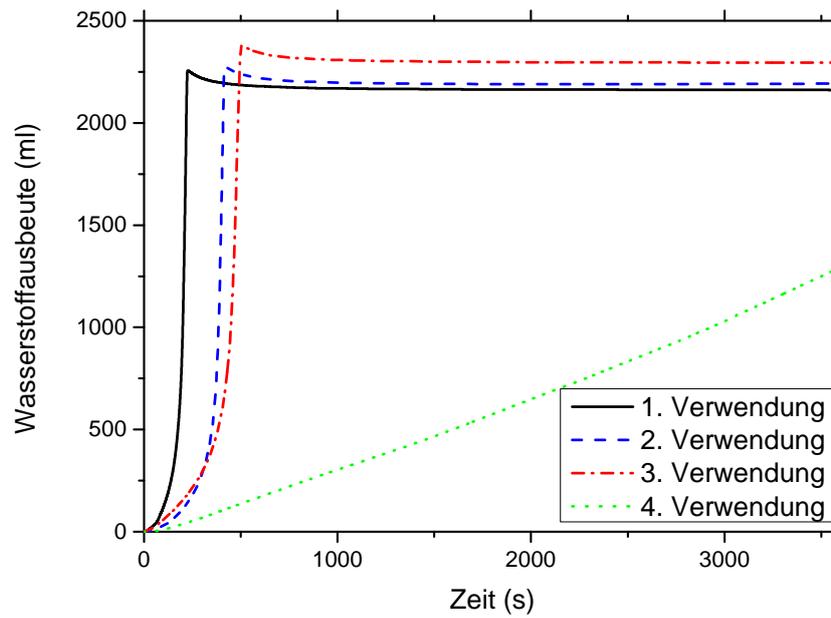


Abbildung 6.14: Verlauf der Wasserstoffausbeute der Hydrolyse mit den co-gesputterten J2 Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung

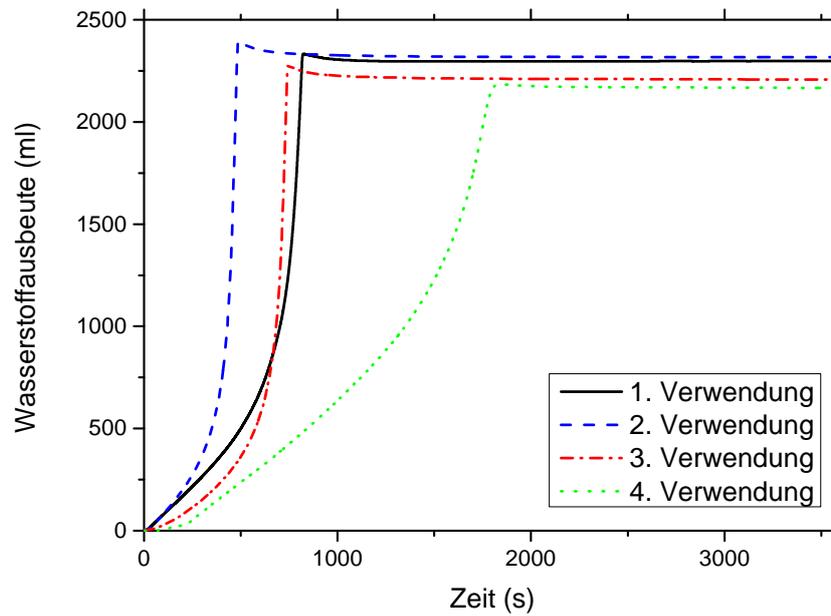


Abbildung 6.15: Verlauf der Wasserstoffausbeute der Hydrolyse mit den JG Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung

Um die Veränderung der Oberfläche der verwendeten HMGS zu untersuchen, wurden

von jedem Zwischenschritt (siehe Abbildungen 6.8 und 6.9) SEM-Aufnahmen erstellt, siehe Abbildungen 6.16 und 6.17. Auf diesen kann eine Reduktion des *Anti-Caking-Agents* mit jedem Schritt erkannt werden. Um hier allerdings eine quantitative Beschreibung zu finden, müssten mehrere Kugeln der selben Stufe untersucht werden, dies würde wiederum den Rahmen dieser Arbeit deutlich übersteigen. Die Aufnahmen in den beiden Abbildungen sind daher nicht exemplarisch, sondern nur als Stichproben zu sehen. Im Besonderen die auf den Abbildungen 6.16 (b), 6.17 (b) und 6.17 (c) zu erkennenden Krater konnten weder auf allen Kugeln gefunden werden, noch konnte herausgefunden werden wie diese entstehen. Dass es sich hier um Krater handelt liegt nahe, da ein deutlich hellerer Rand zu sehen ist, welcher (bedingt durch den Spitzeneffekt) auf eine Kante hindeutet.

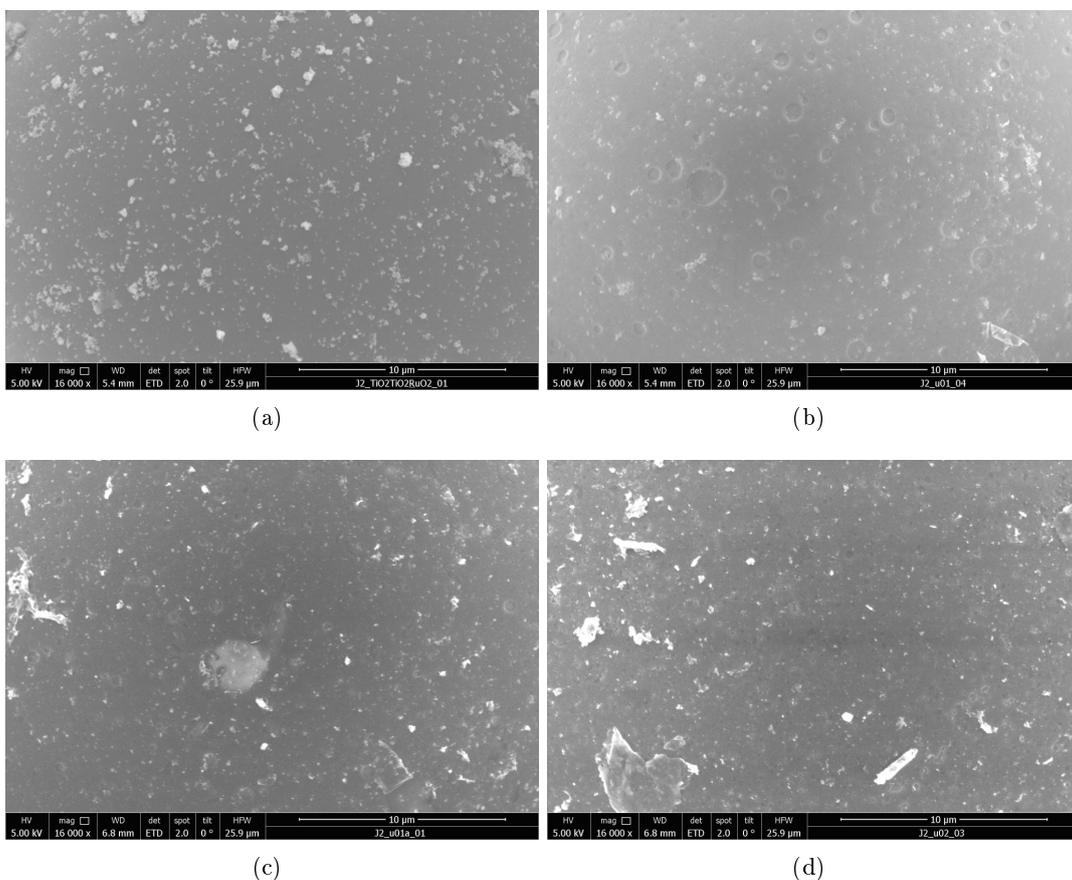


Abbildung 6.16: SEM-Aufnahmen von Kugeloberflächen vor und nach den Hydrolyseexperimenten, diese wurden bei einer Beschleunigungsspannung von  $5kV$  und einer Vergrößerung von  $16000\times$  aufgenommen; Proben bis zur 2. Verwendung: (a) vor der ersten Verwendung, (b) nach der 1. Verwendung, (c) vor der 2. Verwendung, (d) nach der 2. Verwendung

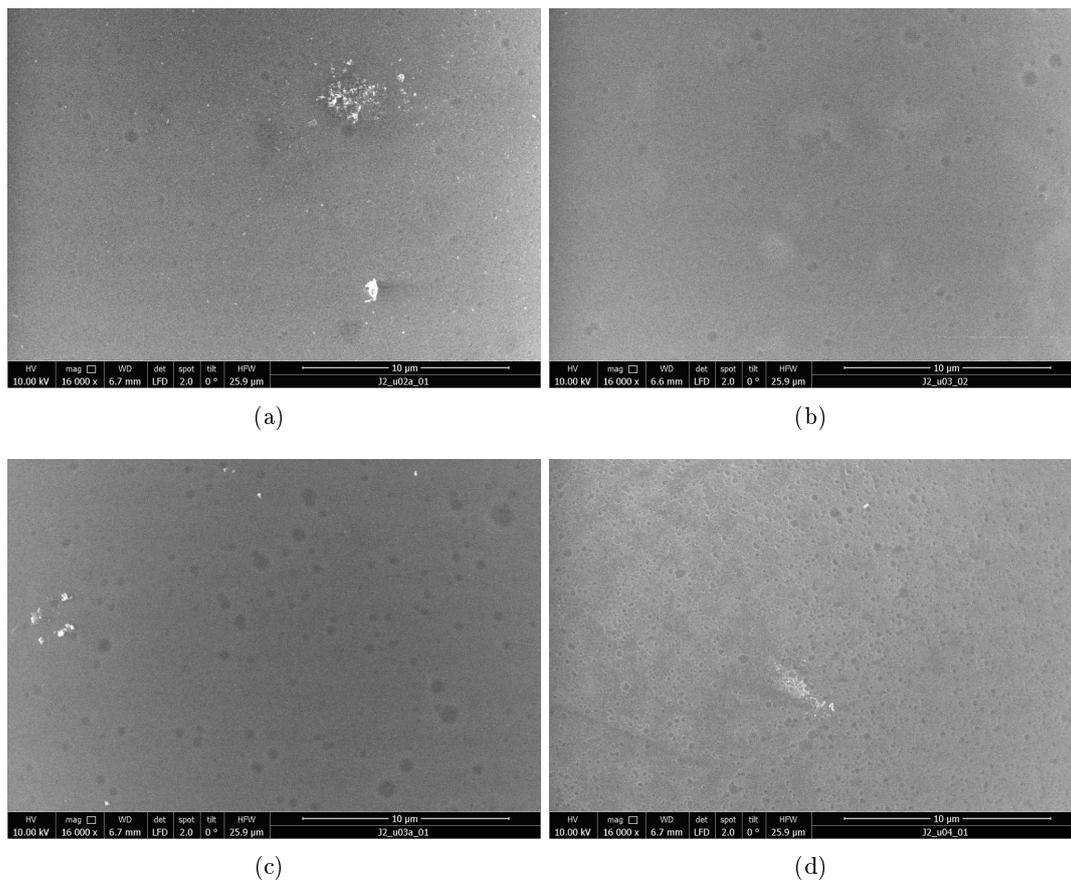


Abbildung 6.17: Fortsetzung von Abbildung 6.16 bis zur 4. Verwendung: (a) vor der 3. Verwendung, (b) nach der 3. Verwendung, (c) vor der 4. Verwendung, (d) nach der 4. Verwendung

Der Verlust des *Anti-Caking-Agents* führt zu einem teilweise Verlust des Katalysatormaterials und damit zur Abnahme der katalytischen Wirkung.

#### 6.4.3. Sonstige Katalysatoren

Sowohl Eisen als auch vor allem Kupfer(oxid) schienen nach einer Literaturrecherche vielversprechende Katalysatormaterialien zu sein. Diese wären vor allem im Hinblick auf die hohen Kosten für Ruthenium äußerst interessant. Allerdings konnte im Zuge dieser Arbeit keine ausreichende Wirkung der gesputterten Schichten gezeigt werden. Bei beiden Materialien wurden allerdings keineswegs hochreine Targets verwendet. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein anderes, im Targetmaterial vorhandenes Element, diese Katalyse stört. Vor allem bei Eisen, da hier der Edelstahl 1.4301 verwendet wurde, welcher lediglich aus  $\approx 70\%$  Eisen besteht, siehe Kapitel 4.3.4. Ein weiteres Problem, welches beim Sputtern dieses Werkstoffs auftrat war, dass sich das Target durch die

thermische Belastung aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Stahl ( $15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [44]) stark verzogen hat, was zu einer schlechten Kühlung desselben führt und daher den Sputterprozess negativ beeinflusst (siehe Abbildung 6.18).



Abbildung 6.18: Durch die thermische Belastung beim Sputtern verbogenes Edelmetalltarget.

Dieser Effekt könnte durch den Einsatz eines warmfesten Edelstahls mit einem höheren Wärmeleitkoeffizienten verringert werden. Allerdings sind Edelstähle mit diesen Eigenschaften meist magnetisierbar und daher für das Magnetronsputter-Verfahren ungeeignet. Außerdem würde der Einsatz dieser Edelstähle das Problem des *niedrigen* Eisengehalts nicht lösen. Eine weitere Möglichkeit die thermische Belastung zu verringern wäre, bei weniger Leistung zu beschichten, dies führt allerdings zu einer Reduktion der Beschichtungsrate und erhöht dementsprechend die Beschichtungsdauer.

#### 6.4.4. Befüllte HMGS

Das in diesem Kapitel beschriebene Experiment wurde auch bei Verwendung von wasserstoffbefüllten Kugeln durchgeführt. Allerdings konnte dabei nicht mehr Wasserstoff freigesetzt werden als bei den Experimenten ohne Füllung. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass zum Zeitpunkt dieser Versuche kein Wasserstoff mehr in den Kugeln vorhanden war. Eine Wiederholung dieses Experiments war aufgrund des großen Aufwands nicht möglich.

## 7. Diskussion und Ausblick

Die Grundlage dieser Arbeit ist die Entwicklung eines hybriden Wasserstoffspeichersystems, welches die Vorteile von 2 verschiedenen Verfahren der Wasserstoffspeicherung verbinden soll. Hohle Mikrogaskugeln wurden mit einem Katalysator beschichtet, der die Hydrolyse von Natriumborhydrid ermöglicht bzw. beschleunigt. Dabei lag der Fokus auf dem Finden eines geeigneten Katalysators und darauf, diesen durch Magnetronspütering auf die HMGS aufzubringen. Daraus ergaben sich 2 Problemstellungen: einerseits die Ablösung der katalytischen Schicht während der chemischen Reaktion und andererseits die Deaktivierung des Katalysators durch die Hydrolyse.

**Als Katalysator** wurde Ruthenium identifiziert, welches als einziges Material eine vollständige Freisetzung des Wasserstoffs aus dem Natriumborhydrid bewirkt. Das Problem der extrem schlechten Haftung auf Glas sowohl von metallischem Ruthenium als auch von reaktiv gesputtertem Rutheniumdioxid wurde durch 2 verschiedene Schichtsysteme gelöst:

- Gradientenschicht aus Titandioxid, einer Zwischenschicht mit weniger Sauerstoffgehalt, einer metallischen Schicht aus Titan und darauf eine metallische Schicht Ruthenium
- Haftvermittlerschicht aus Titandioxid und darauf eine reaktiv co-gesputterte Schicht aus Titandioxid und Rutheniumdioxid

Diese beiden Schichtsysteme wiesen einerseits die beste Haftung bzw. Haltbarkeit und zudem die besten katalytischen Eigenschaften auf. Die Versuche mit diesen Proben waren in hohem Grad reproduzierbar mit nur einer sehr geringen Abweichung der Wasserstoffausbeute bzw. der maximal erreichten Temperatur.

**Die Deaktivierung** der katalytischen Eigenschaften durch die chemische Reaktion wurde als chemischer Effekt identifiziert. Da die Hydrolyse von Natriumborhydrid im Allgemeinen basisch abläuft, wurden die Kugeln mit verdünnter Salzsäure behandelt. Dies reaktivierte den Katalysator und die Kugeln konnten erneut verwendet werden. Dieses Verhalten wurde bis zur 4. Verwendung untersucht und erst bei diesem Schritt stellte sich eine Verschlechterung der Wasserstoffausbeute bzw. der maximal erreichten Temperatur ein. Dies scheint durch eine Ablösung der Katalysatorschicht bedingt zu sein. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die reaktiv-co-gesputterten Schichten mit einer Haftvermittlerschicht aus Titandioxid die besten Voraussetzungen für eine Verwendung in diesem System erfüllen, denn im Vergleich zu den Gradientenschichten mit metallischem Ruthenium lassen diese die Reaktion schneller starten bzw. ablaufen. Dies wiederum ist für die Prozesssteuerung wichtig.

Um die erwähnte Ablösung der Schicht bzw. Verringerung der Schichtdicke weiter zu verhindern, ist es sinnvoll zu versuchen, den *anti-caking-agent* vor der Beschichtung von

der Oberfläche zu entfernen. Weiters ist nicht bekannt, wie sich die Schichten (im Besonderen die co-gesputterten) zusammensetzen und in welchem Verhältnis die unterschiedlichen Oxidationsstufen bzw. metallischen Atome vorliegen. Da ein katalytischer Effekt immer an der Oberfläche stattfindet, wurde im Zuge dieser Arbeit stets mit sehr dünnen Schichten gearbeitet. Allerdings wurde (mit Ausnahme von SEM) keine Analyse dieser Oberfläche durchgeführt.

Die Kinetik der Reaktion wurde nicht untersucht, da diese über zahlreiche Zwischenschritte abläuft, obwohl diese Erkenntnis das Verständnis dieses Systems erheblich verbessern würde. Der hier identifizierte Katalysator Ruthenium ist auf der Erde sehr selten und zusätzlich schwer zu isolieren und daher sehr teuer. Die anderen im Zuge dieser Arbeit vorgeschlagenen Katalysatoren sollten daher genauer untersucht werden. Als Alternativen zu Ruthenium gelten Rhodium und Palladium, welche hinsichtlich der Kosten keine Verbesserung bringen würden. Interessanter wäre eine weitere Untersuchung von Kupfer(oxiden) und Eisen, da diese erheblich billiger und im großen Maßstab verfügbar sind. Weiterer Aufwand sollte betrieben werden, um die Schichtdicken auf den HMGS direkt zu messen. Die in dieser Arbeit vorgeschlagene und getestete Variante mittels TEM (Probenpräparation mittels SEM, BSE und FIB) scheint eine Möglichkeit darzustellen, wenngleich hier noch einige Probleme gelöst werden müssen, insbesondere die Tatsache, dass stets mehrere Kugeln gemessen werden müssen, um eine statistisch signifikante Aussage zu erhalten.

Die Auswirkungen der Befüllung mit Wasserstoff auf den Katalysator bzw. die Auswirkungen der Schicht auf die erneute Freisetzung dessen konnte nicht untersucht werden. Dazu müssten Experimente mit befüllten Kugeln durchgeführt werden. Dieser Vorgang sollte wiederholt werden, um auch die Auswirkungen auf die Wiederverwendbarkeit des Katalysators untersuchen zu können. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Hydrolyse von Natriumborhydrid. Um die Diffusion des Wasserstoffs durch die Kugelschale zu ermöglichen, müsste eine Temperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  erreicht werden. Da für die Hydrolyse aber Wasser in flüssiger Form notwendig ist, muss das Experiment unter einem Druck von  $\approx 16\text{bar}$  durchgeführt werden.

Obwohl ein geeigneter Katalysator gefunden wurde und dieser in speziellen Konfigurationen bereits bis zu 4 Wiederverwendungen zulässt, welche durch eine Reaktivierung mittels Säure ermöglicht werden, bleiben noch einige Herausforderungen: einerseits die hohen Kosten für den Katalysator, für das Aufbringen des Katalysators, für das Natriumborhydrid und für die HMGS, andererseits ist eine bessere Lösung für die Reaktivierung anzustreben.

## Literatur

- [1] G.H.S. Schmid. A hybrid hydrolytic hydrogen storage system based on catalyst sputter-coated hollow glass microspheres, Dissertation, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2015.
- [2] D. Durbin, C. Malardier-Jugroot. Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, pp. 14595-14617, 2013.
- [3] B. Liu, Z. Li. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction, *Journal of Power Sources* 187, pp. 527-534, 2009.
- [4] B.H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. Thermal properties of alkaline sodium borohydride solutions, *Thermochimica Acta* 471(1), pp. 103-105, [Peer Reviewed Journal], 2008.
- [5] A. Bergauer, C. Eisenmenger-Sittner. Skriptum für Technologie dünner Schichten, Technische Universität Wien.
- [6] W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter. A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 6 (3), pp. 1845-1848, 1988.
- [7] G. Este, W. Westwood. Control of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films* 491, pp. 1-17, 2005.
- [8] D. Depla, S. Mahieu. *Reactive Sputter Deposition*, Springer, Berlin Heidelberg 2008, Kapitel 4 und 5.
- [9] S. Berg, T. Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films* 476, pp. 215-230, 2005.
- [10] J.F. O'Hanlon. *A User's Guide to Vacuum Technology*, Wiley, Weinheim 1980.
- [11] J. Schulte, G. Sobe. Magnetron sputtering of aluminium using oxygen or nitrogen as reactive gas, *Thin Solid Films* 324, pp. 19-24, 1998.
- [12] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskocil. New results in d.c. reactive magnetron deposition of TiNx films, *Thin Solid Films* 167, pp. 107-120, 1988.
- [13] T. Nyberg, S. Berg, U. Helmersson, K. Hartig. Eliminating the hysteresis effect for reactive sputtering processes, *Applied Physics Letters* 86, 164106, 2005.
- [14] Y. Hoshi, T. Takahashi. High rate sputter-deposition of TiO<sub>2</sub> films using oxide target, *IEICE TRANSACTIONS on Electronics* Vol. E87-C, pp. 227-231, 2004.
- [15] D. Severin, O. Kappertz, T. Kubart, T. Nyberg, S. Berg, A. Pflug, M. Siemers, M. Wuttig. Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides, *Applied Physics Letters* 88, 161504, 2006.

- [16] D. Depla, R. De Gryse. Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium, *Plasma Sources Science and Technology* 10, pp. 547-555, [Peer Reviewed Journal], 2001.
- [17] N. Martin, Ch. Rousselot. Modelling of reactive sputtering processes involving two separated metallic targets, *Surface and Coatings Technology* 114, pp. 235–249, 1999.
- [18] J. Hell, M. Horkel, E. Neubauer, C. Eisenmenger-Sittner. Construction and characterization of a sputter deposition system for coating granular materials, *Vacuum* 84, pp. 453-457, 2010.
- [19] S. Sherif, D. Y. Goswami, E. K. Stefanakos, A. Steinfeld. *Handbook of Hydrogen Energy*, Boca Raton, London, New York: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014, Kapitel 25.
- [20] G. Eklund, O. von Krusenstierna. Storage and transport of merchant hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 8, pp. 463-470, 1983.
- [21] 3M<sup>TM</sup>. Glass Bubbles: 3M Energy and Advanced Materials: 3M Europe, [http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_EU/EU-EAMD/Home/OurProducts/GlassBubbles/](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_EU/EU-EAMD/Home/OurProducts/GlassBubbles/) (Zugriff am 14.09.2015).
- [22] A. Akunets, N. Basov, V. Bushuev, V. Dorgogotovtsev, A. Gromov, A. Isakov, V. Kovylnikov, Y. Merkulev, A. Nikitenko, S. Tolokonnikov. Super-high-strength microballoons for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy* 19, pp. 697-700, 1994.
- [23] J. Shelby. FY 2008 Annual Progress Report of DOE Hydrogen Program: IV.D.5 Glass Microspheres for Hydrogen Storage, U.S. Department of Energy, Alfred, New York, USA, 2008.
- [24] M. Herr, J. Lercher. Hydrogen Storage in Microspheres - Final Report ESTEC, European Space Agency, Noordwijk, Netherlands, 2003.
- [25] H.J. Frost, R. Raj. Limiting densities for dense random packing of spheres, *Journal of the American Ceramic Society* 65(2), C-19–C-21, 1982.
- [26] N.P. Bansal, R.H. Doremus. *Handbook of Glass Properties*, Academic Press, Inc., Orlando, FL, 1986.
- [27] G.W. McLellan, E.B. Shand. *Glass Engineering Handbook*, 3rd edn. Mc Graw Hill, New York, 1984.
- [28] R.H. Doremus. *Glass Science*, 2nd edn. John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [29] V.V. Budov. Hollow glass microspheres. use, properties, and technology (review), *Glass and Ceramics* 51(7-8), pp. 230–235, 1994.

- [30] R. Eder. Dünne Schichten auf hohlen Mikroglasskugeln: Temperatur- und Volumensmessung bei katalysierter Hydrolyse von Natriumborhydrid. Bachelorarbeit, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2014.
- [31] L. Stöttinger. Messung der Wasserstoff-Umsetzung in der katalytischen Hydrolyse von Natriumborhydrid. Bachelorarbeit, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2014.
- [32] M. Beller, A. Renken, R. van Santen. Catalysis, From Principles to Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, Kapitel 1,2 und 5.
- [33] G. Rothenberg. Catalysis, Concepts and Green Applications, Wiley-VCH, Weinheim 2008, S. 65.
- [34] R. Retnamma, A. Q. Novais, C.M. Rangel. Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review, International Journal of Hydrogen Energy 36, pp. 9772-9790, 2011.
- [35] U.B. Demirci, F. Garin. Promoted sulphated-zirconia catalysed hydrolysis of sodium tetrahydroborate, Catal Commun 9, pp. 1167-11172, 2008.
- [36] A. Gonçalves, P. Castro, A.Q. Novais, C.M. Rangel, H. Matos. Modeling of catalytic hydrogen generation from sodium borohydride, Computer Aided Chemical Engineering 25, pp. 757-762, 2008.
- [37] Y. Kojima, K. Suzuki, K. Fukumoto, M. Sasaki, T. Yamamoto, Y. Kawai, H. Hayashi. Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide, International Journal of Hydrogen Energy 27, pp. 1029-1034, 2002.
- [38] V. Simagina, P. Storozhenko, O. Netskina, O. Komova, G. Odegova, Y. Lv, A. Ishenko, A. Ozerova. Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds, Catalysis Today 138, pp. 253-259, 2008.
- [39] U. Demirci, F. Garin. Ru-based bimetallic alloys for hydrogen generation by hydrolysis of sodium tetrahydroborate, Journal of Alloys and Compounds 463, pp. 107-111, 2008.
- [40] Y. Larichev, O. Netskina, O. Komova, V. Simigani. Comparative XPS study of Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/TiO<sub>2</sub> as catalysts for NaBH<sub>4</sub> hydrolysis, International Journal of Hydrogen Energy 35, pp. 6501-6507, 2010.
- [41] Y. Larichev, O. Netskina, O. Komova, V. Simigani. Hydrogen production through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis over supported Ru catalysts: An insight on the effect of the support and the ruthenium precursor, International Journal of Hydrogen Energy 36, pp. 3817-3826, 2011.

- [42] R. D. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (Internet Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [43] M. Quirchmair. Herstellung von Titandioxid-Schichten in anataser Phase auf Mikroglasskugeln mit Hilfe von reaktivem Pulsed-DC-Sputtern. Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2012.
- [44] ÖNORM EN 10088-1:2005-09. Nichtrostende Stähle - Teil 1 Verzeichnis der nichtrostenden Stähle (ÖNORM EN 10088-1:1995-10).
- [45] C.M. Fernandes, V.M. Ferreira, A.M.R. Senos, M.T. Vieira. Stainless steel coatings sputter-deposited on tungsten carbide powder particles, *Surface and Coatings Technology* 176(1), pp. 103-108, [Peer Reviewed Journal], 2003.
- [46] A. Zaluska, L. Zaluski. Hydrogen generation through reactions involving sorption mechanisms, Canadian Intellectual Property Office 2 619 691, WO 2007/019690 A1, Anmeldedatum: 16.08.2006.
- [47] A. Zaluska, L. Zaluski. New catalytic complexes for metal hydride systems, *Journal of Alloys and Compounds* 404, pp. 706-711, [Peer Reviewed Journal], 2005.
- [48] A. Zaluska, L. Zaluski. New type of catalytic materials based on active metal-hydrogen-electronegative element complexes involving hydrogen transfer, United States, US 2005/0002856 A1, Anmeldedatum: 06.01.2005.
- [49] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell, M. Horkel, M. Keding, H. Mahr. Optimization of a container design for depositing uniform metal coatings on glass microspheres by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 205, pp. 1929-1936, 2010.
- [50] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner. A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 236, pp. 353-360, 2013.
- [51] G. Schmid, C. Eisenmenger-Sittner, J. Hell, M. Quirchmair. Vorrichtung zum Beschichten eines Substrates aus Teilchen, Weltorganisation für geistiges Eigentum, WO 2014/043728, Anmeldedatum: 13.09.2013.
- [52] mks Technology for Productivity. Process Eye Professional Users Manual, 2005.
- [53] Filmetrics Inc. Refractive Index of Copper, <http://www.filmetrics.de/refractive-index-database/Cu/> (Zugriff am 07.01.2016).
- [54] B.H. Liu, Z. P. Li, S. Suda. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of the Optical Society of America*, Vol.65(6), p.742 [Peer Reviewed Journal], 1975.

- 
- [55] J. Bauer. Oberflächenenergiemessung verschiedener mit Silber und Aluminiumnitrid präparierter PET-Folien. Bachelorarbeit, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2014.
- [56] P. Lindner. Protective layers for flexible solar mirrors, Diplomarbeit, Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Wien, 2015.
- [57] H. Zhu, J. Zhang, C. Li, F. Pan, T. Wang, B. Huang. Cu<sub>2</sub>O thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 517(19), pp. 5700-5704, [Peer Reviewed Journal], 2009.
- [58] A. A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido. The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38, pp. 266-271, 2005.
- [59] J.F. Pierson, A. Thobor-Keck, A. Billard. Cuprite, paramelaconite and tenorite films deposited by reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 210(3), pp. 359-367, [Peer Reviewed Journal], 2003.
- [60] ÖNORM EN 1976:2013-01. Kupfer und Kupferlegierungen - Gegossene Rohformen aus Kupfer (ÖNORM EN 1976:1998-06).
- [61] Kilolabor der ETH Zürich.
- [62] KERN und Sohn GmbH. Betriebsanleitung Präzisionswaage Kern PCB, Version 1.5 02/2013 D, S. 27.

## Abbildungsverzeichnis

2.1.	Überblick über Wasserstoff speichernde Materialien [1,2] . . . . .	2
2.2.	Strukturformel von Natriumborhydrid $NaBH_4$ . . . . .	3
2.3.	Schematische Darstellung des Sputter-Prozesses in Planargeometrie. a) Ionisation, b) Elektronenemission vom Target, c) Elektronen von der Anode, d) Neutralteilchenemission vom Target, e) Umladung [5] . . . . .	5
2.4.	Sputtern von Legierungen [5] . . . . .	6
2.5.	Sputtern von Legierungen (Konusbildung) [5] . . . . .	6
2.6.	Schematische Darstellung des asymmetrischen Pulsed-DC-Sputterns [7] . . . . .	8
2.7.	Typische experimentelle Kurve für einen reaktiven Sputter-Prozess [8] . . . . .	9
2.8.	Partialdruck des reaktiven Gases entsprechend Abbildung 2.7 [8] . . . . .	9
2.9.	Teilchenfluss zum Substratbereich $A_c$ (a) und Fluss des reaktiven Gases im System (b) [8] . . . . .	11
2.10.	Sputter Erosionsrate $R_m$ und Beschichtungsrate $D$ in Abhängigkeit des Partialdrucks $p$ [8] . . . . .	13
2.11.	Berechnete Anteile, welche mit der chemischen Verbindung bedeckt sind, am Target $\Theta_t$ und am Substrat $\Theta_c$ (a), berechnete $R_m$ und Beschichtungsrate $D$ (b) und berechneter Partialdruck $p$ (c) in Abhängigkeit des Flusses des reaktiven Gases $Q_{tot}$ [8] . . . . .	14
2.12.	Spannungsverlauf (a) und Gesamtdruck (b) als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks beim Sputtern von Aluminiumoxid . . . . .	16
2.13.	Schematischer Fluss des reaktiven Gases bei 2 unterschiedlichen metallischen Targets [17] . . . . .	17
2.14.	Schematisches Diagramm der Targets und der Substratfläche mit den entsprechenden Material- und Gasflüssen und dem Ionenbeschuss beim reaktiven Sputterprozess. [17] . . . . .	18
2.15.	Berechnete Partialdrücke $p_{O_2}$ in Abhängigkeit des Flusses des reaktiven Gases $Q_{O_2}$ [17] . . . . .	20
2.16.	Berechnete Sputterraten für unterschiedliche Ionenströme $J$ der beiden Targets in Abhängigkeit des Flusses des reaktiven Gases $Q_{O_2}$ [17] . . . . .	21
3.1.	Abmessungen einer hohlen Mikrogaskugel [19] . . . . .	23
3.2.	Packungsdichte einer BCC und FCC Struktur [19] . . . . .	23
3.3.	Schematische Darstellung des Spray Pyrolysis Prozesses zur Herstellung von HMGS [19] . . . . .	25
3.4.	Schematische Darstellung eines vertikalen Brennofens zur Erzeugung von HMGS [19] . . . . .	26
3.5.	SEM-Aufnahmen eines Anti-Caking Agent Partikels (rot markiert) bei Vergrößerungen von: (a) 4000x, (b) 8000x, (c) 15000x, (d) 30000x, (e) 60000x . . . . .	28
3.6.	SEM Aufnahmen, um die Haltbarkeit des <i>anti-caking agent</i> zu untersuchen, Referenzprobe (a), in Wasser gekocht (b), in Spülmittel gekocht (c) und in Aceton ultraschallgereinigt (d) . . . . .	29

3.7.	Durchlichtmikroskopaufnahmen von gesiebten Kugeln (Maschenweite $50\mu\text{m}$ ) bei einer 50-fachen Vergrößerung (a), von gewaschenen ungesiebten Kugeln bei 50-facher Vergrößerung (b), von dem herausgewaschenen Anteil bei 200-facher Vergrößerung (c) und eine Aufsichtmikroskopaufnahme vom herausgewaschenen Anteil bei einer 50-fachen Vergrößerung (d) . . . . .	31
4.1.	Energiediagramm einer chemischen Reaktion $X + Y \rightarrow Z$ . . . . .	33
4.2.	Reaktivitätsprinzip nach Sabatier [32] . . . . .	34
5.1.	Anlage zur Beschichtung von granularen Substraten: ohne Schutzblech (a) [50], mit Schutzblech (b) [1], Erläuterungen im Text. . . . .	39
5.2.	Bewegung der Schale mit dem granularen Substrat während des Beschichtungsvorgangs [49], (A) Schale in unterer Position, (B) Schale wird durch eine radiale Schraube angehoben, (C) die Schale ist in ihrer höchsten Position und beginnt über die Schraube abzurollen, (D) die Schale gleitet nach unten, (E) die Schale schlägt gegen die Wand, durch die Erschütterung werden Agglomerationen aufgelöst . . . . .	40
5.3.	Foto der verwendeten Beschichtungsanlage mit den 3 Schalen [18] . . . . .	40
5.4.	BSE Aufnahme eines Querschnitts einer Kugelschale mit der sichtbaren Cu-Beschichtung [50] . . . . .	41
5.5.	Foto der mittelgroßen Schale mit der überarbeiteten Erschütterungsplatte (1), der Schale selbst (2) und einem planen Substrat zur Beschichtungsratebestimmung (3). . . . .	42
5.6.	Foto des Rezipienten zur Beschichtung granularer Substrate . . . . .	43
5.7.	Mit dem Durchlichtscanner aufgenommene Bilder der mit Kupfer beschichteten Folien von der (a) vorderen Quelle und (b) hinteren Quelle . . . . .	44
5.8.	Die aus Abbildung 5.7 berechneten Verteilungen der Schichtdicken der durch die (a) vorderen bzw. (b) hinteren Quelle beschichteten Folien . . . . .	45
5.9.	Hystereseverhalten von Kupfer bei $P = 400W$ und $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}mbar$ ; Spannung in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses (a) und Partialdruck des Sauerstoffs in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses . . . . .	47
5.10.	Oxidationsstufen von Kupfer, Werte aus Tabelle 5.2 . . . . .	49
5.11.	Probenpräparation für TEM Messungen: Aus einer HMGS (Partikel des <i>anti caking agent</i> umrandet) (a) wurde mittels FIB ein Segment herausgeschnitten (b) und auf einen Probenhalter montiert (c) . . . . .	52
5.12.	TEM Aufnahmen eines Kugelsegments, (1) Kugelschalensegment, (2) Platinschichten aus Probenpräparation (FIB), (3) Partikel des <i>anti caking agent</i> . . . . .	53
6.1.	Aufbau des Hydrolyseexperiments: (1) Dreihalskolben, (2) Y-Verteiler, (3) Tropftrichter, (4) Temperaturmessung, (5) Messkolben, (6) Auffangbecher, (7) Waage . . . . .	55
6.2.	Waschen und Filtern der bereits verwendeten HMGS zur Entfernung der Reaktionsprodukte und zum Auswaschen der Säure, (a) Ansicht von vorne, (b) Ansicht von oben . . . . .	58

6.3. Typischer Verlauf der Hydrolyse von Natriumborhydrid unter Anwesenheit eines Katalysators: (1) Kinetik der Reaktion, (2) Maximum der Temperatur und Abbruch der Reaktion, (3) Verringerung der Wassermasse durch Abkühlung, (4) Verlauf der Abkühlung . . . . .	60
6.4. Temperaturbereiche und Wasserstoffausbeuten der unterschiedlichen Materialien: J2... Titandioxid als Haftvermittler und co-gesputtertes Titandioxid und Rutheniumoxid als Katalysatorschicht, JG... Gradientenschicht als Haftvermittler und metallisches Ruthenium als Katalysatorschicht . . .	62
6.5. Einfluss der Beschichtungsparameter Leistung und Beschichtungsdauer auf das katalytische Verhalten von Platin im Bezug auf die erreichte Temperaturdifferenz. . . . .	63
6.6. Einfluss der Beschichtungsparameter Leistung und Beschichtungsdauer auf das katalytische Verhalten von Platin im Bezug auf die Menge an freigesetztem Wasserstoff. . . . .	64
6.7. Fotos von unbeschichteten (a), mit Ruthenium beschichteten (b), einmal verwendeten (c) und viermal verwendeten (d) HMGS . . . . .	65
6.8. Verlauf der re-use-Experimente der J2-Proben . . . . .	67
6.9. Verlauf der re-use-Experimente der JG-Proben . . . . .	68
6.10. Entwicklung der katalytischen Eigenschaften bei der Wiederverwendung in Bezug auf die Wasserstoffausbeute . . . . .	69
6.11. Maximal erreichte Temperatur während der Hydrolyse von J2 und JG Proben bei der Wiederverwendung . . . . .	70
6.12. Temperaturverlauf der Hydrolyse mit den co-gesputterten J2 Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung . . . . .	71
6.13. Temperaturverlauf der Hydrolyse mit den JG Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung . . . . .	71
6.14. Verlauf der Wasserstoffausbeute der Hydrolyse mit den co-gesputterten J2 Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung . . . . .	72
6.15. Verlauf der Wasserstoffausbeute der Hydrolyse mit den JG Proben als Katalysator bei der Wiederverwendung . . . . .	72
6.16. SEM-Aufnahmen von Kugeloberflächen vor und nach den Hydrolyseexperimenten, diese wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 5kV und einer Vergrößerung von 16 000× aufgenommen; Proben bis zur 2. Verwendung: (a) vor der ersten Verwendung, (b) nach der 1. Verwendung, (c) vor der 2. Verwendung, (d) nach der 2. Verwendung . . . . .	73
6.17. Fortsetzung von Abbildung 6.16 bis zur 4. Verwendung: (a) vor der 3. Verwendung, (b) nach der 3. Verwendung, (c) vor der 4. Verwendung, (d) nach der 4. Verwendung . . . . .	74
6.18. Durch die thermische Belastung beim Sputtern verbogenes Edelmetalltarget.	75

## Tabellenverzeichnis

2.1. Atomare Massen der auftretenden Elemente . . . . .	3
2.2. Atomare Massen der auftretenden Verbindungen . . . . .	4
3.1. Zugfestigkeiten von verschiedenen Gläsern. Die zweite Zeile zeigt die tatsächliche Zugfestigkeit für Borsilikatglas von 3M <sup>TM</sup> bzw. reduzierte theoretische Werte [1] . . . . .	24
5.1. Verwendete Targetgrößen der verwendeten Beschichtungsmaterialien . . .	42
5.2. Oxidationsverhältnisse von Kupfer an den definierten Arbeitspunkten (Verhältnisse in At%), Beschichtungsparameter sind in Tabelle A.1 angeführt .	48
5.3. Berechnete Raten, Beschichtungsparameter in Tabelle A.1 . . . . .	51
A.1. Prozessparameter aller hergestellten Schichten. Erläuterungen stehen am Beginn dieses Kapitels . . . . .	94
A.2. Ergebnisse der Hydrolyseexperimente . . . . .	98

## A. Anhang

### A.1. Verwendete Symbole und Abkürzungen

HMGS	Hollow Micro Glass Spheres - Hohle Mikrogaskugeln
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission Electron Microscope
BSE	Back-scattered Electrons
EDX	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
FIB	Focused Ion Beam
$Y_i$	Sputteryield
$\Theta_i$	Teil der Target- oder Substratoberfläche
$A_i$	Flächen auf Target- oder Substrat
$F_i$	Fluss gesputterter Targetatome
$J$	Argonionen-Strom
$Q_i$	Flüsse des reaktiven Gases
$p_i$	Partialdrücke
$k_B$	Boltzmannkonstante
$T$	absolute Temperatur
$m_i$	Massen
$q$	Elektronenladung
$\alpha_i$	sticking coefficient
$c_i$	materialspezifische Konstanten
$P$	Pumpgeschwindigkeit der Vakuumpumpe
$N_i^j$	Anzahl der Atome $j$ , welche an die Oberfläche des Targets $i$ gelangen
$k, k'$	Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül
$n, n'$	Anzahl der Sauerstoffatome in der Verbindung pro Molekül
$k_1$	Konversionsfaktor
$2r_i$	Innendurchmesser der HMGS
$2r_o$	Außendurchmesser der HMGS
$r_0 - r_i$	Wandstärke der HMGS
$\sigma_i$	Zugfestigkeiten
$v$	Reaktionsgeschwindigkeit
$k_i$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_b$	Siedetemperatur
$\rho_i$	Dichte
$I_i$	Intensität
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\Delta z$	Schichtdicke
$P$	Leistung
$p_i$	Partialdrücke
$d_{film}$	errechnete Schichtdicke
$d_{mean}$	mittlerer Durchmesser des Substrats

$\dot{x}$	Sputterrate
$S_{exp}$	Oberfläche des Substrats, welche dem Sputterstrahl ausgesetzt wird
$V$	Volumen des Substrats
$f$	Packungsdichte des Pulvers
$f_{circ}$	Geometriefaktor des Granulats

## A.2. Lister aller Proben - Beschichtungsparameter

In Tabelle A.1 sind alle wichtigen Parameter der hergestellten Schichten angegeben. Alle Proben wurden bei einem Argonpartialdruck von  $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3\text{mbar}}$  hergestellt. Die Probenbezeichnungen setzen sich wie folgt zusammen:

- Bezeichnung der gesputterten Substanzen in der Reihenfolge der Beschichtung
  - *Ru, Pt, O<sub>2</sub>, Ti, Cu*
  - 4301: Edelstahl
  - Sind 2 Materialien mit & verbunden, so sind diese beiden co-gesputtert
- danach fortlaufende Nummer dieser Konfiguration
- Proben welche mit *Schichtd.* beginnen, dienen zur Bestimmung der Rate und wurden auf Glas und in Einzelfällen auf einem Siliziumwafer abgeschieden.

Beispiel: *J2 - TiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>&RuO<sub>2</sub> - 02*

- *J2* - Besondere Bezeichnung für co-gesputterte Schichten
- *TiO<sub>2</sub>* - Haftvermittlerschicht Titandioxid
- *TiO<sub>2</sub>&RuO<sub>2</sub>* - co-gesputterte Schicht aus Titandioxid und Rutheniumdioxid
- *02* - fortlaufende Nummer

Die entsprechenden Raten können aus Tabelle 5.3 entnommen werden.

Die Abkürzungen in der Spalte *Schale* werden im Folgenden kurz erläutert:

- S1 bis S3: Die drei Schalen des ursprünglichen Aufbaus
- U: Neuer Aufbau, erhöhte Position durch Verwendung des *Unterlegteils*
- M: Verwendung der neu gefertigten *mittelgroßen* Schale in der selben Position wie *U*

Im Folgenden sind noch einige Kommentare zu bestimmten Proben zusammengefasst (Angabe der Probennummer):

- 1,2,3: Rutheniumschicht scheint sehr dünn zu sein, Quelle zeigte in die falsche Richtung. Nach dieser Probe wurde die Quelle gedreht.
- 5: Schale hat sich nicht gedreht beim Sputtern von *Ru*, daher wurde der Beschichtungsvorgang nach *2min* abgebrochen.
- 7,8,9: Schalen bleiben teilweise stehen.
- 20,21: Mittelteil des Rutheniumtargets in der Schale gefunden. Das Target wurde also gänzlich verbraucht und die darunterliegende Aluminiumscheibe mitgesputtert.

- 30: Spannungsversorgung hat Strom mit  $I = 2A$  begrenzt.
- 44: Kurzschluss auf der Spannungsversorgung, Fehler konnte durch Abnehmen und neu Anbringen des Verbindungssteckers zur Quelle behoben werden. Danach wurde die Beschichtung fortgesetzt.
- 49: Argonpartialdruck verhält sich extrem instabil. Die Durchmischung in der neuen Schale funktioniert nicht, denn die Kugeln rutschen nur.

Nr.	Proben- bezeichnung	Schicht	Menge ml/ Substrat	Leistung W	Beschichtungsdauer min	$P_{O_2}$ $10^{-3}mbar$	Spannung V	Strom A	Reverszeit $\mu s$	Frequenz kHz	Schale
1	J-TiO <sub>x</sub> Ru-01	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	344	1,16	1,1	150	S2
		TiO		400	20	0,1	321	1,24	1,1	150	
		Ti		400	20	-	272	1,47	1,1	150	
		Ru		400	15	-	435	0,46	-	-	
2	J-TiO <sub>x</sub> Ru-02	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	344	1,16	1,1	150	S3
		TiO		400	20	0,1	320	1,25	1,1	150	
		Ti		400	20	-	280	1,43	1,1	150	
		Ru		400	15	-	435	0,46	-	-	
3	J-TiO <sub>x</sub> Ru-03	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	344	1,16	1,1	150	S1
		TiO		400	20	0,1	323	1,24	1,1	150	
		Ti		400	20	-	273	1,46	1,1	150	
		Ru		400	15	-	435	0,46	-	-	
4	J-TiRu-01	Ti	20	400	20	-	272	1,45	1,1	150	S1
		Ru		200	15	-	434	0,46	-	-	
5	J-TiRu-02	Ti	20	400	20	-	271	1,48	1,1	150	S3
		Ru		200	15	-	440	0,45	-	-	
6	J-TiRu-03	Ti	20	400	20	-	270	1,48	1,1	150	S2
		Ru		200	15	-	441	0,45	-	-	
7	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	254	1,58	1,1	350	S1
		Ru		200	15	-	439	0,46	-	-	
8	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	253	1,58	1,1	350	S2
		Ru		200	15	-	441	0,45	-	-	
9	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	253	1,59	1,1	350	S3
		Ru		200	15	-	441	0,45	-	-	
10	J-RuO <sub>x</sub> -01	RuO <sub>x</sub>	20	200	15	0,35	505/594	0,34	-	-	S1
11	J-RuO <sub>x</sub> -02	RuO <sub>x</sub>	20	200	15	0,35	609	0,33	-	-	S2
12	J-RuO <sub>x</sub> -03	RuO <sub>x</sub>	20	200	15	0,35	604	0,33	-	-	S3
13	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	251	1,59	1,1	350	S1
		TiO		400	20	0,1	247	1,62	1,1	350	
		Ti		400	20	-	203	1,97	1,1	350	
		Pt		200	15	-	623	0,32	-	-	
14	J-TiO <sub>x</sub> Pt-02	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	252	1,59	1,1	350	S2
		TiO		400	20	0,1	246	1,63	1,1	350	
		Ti		400	20	-	212	1,89	1,1	350	
		Pt		200	15	-	616	0,32	-	-	
15	J-TiO <sub>x</sub> Pt-03	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	252	1,58	1,1	350	S3

Nr.	Proben- bezeichnung	Schicht	Menge ml/ Substrat	Leistung W	Beschichtungsdauer min	$P_{O_2}$ $10^{-3}mbar$	Spannung V	Strom A	Reverszeit $\mu s$	Frequenz kHz	Schale
		TiO		400	20	0,1	247	1,62	1,1	350	
		Ti		400	20	-	204	1,96	1,1	350	
		Pt		200	15	-	609	0,33	-	-	
16	J-Pt-01	Pt	20	200	15	-	677	0,3	-	-	S1
17	J-Pt-02	Pt	20	200	15	-	656	0,31	-	-	S2
18	J-Pt-03	Pt	20	200	15	-	641	0,31	-	-	S3
19	J-TiO <sub>x</sub> Ru-04	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	249	1,6	1,1	350	S1
		TiO		400	20	0,1	240	1,67	1,1	350	
		Ti		400	20	0	202	1,98	1,1	350	
		Pt		200	15		404	0,5	-	-	
20	J-TiO <sub>x</sub> Ru-05	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	253	1,88	1,1	350	S2
		TiO		400	20	0,1	239	1,67	1,1	350	
		Ti		400	20	0	206	1,44	1,1	350	
		Pt		200	15		384	0,51	-	-	
21	J-TiO <sub>x</sub> Ru-06	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	253	1,58	1,1	350	S3
		TiO		400	20	0,1	237	1,69	1,1	350	
		Ti		400	20	0	203	1,47	1,1	350	
		Pt		200	15		428	0,47	-	-	
22	J-Pt-04	Pt	20	100	15		542	0,18	-	-	S1
23	J-Pt-05	Pt	20	150	15		575	0,26	-	-	S2
24	J-Pt-06	Pt	20	200	20		597	0,34	-	-	S3
25	Schicht d.-Pt-01	Pt	Glas	200	10		591	0,34	-	-	
26	Schicht d.-TiO <sub>2</sub> -01	TiO <sub>2</sub>	Glas	400	60	0,35	251	1,6	1,1	350	
27	Schicht d.-Ti-01	Ti	Glas	400	30		220	1,82	1,1	350	
28	Schicht d.-TiO <sub>2</sub> -02	TiO <sub>2</sub>	Glas	400	75	0,35			1,1	350	
29	Schicht d.-Ti-02	Ti	Glas	400	60		248	1,61	1,1	350	
30	-Schicht d.-Ti-03	Ti	Glas	663	60		324	2,07	0	0	
31	Schicht d.-TiO <sub>2</sub> -03	TiO <sub>2</sub>	Glas	800	60	0,35	408	1,96	4	5	
32	Vert.-Folie-klein	Cu	Folie	400	1		414	0,97	-	-	U
33	Vert.-Folie-klein	Cu	Folie	400	1		376	1,19	-	-	U
34	Schicht d.-1.4301	1.4301	Glas	400	30		511/502	0,78/98	-	-	U
35	J-4301-01	1.4301	20	400	60		500	0,8	-	-	U
36	Schicht d.-Ti-04	Ti	Glas	400	30		365	1,1	-	-	U
37	Schicht d.-Ti-05	Ti	Glas	400	60		293	1,37	1,1	150	U
38	Schicht d.-TiO <sub>2</sub> -04	TiO <sub>2</sub>	Glas	400	60	0,45	352	1,14	1,1	150	U

Nr.	Proben- bezeichnung	Schicht	Menge ml/ Substrat	Leistung W	Beschichtungsdauer min	$P_{O_2}$ $10^{-3}mbar$	Spannung V	Strom A	Reverszeit $\mu s$	Frequenz kHz	Schale
39	J-4301-02	1.4301	20	600	150		436/560	123/			U
40	Schichtd.-Ru-01	Ru	Glas	200	20	-	500	0,4	-	-	U
41	Schichtd.-RuO <sub>x</sub> -01	RuO <sub>x</sub>	Glas	200	30	0,2	652	0,31	-	-	U
42	J-TiO <sub>x</sub> Ru-07	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	350	1,14	1,1	150	U
		TiO		400	20	0,1	339	1,18	1,1	150	
		Ti		400	20	0	303/291	1,32/1,37	1,1	150	
		Ru		200	15	-	478	0,42	-	-	
43	J-TiO <sub>x</sub> Ru-07	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	356	1,13	1,1	150	U
		TiO		400	20	0,1	338/346	1,18/1,15	1,1	150	
		Ti		400	20	0	301	1,33	1,1	150	
		Ru		200	15	-	477	0,42	-	-	
44	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> & RuO <sub>2</sub> -01	TiO <sub>2</sub>	20	400	30	0,35	355	1,13	1,1	150	U
		TiO <sub>2</sub>		400	30	0,35	353	1,13	1,1	150	
		Co		200	30	0,35	645	0,31	-	-	
45	J-TiO <sub>x</sub> Ti& Ru-01	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	361	1,11	1,1	150	U
		TiO		400	20	0,1	336	1,19	1,1	150	
		Ti		400	5	-	295	1,36	1,1	150	
		Co		400	25	-	474	0,42	1,1	150	
		Ru		200	25	-	301	1,33	-	-	
46	J-TiO <sub>x</sub> Ru-09	TiO <sub>2</sub>	20	400	20	0,35	363	1,1	1,1	150	U
		TiO		400	20	0,1	334	1,2	1,1	150	
		Ti		400	20	-	296	1,35	1,1	150	
		Ru		200	30	-	465	0,43	-	-	
47	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> & RuO <sub>2</sub> -02	TiO <sub>2</sub>	20	400	30	0,35	357	1,12	1,1	150	U
		TiO <sub>2</sub>		400	30	0,35	358	1,12	1,1	150	
		Co		200	30	0,35	618	0,32	-	-	
48	J-SiRuO <sub>x</sub> -01	RuO <sub>x</sub>	Si	200	15	0,35	612	0,33	-	-	Si
49	J-Cu-01	Cu	30	2x1000	20	-	463/522	3,16/1,91	-	-	M
50	J-CuO-01	CuO	30	1x500	60	0,35	431	1,16	-	-	U
51	Schichtd.-CuO-01	CuO	Glas	1x500	45	0,1	108	1,23	-	-	U
52	Schichtd.-CuO-02	CuO	Glas	1x500	30	0,35	449	1,11	-	-	U
53	Schichtd.-Ti-S01	Ti	Glas	180	20	-	461	0,39	-	-	U
54	CuO <sub>x</sub> -Si-01	CuO <sub>x</sub>	Si	400	60	1	477/478	0,84/0,84	-	-	U
55	CuO <sub>x</sub> -Si-02	CuO <sub>x</sub>	Si	400	60	0,65	468/468	0,86/0,86	-	-	U
56	CuO <sub>x</sub> -Si-03	CuO <sub>x</sub>	Si	400	60	0,3	445/445	0,9/0,9	-	-	U

Nr.	Probenbezeichnung	Schicht	Menge ml/ Substrat	Leistung W	Beschichtungsdauer min	$P_{O_2}$ $10^{-3} \text{ mbar}$	Spannung V	Strom A	Reverszeit $\mu\text{s}$	Frequenz kHz	Schale
57	<i>CuO<sub>x</sub>-Si-04</i>	<i>CuO<sub>x</sub></i>	<i>Si</i>	400	60	0,4	449/452	0,89/0,89	-	-	U
58	<i>RuO<sub>x</sub>-Si-02</i>	<i>RuO<sub>x</sub></i>	<i>Si</i>	200	15	0,35	622/628	0,32/0,31	-	-	U
59	<i>TiO<sub>2</sub>-Si.01</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	<i>Si</i>	200	30	0,35	464/467	0,43/0,43	-	-	U
60	J2- <i>TiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>&amp;</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	30	200	30	0,35	462/467	0,43/0,43	-	-	M
	<i>RuO<sub>2</sub>-01</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>		200	30	0,35	465/467	0,43/0,43	-	-	
	<i>Co</i>	<i>RuO<sub>2</sub></i>		200	30	0,35	624/621	0,32/0,32	-	-	
61	J2- <i>TiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>&amp;</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	30	200	30	0,35	464/464	0,43/0,43	-	-	M
	<i>RuO<sub>2</sub>-02</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>		200	30	0,35	461/462	0,43/0,43	-	-	
	<i>Co</i>	<i>RuO<sub>2</sub></i>		200	30	0,35	613/613	0,33/0,33	-	-	
62	JG-01	<i>TiO<sub>2</sub></i>	30	200	30	0,35	464/465	0,43/0,43	-	-	M
		<i>TiO</i>		200	30	0,1	420/425	0,48/0,47	-	-	
		<i>Ti</i>		200	30	-	367/363	0,54/0,55	-	-	
		<i>Ru</i>		200	30	-	470/465	0,43/0,44	-	-	
63	JK-01	<i>CuO<sub>x</sub></i>	30	400	30	1	465	0,86	-	-	M
64	JK-02	<i>CuO<sub>x</sub></i>	30	400	30	0,65	456/459	0,88/0,87	-	-	M
65	J2- <i>TiO<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>&amp;</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>	30	200	30	0,35	459	0,44	-	-	M
	<i>RuO<sub>2</sub>-03</i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>		200	30	0,35	459	0,44	-	-	
	<i>Co</i>	<i>RuO<sub>2</sub></i>		200	30	0,35	610/602	0,33/0,00	-	-	
66	JG-02	<i>TiO<sub>2</sub></i>	30	200	30	0,35	449	0,45	-	-	M
		<i>TiO</i>		200	30	0,1	405	0,5	-	-	
		<i>Ti</i>		200	30	-	365/360	0,55/0,56	-	-	
		<i>Ru</i>		200	30	-	453/456	0,44/0,45	-	-	
67	JK-03	<i>CuO<sub>x</sub></i>	30	400	30	2	471/474	0,85/0,84	-	-	M
68	<i>RuO<sub>x</sub>-Si-03</i>	<i>RuO<sub>x</sub></i>	<i>Si</i>	200	12	0,35	598	0,33	-	-	

Tabelle A.1: Prozessparameter aller hergestellten Schichten. Erläuterungen stehen am Beginn dieses Kapitels

### A.3. Ergebnisse der Hydrolyseexperimente

Tabelle A.2 ist eine Liste aller im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Katalyseexperimente, wobei zu jedem Versuch die maximal erreichte Temperatur, die maximal erreichte Temperaturdifferenz, die Menge des freigesetzten Wasserstoffs sowie die Gruppe der Katalysatormaterialien, zu welcher die entsprechende Probe gehört, angegeben ist. Der erste Teil der Probenbezeichnung beschreibt die hergestellte Schicht z.B.  $J\text{-TiO}_2\text{RuO}_2\text{-01}$ , der zweite gibt Auskunft über die Stufe der Verwendung z.B.  $u01a$  - bereits einmal katalysiert d.h. 2. Verwendung und  $a$  zeigt, dass die Probe mit Säure behandelt wurde. Der dritte Teil z.B.  $-02$  stellt eine laufende Nummer für die entsprechende Probenbezeichnung dar. Diese Tabelle wurde mithilfe eines eigens dafür geschriebenen *VBA-Makros* erstellt. Dieses sucht in einem angegebenen Verzeichnis nach Dateien, welche das entsprechende Format aufweisen, führt dann seinerseits eine Korrektur der bereits angesprochenen Fehler in den Rohdaten durch und errechnet die maximale Temperaturdifferenz. Danach werden die entsprechenden Daten in eine Tabelle eingetragen. Die *Gruppe* gibt des Weiteren an, in welchem Unterverzeichnis die entsprechende Datei gefunden worden ist. Bei entsprechender Ordnerstruktur können so einzelne Versuche zu *Gruppen* zusammengefasst werden.

Probenbezeichnung	maximale Temperatur $^{\circ}\text{C}$	maximale Temperatur Differenz $\text{K}$	Freigesetzter Wasserstoff $\text{mg}$	Gruppe
<i>Cu-02</i>	29,72	4,71	259	alteProben
<i>Cu-05</i>	34,83	10,11	415	alteProben
<i>Pt01+Pt02-u02</i>	31,9	7,19	213	alteProben
<i>Pt01-1</i>	42,93	18,75	663	alteProben
<i>Pt01-2</i>	42,82	18,41	778	alteProben
<i>Pt01-u01</i>	30,81	6,4	246	alteProben
<i>Pt02-01</i>	41,23	16,88	1133	alteProben
<i>Pt02-02</i>	42,26	17,78	791	alteProben
<i>Pt02-u01</i>	29,62	4,73	649	alteProben
<i>Ru-S2+S3-14-0506-u01</i>	35,13	10,07	1072	alteProben
<i>TiO<sub>2</sub>TiRu1</i>	92,69	68,41	2452	alteProben
<i>TiO<sub>2</sub>TiRu1-2</i>	92,45	67,98	2420	alteProben
<i>A-SB-Cu-03-u00-01</i>	36,58	11,72	228	<i>CuO</i>
<i>befuellt-01</i>	91,6	68,28	2237	final
<i>befuellt-02</i>	92,44	69,09	2299	final
<i>befuellt-03</i>	91,07	67,95	2291	final
<i>Dichtheit20150311</i>	24,84	0,79	-1	final
<i>JG-02-u00-01</i>	90,71	67,19	2320	final
<i>J-4301-u00-edef-01</i>	33,4	10,5	276	<i>J-4301-01-02</i>
<i>J-4301-01-u00-01</i>	31,79	7,48	444	<i>J-4301-01-02</i>
<i>J-4301-01-u00-02</i>	29,8	6,73	464	<i>J-4301-01-02</i>
<i>J-4301-01-u01-01</i>	31,45	7,14	723	<i>J-4301-01-02</i>
<i>J-4301-02-u00-01</i>	30,54	5,98	346	<i>J-4301-01-02</i>
<i>J-Pt01</i>	35,44	11,61	351	<i>J-Pt01-03</i>
<i>J-Pt01-u00-02</i>	38,05	13,78	509	<i>J-Pt01-03</i>
<i>J-Pt01-u01-01</i>	30,74	7,77	158	<i>J-Pt01-03</i>
<i>J-Pt02-u00-edef-01</i>	41,6	18,7	304	<i>J-Pt01-03</i>

Probenbezeichnung	maximale Temperatur °C	maximale Temperatur Differenz K	Frei- gesetzter Wasserstoff mg	Gruppe
J-Pt02-u00-01	35,68	11,72	183	J-Pt01-03
J-Pt02-u00-02	38,39	14,13	666	J-Pt01-03
J-Pt-04-u00-01	35,63	12,66	259	J-Pt04-06
J-Pt-04-u00-02	35,82	12,65	0	J-Pt04-06
J-Pt-05-u00-02	35,96	12,95	0	J-Pt04-06
J-Pt-06-u00-01zus	38,29	13,64	253	J-Pt04-06
J-Pt04-u00-03	32,74	9,04	320	J-Pt04-06
J-Pt05-u00-01	37,66	13,34	256	J-Pt04-06
J-Pt05-u00-03	34,49	11,43	539	J-Pt04-06
J-Pt06-u00-02	37,58	14,37	0	J-Pt04-06
J-Pt06-u00-03	36,75	12,43	209	J-Pt04-06
J-RuO <sub>x</sub> -01-u00-01	93,47	69,63	1740	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-RuO <sub>x</sub> -01-u00-02	91,76	68,42	2322	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-RuO <sub>x</sub> -01-u01-01	31,33	6,95	298	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-RuO <sub>x</sub> -02-u00-01	92,1	68,58	2373	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-RuO <sub>x</sub> -02-u00-02	94,02	69,88	2669	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-RuO <sub>x</sub> -01-u00-03	92,77	68,85	2359	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-RuO <sub>x</sub> -02-u01-01	31,57	8,26	421	J-RuO <sub>x</sub> -01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-u00-01	89,06	64,82	2267	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-u00-02	89,54	65,09	2364	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-u00-03	89,16	65,61	1280	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru-u01a-01	34,46	9,95	354	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru01-u00-04	90,23	65,78	1411	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru01-u01a-01	72,19	48,55	1502	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru01-u01-01	31,44	8,71	509	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru02-u00-03	89,85	65,61	1437	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru02-u00-04	90,31	67,33	2280	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru02-u00-01	91,49	67,56	2384	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru02-u00-02	89,61	66,39	2182	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru02-u01-01	31,94	9,09	262	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru03-u00-01	33,64	10,61	577	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> Ru-01+02-u01a-02	33,48	9,59	277	J-TiO <sub>2</sub> Ru-01-03
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -gek-u00-02	91,95	68,43	1393	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -01-u00-01	92,81	68,67	2257	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -01-u00-02	93,13	68,53	2293	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -01-u00-03	92,1	68,9	2287	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -01-u01-01	31,9	7,71	290	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -01-u01-geh-01	30,98	7,82	445	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -02-geh300-01	86,92	62,86	2175	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub> -02-gek-u00-01	90,88	67,1	2309	J-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> &RuO <sub>2</sub>
J-TiO <sub>x</sub> Pt01-u00-02	33,46	10,24	316	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01-03
J-TiO <sub>x</sub> Pt01-u01-01	31,68	7,03	188	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01-03
J-TiO <sub>x</sub> Pt01-u00-01	32,06	8,02	190	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01-03
J-TiO <sub>x</sub> Pt02-u00-01	32,15	8,79	75	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01-03
J-TiO <sub>x</sub> Pt02-u01-01	30,48	7,68	92	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01-03
J-TiO <sub>x</sub> Pt02-u00-02	33,29	9,06	227	J-TiO <sub>x</sub> Pt-01-03
J-TiO <sub>x</sub> Ru-01-u00-01	31,16	7,45	0	J-TiO <sub>x</sub> Ru-01-06
J-TiO <sub>x</sub> Ru01-u01-01	28,96	5,36	57	J-TiO <sub>x</sub> Ru-01-06
J-TiO <sub>x</sub> Ru02-u00-02	31,02	7,84	341	J-TiO <sub>x</sub> Ru-01-06

Probenbezeichnung	maximale Temperatur °C	maximale Temperatur Differenz K	Frei- gesetzter Wasserstoff mg	Gruppe
J-TiOxRu02-u01-01	31,13	8,26	122	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu04-u00-01	34,88	11,11	963	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu04-u00-02	36,42	12,2	1181	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu04-u01-01	31,96	8,47	296	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu06-u00-01	33,34	9,97	526	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu-01-u00-02	31,17	7,48	295	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu-02-u00-01	32,11	8,29	314	J-TiOxRu-01-06
J-TiOxRu07-u00-01	33,1	9,1	328	J-TiOxRu-07-09
J-TiOxRu08-u00-01	33,45	9,39	329	J-TiOxRu-07-09
J-TiOxRu09-u00-01	34,76	11,2	773	J-TiOxRu-07-09
J-TiOxRu-08-u00-02	32,76	9,97	376	J-TiOxRu-07-09
J-TiOxTi&Ru-01-u00-01	30,93	6,64	216	J-TiOxTi&Ru-01
J-TiOxTi&Ru-01-u00-02	32,64	8,36	237	J-TiOxTi&Ru-01
J-TiRu01-u00-01	33,3	9,36	0	J-TiRu-01-03
J-TiRu01-u00-02	33,44	10	0	J-TiRu-01-03
J-TiRu03-u00-01	33,43	9,32	384	J-TiRu-01-03
J-TiRu03-u00-02	33,89	9,99	550	J-TiRu-01-03
J-TiRu03-u01-01	31,75	8,45	320	J-TiRu-01-03
J-TiRu-01-u01-01	33,27	8,07	0	J-TiRu-01-03
J2-01	94,83	71,44	2138	J2
J2-02	95,21	72,18	2177	J2
J2-03	96,82	72,9	2287	J2
J2-04	95,42	72,22	2161	J2
J2-05	95,06	71,82	2134	J2
J2-06	94,13	70,92	2118	J2
J2-07	94,17	70,97	2131	J2
J2-08	95,72	72,3	2238	J2
J2-09	94,49	70,85	2278	J2
J2-10	94,49	71,25	2296	J2
J2-u01a-01	93,93	70,78	2238	J2
J2-u01a-02	96,61	71,76	2193	J2
J2-u01a-03	93,78	70,39	2244	J2
J2-u01a-04	98,35	73,12	2386	J2
J2-u01a-05	98,27	74,85	2248	J2
J2-u02a-01	92,87	69,8	2427	J2
J2-u02a-02	91,63	68,28	2282	J2
J2-u02a-03	95,02	71,98	2295	J2
J2-u03a-01	39,01	15,66	1540	J2
JG-01	55,62	32,16	2325	JG
JG-01-u01a-01	93,89	70,07	2284	JG
JG-01-u01a-02	94,99	70,38	2317	JG
JG-01-u01a-03	89,87	66,78	2228	JG
JG-02	87,35	64,2	2244	JG
JG-03	89,33	66,48	2337	JG
JG-04	87,86	64,88	2320	JG
JG-05	50,64	27,38	1931	JG
JG-06	90,71	67,19	2320	JG
JG-07	89,84	65,99	2332	JG
JG-08	88,84	65,6	2202	JG

Probenbezeichnung	maximale Temperatur $^{\circ}C$	maximale Temperatur Differenz $K$	Frei- gesetzter Wasserstoff $mg$	Gruppe
JG-09	88,63	65,44	2297	JG
JG-u01a-04	93,25	69,62	2152	JG
JG-u02a-01	94,24	69,91	2207	JG
JG-u02a-02	92,37	69,12	1818	JG
JG-u03a-01	76,65	52,95	2168	JG
JK-01-01	30,41	7,28	214	JK
JK-01-02	30,87	7,83	230	JK
JK-02-01	29,17	6,17	240	JK
JK-02-02	31,5	8,57	212	JK
gew+100ges+02	30,17	6,69	127	sonstiges
gew+100ges+a8Tr-01	34,18	10,51	243	sonstiges
gew+100ges+adef-01	34,29	11,38	318	sonstiges
<i>GTiO<sub>2</sub>SlashTiRu3-u00-01</i>	92,81	69,66	2210	sonstiges
<i>GTiO<sub>2</sub>SlashTiRu3-u00-02</i>	91,95	68,98	2202	sonstiges
<i>GTiO<sub>2</sub>SlashTi-Ru2-u00-01</i>	92,86	69,88	1504	sonstiges
<i>GTiO<sub>2</sub>SlashTi-Ru2-u00-02</i>	88,98	65,87	1542	sonstiges
<i>GTiO<sub>2</sub>SlashTi-Ru2-u01a8Tr-01</i>	33,05	10,06	551	sonstiges
<i>GTiO<sub>2</sub>SlashTi-Ru3-u01adef-01</i>	86,09	62,42	2312	sonstiges
nichtBeschichtetGewPlus100 $\mu$ ges	30,63	7,77	98	sonstiges
<i>TiO<sub>2</sub>SlashTi-Ru1-u01a-01</i>	31,68	7,35	176	sonstiges
<i>TiOxRuS2+S2S3-u01a-a8Tr-01</i>	93,52	69,33	2199	sonstiges

Tabelle A.2: Ergebnisse der Hydrolyseexperimente

## A.4. Source Code

### A.4.1. Konverter

Source Code des *VBA-Makros* zur Behebung der in *LabView* auftretenden Fehler, wie das Vorkommen von Formelzeichen oder das Auftreten von leeren Zeilen.

```

Attribute VB_Name = "Modul1"
Sub Convert()
Attribute Convert.VB_ProcData.VB_Invoke_Func = "y\n14"

' Input txt file
Dim Datei
Datei = Application.GetOpenFilename
' MsgBox Datei

' alte Inhalte loeschen
Dim lastlineOld As Integer

Sheets("Data").Select
lastlineOld = Worksheets("Data").Cells(1048576, 1).End(xlUp).Row
Worksheets("Data").Range("A1:D" & CStr(lastlineOld)).Select
Selection.ClearContents

Sheets("Output").Select
lastlineOld = Worksheets("Output").Cells(1048576, 1).End(xlUp).
    Row
Worksheets("Output").Range("A3:C" & CStr(lastlineOld)).Select
Selection.ClearContents

' Datei einfuegen
Sheets("Data").Select
With ActiveSheet.QueryTables.Add(Connection:= _
    "TEXT;" & Datei, _
    Destination:=Range("$A$1"))
    .Name = "Data"
    .FieldNames = True
    .RowNumbers = False
    .FillAdjacentFormulas = False
    .PreserveFormatting = True
    .RefreshOnFileOpen = False
    .RefreshStyle = xlInsertDeleteCells
    .SavePassword = False
    .SaveData = True
    .AdjustColumnWidth = True
    .RefreshPeriod = 0
    .TextFilePromptOnRefresh = False
    .TextFilePlatform = 932
    .TextFileStartRow = 1
    .TextFileParseType = xlDelimited

```

```

        .TextFileTextQualifier = xlTextQualifierDoubleQuote
        .TextFileConsecutiveDelimiter = False
        .TextFileTabDelimiter = True
        .TextFileSemicolonDelimiter = False
        .TextFileCommaDelimiter = False
        .TextFileSpaceDelimiter = False
        .TextFileColumnDataTypes = Array(1, 1, 1, 1)
        .TextFileTrailingMinusNumbers = True
        .Refresh BackgroundQuery:=False
    End With

' end input

    Dim intRow As Integer
    Dim letztezeile As Integer
    Dim j As Integer

' Daten berechnen und in "Output" schreiben

    letztezeile = Worksheets("Data").Cells(1048576, 1).End(xlUp).Row

    j = 3
    For intRow = 2 To letztezeile
        ' Behebung des Fehlers mit "g" in Zelle
        If IsNumeric(Worksheets("Data").Cells(intRow, 2)) Then
            Worksheets("Output").Cells(j, 1) = Worksheets("Data").
                Cells(intRow, 1)
            Worksheets("Output").Cells(j, 2) = Worksheets("Data").
                Cells(intRow, 3) - Worksheets("Data").Cells(intRow, 4)
            If (Worksheets("Data").Cells(intRow, 2) < 0) Then '
                negative Massen auf 0 setzen
                Worksheets("Output").Cells(j, 3) = 0
            Else
                Worksheets("Output").Cells(j, 3) = Worksheets("Data")
                    .Cells(intRow, 2)
            End If
            j = j + 1
        ' sollte "g" vorkommen werden diese und die naechste Zeile
        ignoriert
        Else
            intRow = intRow + 1
        End If
    Next intRow

    ' 1. Zeile extra
    Worksheets("Output").Cells(3, 3) = 0

' Berechnung Ende

```

```

' Speichern als Unicode .txt
  temp = Split(Datei, "\")
  dat = temp(UBound(temp))
  dat1 = Split(dat, ".")

  Sheets("Output").Select
  ActiveWorkbook.SaveAs Filename:= _
    "D:\Diplomarbeit\OriginDiagrammTemplateTest\Converted_" & dat
    , FileFormat:= _
    xlText , CreateBackup:=False , Local:=True

' Tabellenname zuruecksetzen und als .xslm speichern

  Sheets(Mid("Converted_" & dat1(0) , 1 , 31)).Select
  Sheets(Mid("Converted_" & dat1(0) , 1 , 31)).Name = "Output"
  ActiveWorkbook.SaveAs Filename:= _
    "D:\Diplomarbeit\OriginDiagrammTemplateTest\Converter" ,
    FileFormat:= _
    xlOpenXMLWorkbookMacroEnabled , CreateBackup:=False

End Sub

```

#### A.4.2. Schichtdickenverteilung

Source Code des Mathematica-Programms zur Berechnung der Schichtdickenverteilung von Kupfer auf (transparenten) Folien.

```

(* Einstellungen *)

schicht=Import["D:\\Diplomarbeit\\CuFolieGrosseSchale\\
  oberePosVordereQuelle\\Cu1.csv"];(* Dateipfad zu Berechnungsindex
  einfüegen; Tabelle der Form: Wellenlaenge n k *)
k=Interpolation[schicht[[3;;, {1, 3}]], InterpolationOrder -> 1];
\[Alpha][\[Lambda]_(*nm*)]:=4*Pi*k[\[Lambda]]/(\[Lambda]*10^(-9));

ref=get[reference, {0, 0}, 1];

get[pic_ , pos_ , d_]:=Map[Mean, Map[Mean, ImageData[ImageTake[pic, {pos
  [[2]] - d, pos[[2]] + d}, {pos[[1]] - d, pos[[1]] + d}], "Byte", Interleaving ->
  False]]]

thickness[i_ , i0_ , \[Lambda]_]:=-Log[i/i0]/\[Alpha][\[Lambda]]*10^9

height[pic_ , pos_ , d_]:=
Module[{r, g, b},
r=thickness[
get[pic, pos, d][[1]],
ref[[1]],

```

```

637];
g=thickness [
get [ pic , pos , d][[2]] ,
ref [[2]] ,
521];
b=thickness [
get [ pic , pos , d][[3]] ,
ref [[3]] ,
469];

Mean[{r , g , b}]
]

(* Import *)

scan=Import["D:\\Diplomarbeit\\CuFolieKleineSchale\\
HiQuellePlusUnterlegteil\\HintereQuellePlusUnterleg.jpg"] (*
Dateipfad des Scans einfüegen *)
imagdim=ImageDimensions[scan];
"Pixel {x,y}: "<>ToString[imagdim]
Pixel {x,y}: {3035, 2078}
(* Bildausschnitt waehlen: {ymin,ymax},{xmin,xmax} *)

reference=ImageTake[scan,{1800,2000},{500,1000}] (* Referenz fuer
100% Transmission [Substrat] *)
picture=ImageTake[scan,{0,3798},{0,3040}] (* Bild der Schicht *)
picdim=ImageDimensions[picture];
(* Calculation *)

d=5; (* Breite des Quadrats, worueber gemittelt wird = 2*d+1 in Pixel
; > 0 *)
xsteps=20; (* x-Raster in Pixeln *)
ysteps=20;(* y-Raster in Pixeln *)
ratio=0.4; (* Stauchung des Plots in z-Richtung *)
dpi=381; (* DPI des Scans *)

data=Table[height[picture,{x,y},d],{x,d,picdim[[1]]-d,xsteps},{y,d,
picdim[[2]]-d,ysteps}];
mean="Mean: "<>ToString[ Mean[ Flatten[ data]]]<>" mm"
dev="Deviation: "<>ToString[ StandardDeviation[ Flatten[ data]]]<>" mm"
plot=ListPlot3D[ data , BoxRatios->{picdim[[2]] , picdim[[1]] , (picdim
[[1]] + picdim[[2]]) * ratio / 2} , AxesLabel->{"x [mm]" , "y [mm]" , "
Thickness [mm]" } , ImageSize->700,ViewPoint->{-2,-2,1.5},BaseStyle
->{FontSize->14},DataRange->{{0,picdim[[2]]}/dpi*25.4,{0,picdim
[[1]]/dpi*25.4}}]

```

Mean: 1.08641 nm  
Deviation: 3.14798 nm

(\* Export \*)

```
SetDirectory["C:\\Users\\Peter\\Desktop"];  
name="AgTest";  
Export[name<>"_Graphik.jpg",plot];  
Export[name<>"_Daten.txt",{mean,dev}];
```

```
Export["D:\\Diplomarbeit\\CuFolieKleineSchale\\  
HiQuellePlusUnterlegteil\\HintereQuellePlusUnterlegM.jpg",plot]  
D:\\Diplomarbeit\\CuFolieKleineSchale\\HiQuellePlusUnterlegteil\\  
HintereQuellePlusUnterlegM.jpg  
Export["D:\\Diplomarbeit\\CuFolieKleineSchale\\  
HiQuellePlusUnterlegteil\\HintereQuellePlusUnterleg.txt",data]  
D:\\Diplomarbeit\\CuFolieKleineSchale\\HiQuellePlusUnterlegteil\\  
HintereQuellePlusUnterleg.txt
```