

Die Pulveraerosol-Deposition kleinstter Pulvermengen: Weiterentwicklungen, Mechanismus und Anwendungen

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Mario Johannes Linz, M.Sc.

aus

Nürnberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos

Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Guido Falk

Tag der mündlichen Prüfung: 28.07.2025

Lehrstuhl für Funktionsmaterialien

Universität Bayreuth

2026

Danksagung

Vorweg möchte ich einige Worte des Dankes an Personen richten, die mich während der letzten fünf Jahre unterstützt haben und maßgeblich am Erfolg dieser Arbeit beteiligt sind.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos. Besonders herausstellen möchte ich die exzellente Betreuung und die vertrauensvolle Arbeitsatmosphäre, in der ich mich stets wertgeschätzt und wohlgefühlt habe. Zahlreiche kritische und konstruktive Gespräche zur Pulveraerosol-Deposition haben zu immer neuen Denkanstößen und Lösungsansätzen geführt. Für die Möglichkeit, mich sowohl persönlich als auch fachlich weiterzuentwickeln, bin ich Ihnen sehr dankbar.

Ebenso gilt mein Dank Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Guido Falk von der Universität des Saarlandes für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens. Vielen Dank für die interessanten Fachdiskussionen im Rahmen von Projekt- und Clustertreffen, wie dem CAM-Network-Meeting im Rahmen des FB2-FestBatt-Clusters in der zugehörigen Clusterplattform AdBatt.

Besonderer Dank gilt allen Mitarbeitenden am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, die stets für eine positive fachliche und zwischenmenschliche Atmosphäre gesorgt haben. Daran werde ich mich sehr gerne zurückrinnern. Besonders möchte ich mich bei Dr.-Ing. Jörg Exner bedanken, der mich zu Beginn eingearbeitet und mir das nötige Prozesswissen über die Pulveraerosol-Depositionsmethode nahegebracht hat.

Ebenso möchte ich mich bei meinen Bürokollegen erster Stunde, Dr.-Ing. Tobias Nazarenus, Philipp Nieke, PhD (viele Grüße nach Neuseeland), Dr.-Ing. Dominik Hanft und Philipp Glosse, M. Sc. (dank dir bin ich bei der Bergwacht Bayern gelandet) für die tolle Aufnahme und Integration ins PAD-Team bedanken. Einen herzlichen Dank richte ich ebenfalls an die aktuelle Besetzung des PAD-Büros mit Daniel Paulus, M. Sc., Jürgen Schneider, M. Sc., Mutlucan Sozak, M. Sc. und Lukas Hennerici, M. Sc. für die großartige fachliche Zusammenarbeit, dass ihr meinen Kaffeekonsum so kommentarlos unterstützt und ich mit euch privat beim Klettern am Felsen, auf dem Fahrrad oder bei gemeinsamen Ausflügen viele schöne Stunden verbringen durfte.

Ein großer Dank gebührt auch meinem Gruppenleiter Dr.-Ing. Jaroslaw Kita für die Unterstützung während meiner Zeit am Lehrstuhl, für das stets offene Ohr bei Schwierigkeiten und für den vertrauensvollen Umgang. Ebenso gilt mein Dank Elisabeth Kita und Monika

Daubinger für die Präparation der Schliffproben. Ohne diese Proben hätte die Arbeit nicht gelingen können. Zuletzt möchte ich mich noch bei Monika Röthel für die Geduld und Unterstützung bei Beschaffungen, Abrechnungen, Dienstreisen und Konferenzen bedanken, ohne die eine Konzentration auf die akademischen Tätigkeiten nicht möglich gewesen wäre.

Herzlichen Dank an meine wunderbaren Studierenden, mit denen ich gemeinsam forschen und tüfteln durfte. Danke auch an Dr.-Ing. Daniela Schönauer-Kamin für die angenehme Zusammenarbeit und gemeinsame Betreuung von Studierenden, die sich für das fachübergreifende Thema NO- bzw. NO₂-Dosimeter und DPAD interessierten. Besonders gefreut habe ich mich über meine erste wissenschaftliche Hilfskraft Jürgen Schneider, M. Sc., der nicht nur das PAD-Team verstärkt, sondern gleichzeitig auch gerne die Zeit beim Felsklettern mit mir verbracht hat.

Explizit hervorheben möchte ich Martina Heider vom Bayreuther Institut für Makromolekülforschung (BIMF). Ohne deine Expertise am Rasterelektronenmikroskop würden Aufnahmen dieser Qualität in der vorliegenden Arbeit nicht existieren. Danke auch für die schönen Geschichten über Bergtouren, die ich mit dir austauschen durfte und die mehr als einmal Trost bei fehlgeschlagenen Messungen waren. Ebenso möchte ich mich bei Dr. Ulrich Mansfeld vom BIMF und bei Marco Schwarzmann vom Lehrstuhl Inorganic Colloids for Electrochemical Energy storage bedanken, die durch ihre Expertise zur Elektronenmikroskopie und zur Probenpräparation maßgeblich zur Verfeinerung des Abscheidemechanismus der PAD beigetragen haben.

Bei meinen Projektpartnern Florian Bühner, M. Sc. und Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Martin Seipenbusch von der Universität Stuttgart möchte ich mich für die großartige Zusammenarbeit im Rahmen des ACS-Projektes bedanken. Gleicher Dank gilt der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) ohne deren Förderung dieses Projekt nicht realisierbar gewesen wäre. Weiterhin möchte ich mich beim Bayerischen Zentrum für Batterietechnik (BayBatt) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung des FestBatt-Clusters bedanken, die es mir in den letzten zwei Jahren ermöglicht haben, am Lehrstuhl für Funktionsmaterialen wissenschaftlich tätig zu sein. In diesem Zuge möchte ich Danke sagen an meinen Zweitgutachter Priv.-Doz. Dr.-Ing. habil. Guido Falk von der Universität des Saarlandes, meine Projektpartner Maximilian Schamel, M. Sc. und Prof. Dr.-Ing. Michael Danzer vom Lehrstuhl für Elektrische Energiesysteme an der Universität Bayreuth, Sabrina

Lang, M. Sc., Dr. Dominik Kramer und Dr. Reiner Möning vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und Dr. Renée Siegel vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie III an der Universität Bayreuth.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinen Eltern Monika und Gregor bedanken, auf die ich mich jederzeit verlassen kann und die mich liebevoll und bedingungslos unterstützend durch mein Leben begleiten. Danke auch an meine Schwester Christina, für das vertrauensvolle Verhältnis zu dir und die schönen Stunden gemeinsamen Musizierens. Mein letzter Dank gilt meiner Freundin Gemma, die immer an mich glaubt, mich unterstützt und mir die Freude am Radfahren vermittelt hat. Ich freue mich auf viele weitere gemeinsame schöne Rad- und Bergtouren mit dir.

Zusammenfassung

Die Herstellung keramischer Waren ist eine der ältesten Techniken der Menschheitsgeschichte und wird seit Jahrtausenden weiterentwickelt. Dabei haben sich keramische Produkte derartig in unseren Alltag integriert, dass die Breite der Produktpalette beinahe unüberschaubar geworden ist. Beginnend bei Alltagsgegenständen wie der Kaffeetasse finden sich technische Keramiken z.B. als Kondensatoren in nahezu jeder elektrischen Schaltung, als Isolatoren in unserem Stromnetz oder als temperaturstables Material in vielen Hochtemperaturanwendungen. Gleichzeitig kann eine Verbindung verschiedener Materialien, beispielsweise eine keramische Beschichtung auf einem Werkstück, technische Vorteile, wie z.B. eine verbesserte mechanische Stabilität, bieten.

Die Pulveraerosol-Depositionsmethode (PAD) ist ein keramisches Beschichtungsverfahren, das hinsichtlich vorangegangener keramischer Innovationen einen herausragenden Stellenwert einnimmt. Alleinstellungsmerkmal dieses Verfahrens ist die Herstellung dichter, keramischer Schichten bei Raumtemperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die PAD aus drei wesentlichen Perspektiven betrachtet:

Zu Beginn stehen Weiterentwicklung und Optimierung des Sprühprozesses im Fokus. Dieser erste Abschnitt untergliedert sich in die Auslegung, Berechnung und Anpassung von Laval-Düsen und in die Entwicklung der diskontinuierlichen PAD (DPAD) zur Abscheidung kleinstter Pulvermengen. Nachfolgend wird der Abscheidemechanismus keramischer Ausgangspartikel grundlegend untersucht. Den Abschluss der Arbeit bilden Herstellung und Analyse NO- bzw. NO₂-sensitiver, dosimeterartiger Sensoren im Anwendungsbeispiel.

Im ersten Teil des ersten Abschnitts dieser Arbeit wird die Düse als kritisches Bauteil der PAD identifiziert. Sie beeinflusst unter anderem die Geschwindigkeit des Prozessgases. Die Geschwindigkeit des Prozessgases trägt maßgeblich zur Beschleunigung der keramischen Partikel und konsekutiv zur Endgeschwindigkeit (Impaktgeschwindigkeit) dieser Partikel beim Auftreffen auf das Substrat bei. Zur erfolgreichen Abscheidung der keramischen Partikel müssen diese in einem Geschwindigkeitsfenster eine passende Impaktgeschwindigkeit aufweisen. Die Verwendung konvergenter Schlitzdüsen ist im Rahmen der PAD aufgrund mangelnder Publikationen zur PAD mit Laval-Düsen als Stand der Technik anzusehen.

Konvergente Schlitzdüsen sind hinsichtlich ihrer Gasgeschwindigkeiten jedoch limitiert (maximal erreichbar ist Schallgeschwindigkeit ($Ma = 1$)). Um die Grenzen konvergenter Schlitzdüsen zu umgehen, werden im Rahmen dieser Arbeit zwei geometrisch unterschiedliche Laval-Düsen mit dem Ziel höherer Gasgeschwindigkeiten entwickelt; eine Laval-Düse mit rundem und eine Laval-Düse mit elliptischem Auslass. Durchgeführte Simulationen der Laval-Düsen belegen das Erreichen von Gasgeschwindigkeiten deutlich über Schallgeschwindigkeit ($Ma > 3$). Anschließend werden die simulierten Düsen mittels 3D-Filamentdruck hergestellt und mit dem keramischen Ausgangsmaterial TiO_2 einem Praxistest unterzogen. Im Praxistest zeigt sich kein quantifizierbarer Unterschied der Dicke der Keramikschicht zwischen den beiden Laval-Düsen und der konvergenten Schlitzdüse, es werden jedoch im Gegensatz zum Einsatz der konvergenten Schlitzdüse durch die Verwendung der Laval-Düsen deutlich homogener und glattere Keramikschichten erzielt. Diese Feststellung wird in der Kenngröße der gemittelten Rautiefe R_z , einem Parameter zur Beschreibung der Oberflächengüte, untermauert. Die gemittelte Rautiefe R_z konnte durch den Einsatz der elliptischen Laval-Düse um mehr als den Faktor zwei im Vergleich zur konvergenten Schlitzdüse verringert werden.

Im zweiten Teil des ersten Abschnitts der Arbeit wird eine geänderte Prozessführung der konventionellen PAD, die sog. diskontinuierliche PAD (DPAD) vorgestellt. Die DPAD benutzt im Gegensatz zur konventionellen PAD eine selbst entwickelte Laval-Düse mit rundem Auslass und zeichnet sich durch sehr kurze Sprühzeiten bei signifikant reduzierter Pulvermenge aus. Im Gegensatz zum kontinuierlichen Sprühprozess flächiger Beschichtungen bei der konventionellen PAD werden die keramischen Schichten bei der DPAD in einem räumlich begrenzten kleinen Fleck schussartig hergestellt. Durch den Einsatz der DPAD kann die eingesetzte Pulvermenge von mehreren 10 Gramm bei Anwendung der konventionellen PAD auf wenige 10 Milligramm reduziert werden. Die DPAD bietet die Möglichkeit das Druckverhältnis zwischen Prozessgas und Abscheidekammer definiert einzustellen. Dies hat zur Folge, dass beispielsweise die Beschichtung von Substraten, auf die zuvor eine Metallschicht aufgesputtert wurde, mittels DPAD gelingt, während die konventionelle PAD diese durch Abrasion beschädigt oder untauglich macht.

Nachfolgend wird verglichen, ob die aus der konventionellen PAD bekannten Schichteigenschaften in DPAD-Schichten wiederzufinden sind. Der Vergleich erfolgt mit dem Material STF35 ($SrTi_{0,65}Fe_{0,35}O_{3-\delta}$). Der Nachweis, dass die DPAD-Schichten dieselben

vorteilhaften Eigenschaften wie konventionelle PAD-Schichten besitzen, gelingt: es werden gut haftende, nanokristalline Schichten mit Schichtdicken von ca. 1 µm bei einem Pulvereinsatz von weniger als 100 mg bei Raumtemperatur hergestellt. Zudem lassen sich bei Anwendung der DPAD die für die konventionelle PAD typischen Reflexverbreiterungen im Diffraktogramm der Röntgenbeugung (XRD, vom eng. „*X-ray diffraction*“) zwischen Pulver und abgeschiedener Schicht nachweisen und die remanente Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch mildes thermisches Annealing erfolgreich reproduzieren.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Vorteile ist die neu entwickelte DPAD in der vorliegenden Arbeit die entscheidende Basis mit hoher Relevanz für die Aufklärung des Abscheidemechanismus und die Herstellung der NO- bzw. NO₂-sensitiven, dosimeterartigen Sensoren.

Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Abscheidemechanismus der PAD und beschäftigt sich mit der Schichtbildung impaktierender Partikel auf dem Substrat. Bekannt ist, dass die Kristallite im Ausgangspulver größer sind als in der keramischen Schicht, da die Partikel beim Aufprall fragmentieren. Der Impakt der zeitlich nachfolgenden Partikel bei Raumtemperatur führt zu einem Festhämtern darunter liegender Fragmente und konsolidiert diese. Diese Prozesse sind in der Literatur als „Room Temperature Impact Consolidation“ (RTIC) und „Hammering“-Effekt bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird durch die Verwendung zweier Typen von Kern-Schale-Partikeln nachgewiesen, dass nicht das gesamte Partikel abgeschieden wird, sondern nur ein kleines Fragment aus dem Randbereich des Partikels ausricht und zur Schichtbildung beiträgt. Der Nachweis erfolgt einerseits mittels Al₂O₃-Primärpartikel, die durch Chemical Vapor Deposition (CVD) mit einer SiO₂-Schale beschichtet wurden, und andererseits durch nasschemisch mit einer LiNbO₃-Schale versehene LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O₂-Primärpartikel (NMC). Dazu wird vor der Abscheidung der Kern-Schale-Partikel das Verhältnis der Schalen- zu den Kernelementen Si:Al und Nb:Ni bestimmt. Die Abscheidung der Al₂O₃:SiO₂-Kern-Schale-Partikel erfolgt anschließend mittels konventioneller PAD und die Abscheidung der NMC:LiNbO₃-Kern-Schale-Partikel mittels DPAD. Nach der Abscheidung beider Typen von Kern-Schale-Partikeln werden die Schichten erneut auf das Elementverhältnis Si:Al und Nb:Ni untersucht. Beide Materialkombinationen in beiden Abscheideversuchen zeigen dabei ein identisches Verhalten: sowohl in der PAD-Schicht als auch in der DPAD-Schicht tritt eine Anreicherung der

Schalenelemente auf. Diese Feststellung wird sowohl über die gesamte beschichtete Fläche als auch im querschnittlichen Schliff nachgewiesen. Die durchgeführten Versuche schließen eine Wissenslücke im Prozessverständnis der PAD und ermöglichen eine Präzisierung im Ablauf des Abscheidemechanismus. Nicht das gesamte Partikel partizipiert an der Schichtbildung, sondern ausschließlich ein Fragment, das aus dem äußeren Bereich des Partikels ausricht, bildet letztendlich die PAD-Schicht.

Gegenstand des letzten Abschnitts dieser Arbeit ist die Anwendung der DPAD zur Herstellung resistiver, dosimeterartiger NO- bzw. NO₂-Sensoren. Ein dosimeterartiger Sensor kennzeichnet sich dadurch, dass sein Signal nicht proportional zur Konzentration, sondern proportional zur Dosis (dem zeitlichen Integral über die Konzentration) des Analyten ist. Hierzu wird der Analyt oberflächlich sorbiert, was zu einer remanenten Änderung des elektrischen Widerstands führt, der auch erhalten bleibt, wenn kein Analyt mehr zudosiert wird. Durch die zeitliche Integration können auch geringe Dosen bei ausreichender Messdauer detektiert werden. Da es im zeitlichen Verlauf zu einer Sättigung der Oberflächenadsorption kommt, muss das Dosimeter thermisch oder per UV-Licht auf den initialen, unbeladenen Zustand regeneriert werden, um anschließend erneut eingesetzt werden zu können. In dieser Arbeit wird mit den zwei bekannten, NO- bzw. NO₂-sensitiven Materialien, ZnO und KMnO₄-imprägnierte Al₂O₃, gearbeitet. Mit beiden Materialien können DPAD-Schichten hergestellt werden, die bereits Konzentrationen von lediglich ca. 100 ppb gut detektieren können.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die vorgestellten, prozesstechnischen Verbesserungen das Anwendungsgebiet der PAD hinsichtlich kleiner Pulvermengen und empfindlicher Substrate signifikant erweitert haben. Ohne die dargestellten Anpassungen wäre auch die Entwicklung eines qualitativen Modells zum Abscheidemechanismus, in dem nur ein kleines Fragment der Partikel zur Schichtbildung beiträgt, nicht möglich gewesen.

Summary

The production of ceramic goods is one of the oldest techniques in human history and has been developed further for thousands of years. Ceramic products have become so integrated into our everyday lives that the breadth of the product range has become almost unmanageable. Starting with everyday objects such as coffee cups, technical ceramics can be found, for example, as capacitors in almost every electrical circuit, as insulators in our power grid or as a temperature-stable material in many high-temperature applications. At the same time, a combination of different materials, for example a ceramic coating on a workpiece, can offer technical advantages such as improved mechanical stability.

The powder aerosol deposition method (PAD) is a ceramic coating process that occupies an outstanding position in terms of previous ceramic innovations. The unique feature of this process is the production of dense ceramic films at room temperature.

In this thesis, the PAD is examined from three main perspectives:

The initial focus is on the further development and optimization of the spraying process. This first section is divided into the design, calculation and adaptation of de-Laval nozzles and the development of the discontinuous PAD (DPAD) for the deposition of very small quantities of powder. Subsequently, the deposition mechanism of ceramic starting particles is fundamentally investigated. The thesis concludes with the production and analysis of NO- rep. NO₂-sensitive, dosimeter-like sensors in an application example.

In the first part of the first section of this thesis, the nozzle is identified as a critical component of the PAD. Among other things, it influences the velocity of the process gas. The velocity of the process gas contributes significantly to the acceleration of the ceramic particles and consequently to the final velocity (impact velocity) of these particles when they hit the substrate. For successful deposition of the ceramic particles, they must have a suitable impact velocity within a velocity window. Due to the lack of publications on PAD with de-Laval nozzles, the use of convergent slit nozzles is considered to be state of the art in the context of the PAD.

However, convergent slit nozzles are limited in terms of their gas velocities (the maximum achievable speed is the speed of sound ($Ma = 1$)). In order to circumvent the limitations of convergent slit nozzles, two geometrically different de-Laval nozzles are developed in this work with the aim of achieving higher gas velocities, a de-Laval nozzle with a round outlet and

a de-Laval nozzle with an elliptical outlet. Simulations carried out on the de-Laval nozzles prove that gas velocities well above the speed of sound ($Ma > 3$) can be achieved. The simulated nozzles are then produced using 3D filament printing and subjected to a practical test with the ceramic base material TiO_2 . The practical test shows no quantifiable difference in the thickness of the ceramic film between the two de-Laval nozzles and the convergent slit nozzle. In contrast to the use of the convergent slit nozzle, significantly more homogeneous and smoother ceramic layers are achieved by using the de-Laval nozzles. This finding is underpinned by the mean roughness depth R_z , a parameter for describing the surface quality. The mean roughness depth R_z could be reduced by a factor of more than two by using the elliptical de-Laval nozzle compared to the convergent slit nozzle.

The second part of the first section of the thesis presents a modified process control of the conventional PAD, the so-called discontinuous PAD (DPAD). In contrast to the conventional PAD, the DPAD uses a de-Laval nozzle developed in-house with a round outlet and the process is characterized by very short spraying times with a significantly reduced powder quantity. In contrast to the continuous spraying process of planar coatings in the conventional PAD, the ceramic coatings are produced in a small, spatially limited area in a shot-like manner with the DPAD. By using the DPAD, the amount of powder used can be reduced from several tens of grams when using the conventional PAD to just a few tens of milligrams. The DPAD offers the possibility of adjusting the pressure ratio between the process gas and the deposition chamber in a defined manner. For example, substrates with a previously sputtered metal coating can be successfully coated with DPAD, whereas conventional PAD will damage them or render them unsuitable due to abrasion.

The following compares whether the coating properties known from conventional PAD can be found in DPAD coatings. The comparison is made with the material STF35 ($SrTi_{0.65}Fe_{0.35}O_{3-\delta}$). Proof is provided that the DPAD films have the same advantageous properties as conventional PAD films: well-adhering, nanocrystalline films with film thicknesses of approx. 1 μm are produced with a powder content of less than 100 mg at room temperature. In addition, when using DPAD, the reflex broadening typical of the conventional PAD can be detected in the X-ray diffraction (XRD) between the powder and the deposited film. The remanent change in electrical conductivity can be successfully reproduced by mild thermal annealing.

Considering the advantages mentioned above, the newly developed DPAD is the decisive basis with high relevance for the elucidation of the deposition mechanism and the production of NO- rep. NO₂-sensitive, dosimeter-like sensors.

The second section of this thesis deals with the deposition mechanism of the PAD and deals with the film formation of impacting particles on the substrate. It is known that the crystallites in the initial powder are larger than in the ceramic film, as the particles fragment on impact. The impact of the subsequent particles at room temperature leads to a hammering of the underlying fragments and consolidates them. These processes are known in the literature as "Room Temperature Impact Consolidation" (RTIC) and the "hammering" effect.

In this work, the use of two types of core-shell particles proves that not the entire particle is deposited, but only a small fragment breaks out of the edge area of the particle and contributes to film formation. On the one hand, Al₂O₃ primary particles coated with a SiO₂ shell by chemical vapor deposition (CVD) and, on the other hand, LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ primary particles (NMC) coated with a LiNbO₃ shell by a wet chemical coating process are used for detection. For this purpose, the ratio of the shell elements to the core elements Si:Al and Nb:Ni is determined before the core-shell particles are deposited. The Al₂O₃:SiO₂ core-shell particles are then deposited using the conventional PAD and the NMC:LiNbO₃ core-shell particles are deposited using the DPAD. After the deposition of both types of core-shell particles, the films are examined again for the element ratio Si:Al and Nb:Ni. Both material combinations in both deposition tests show identical behavior: an enrichment of the shell elements occurs in both the PAD film and the DPAD film. This finding is verified both over the entire coated surface and in the cross-sectional section. The experiments carried out close a gap in our understanding of the PAD process and make it possible to clarify the deposition mechanism. Not the entire particle participates in the film formation, but only a fragment that breaks out of the outer area of the particle ultimately forms the PAD film.

The last section of this thesis deals with the application of DPAD to produce dosimeter-type NO rep. NO₂ sensors. A dosimeter-type sensor is characterized by the fact that its signal is not proportional to the concentration, but proportional to the dose (the temporal integral over the concentration). For this purpose, the analyte adsorbs on the surface and leads to a remanent change in the electrical resistance, which is maintained even if no more analyte is added. Due to the temporal integration, even low doses can be detected with sufficient

measuring time. As the surface adsorption becomes saturated over time, the dosimeter must be regenerated thermally or by UV light to the initial, unloaded state before it can be used again. In this work, the two known NO- resp. NO₂ sensitive materials, ZnO (for NO₂) and KMnO₄-impregnated Al₂O₃ (for NO), are used. Both materials can be used to produce DPAD films that can detect NO resp. NO₂ concentrations as low as approx. 100 ppb.

In summary, it can be said that the process-related improvements presented have significantly expanded the field of application of the PAD with regard to small powder quantities and sensitive substrates. The development of a qualitative model for the deposition mechanism, in which only a small fragment of the particles contributes to layer formation, would not have been possible without the adaptations described.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung.....	iv
Summary	viii
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen der Pulveraerosol-Depositionsmethode	4
2.1 Die Pulveraerosol-Depositionsmethode	4
2.1.1 Der Anlagenaufbau.....	4
2.1.2 Materialauswahl und Schichteigenschaften	5
2.2 Abscheidemechanismus.....	7
2.3 Existierende Verbesserungen und Weiterentwicklungen	13
2.3.1 Weiterentwicklungen im Bereich der Aerosolerzeugung	13
2.3.2 Weiterentwicklungen im Bereich der Schichtnachbehandlung.....	14
2.3.3 Weiterentwicklung des Anlagenkonzepts.....	15
3 Zielsetzung und Vorgehen.....	17
4 Charakterisierungsmethoden und verwendete Materialien	19
4.1 Charakterisierung der Pulver und Schichten.....	19
4.1.1 Tastschnittgerät.....	19
4.1.2 Laserscanning-Mikroskop.....	19
4.1.3 Elektrische Charakterisierung	19
4.1.4 Elektronenmikroskopie	21
4.2 Herstellungsmethoden der verwendeten Materialien	26
4.2.1 Die Mischoxidroute als Werkstoffsynthese von Eisen-substituiertem Strontiumtitanat.....	26
4.2.2 Sol-Gel-Synthese und Imprägnierung	27
4.2.3 Kern-Schale-Materialien.....	29

5	Die apparative Weiterentwicklung der PAD	35
5.1	Die Laval-Düse in der PAD	35
5.1.1	Strömungsmechanische Grundlagen zur Düsenentwicklung	35
5.1.2	Simulation selbst entwickelter Laval-Düsen	43
5.1.3	Die Laval-Düsen im Praxiseinsatz	50
5.2	Die diskontinuierliche PAD (DPAD)	54
5.2.1	Die Prozessführung in der DPAD	55
5.2.2	Schichtherstellung mittels DPAD.....	56
5.2.3	Charakterisierung der DPAD-Schichten	58
5.2.4	Abscheideeffizienz der DPAD	64
6	Abscheidemechanismus.....	67
6.1	Abscheidung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel	67
6.2	Abscheidung von NMC: LiNbO_3 -Partikel	69
6.3	Analytik der Partikel und Schichten	69
6.4	Modellbildung	75
7	Anwendung von DPAD-Schichten als resistive Gasdosimeter	77
7.1	Grundlagen der NO- bzw. NO_2 -Dosimetrie	77
7.2	Das NO_2 -Raumtemperatur-Dosimeter auf Basis von ZnO	78
7.2.1	Herstellung des NO_2 -Raumtemperatur-Dosimeter auf Basis von ZnO	79
7.2.2	Elektrische Messungen am NO_2 -Raumtemperatur-Dosimeter auf Basis von ZnO	80
7.3	Das NO-Dosimeter auf Basis von KMnO_4 -imprägniertem Al_2O_3	84
7.3.1	Herstellung des NO-Dosimeters auf Basis von KMnO_4 -imprägniertem Al_2O_3 .	84
7.3.2	Elektrische Messungen am NO-Dosimeter auf Basis von KMnO_4 -imprägniertem Al_2O_3	84
8	Fazit und Ausblick.....	88
9	Anhang.....	93

9.1	Modellgleichungen der Düsensimulation	93
9.1.1	RANS-Gleichungen und Turbulenz-Modellierung	93
9.1.2	Vernetzung der simulierten Gebiete.....	96
9.2	Ergänzende Informationen zu den dosimeterartigen Sensoren.....	97
9.2.1	Parameter und Ableitungen der Signale der ZnO-basierten NO ₂ -Dosimeter ..	97
9.2.2	Parameter der Signale KMnO ₄ -imprägniertem Al ₂ O ₃ -basierten NO-Dosimeter .	
	99
	Abkürzungen und Symbole	100
	Urheberrechtshinweise.....	106
	Literaturverzeichnis.....	107
	Verzeichnis eigener Publikationen	130

1 Einleitung

Die Beschichtung von Werkstückoberflächen ist über zahlreiche Anwendungsgebiete hinaus von sehr großer Bedeutung. Erste Oberflächenbehandlungen in Form von Engoben lassen sich über zweitausend Jahre zurückdatieren und sind auch heute noch ein künstlerisches Werkzeug zur Verzierung von Tonware [1]. Aus technischer Sicht stehen heute vermehrt der Korrosionsschutz, eine erhöhte Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß, die Verbesserung elektrischer Eigenschaften wie z.B. der Leitfähigkeit oder die Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Chemikalien im Vordergrund. Industriell eingesetzt werden Beschichtungsverfahren wie z.B. die (elektro-) chemische Abscheidung, die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, vom Englischen *chemical vapor deposition*), die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD, vom Englischen *physical vapor deposition*) oder thermische Spritzverfahren wie z.B. Cold-Spray oder Plasmaspritzen (siehe Bach et al. S. 35 ff., S. 111 ff., S. 131 ff., S. 161 ff. und S. 225 ff. [2]). Alle genannten Verfahren haben für die jeweilige Anwendung ihre spezifischen Vor- und Nachteile. So liefern mittels (elektro-) chemischer Abscheidung beschichtete Substrate einen guten Korrosionswiderstand, können aber zu Umweltproblemen bei der Entsorgung verbleibender Betriebsmittel führen. Beim CVD-Verfahren sind die Schichten durch eine gute Adhäsion gekennzeichnet, das Verfahren ist jedoch durch die benötigten Präkursoren limitiert. Die entstehenden Restgase im CVD-Verfahren sind nach einer häufig thermisch induzierten Reaktion mit Temperaturen bis 1200 °C teilweise stark korrosiv und giftig [3]. Das PVD-Verfahren benötigt eine deutlich geringere Temperatur im Vergleich zum CVD-Verfahren, dafür sind die Abscheideraten sehr gering und das benötigte Feinvakuum bedeutet einen höheren technischen Aufwand und daraus resultierend auch höheren Betriebskosten [4,5]. Sowohl das PVD- als auch das CVD-Verfahren liefert typischerweise Dünnschichten im Bereich von weniger als 1 µm Schichtdicke. Thermische Spritzverfahren bieten sehr hohe Abscheideraten bei einer großen Werkstoffvielfalt. So können Metalle oder Metall-Keramik-Gemische mittels Cold-Spray verarbeitet werden und beim Plasmaspritzen zählen oxidische Keramiken wie Al₂O₃, TiO₂ oder Y₂O₃ zu den Standardmaterialien [6,7]. Aufgrund hoher Temperaturen beim thermischen Spritzen kann es zu Schwierigkeiten bei niederschmelzenden Metallen oder Polymeren als Substratmaterialien kommen [8].

Die Pulveraerosol-Depositionsmethode (PAD) ist ein neueres Beschichtungsverfahren, das in Japan von Kashu 1984 (damals noch unter dem Namen „Gas Jet Deposition“) erfunden und von Akedo unter der Bezeichnung „Aerosol Deposition Method“ (ADM) ab Ende der 1990er Jahre maßgeblich entwickelt wurde. Die PAD schließt eine Lücke zwischen den zuvor aufgeführten Beschichtungsverfahren [9–13]. Mittels PAD können bei Raumtemperatur direkt aus dem Ausgangspulver Substrate beschichtet werden. Es verbleiben keine giftigen Rückstände wie bei der (elektro-) chemischen Abscheidung oder dem CVD-Verfahren und es können deutlich höhere Abscheideraten als beim PVD-Verfahren erzielt werden. Da der Beschichtungsprozess der PAD bei Raumtemperatur stattfindet, ist er energiesparend und ermöglicht im Gegensatz zu Cold-Spray oder Plasmaspritzen die Beschichtung von temperatursensiblen Substraten, wie z.B. Keramikschichten auf Polymeren [14–16]. Die PAD ermöglicht auch die Abscheidung von Metallen wie Eisen, Silber oder Kupfer [13,17–21]. Dennoch liegt der Fokus auf der Deposition von Keramiken, insbesondere oxidischen Keramiken, wie aus den Übersichtsarbeiten von Hanft et al. [22], Schubert et al. [23], Exner et al. [24], Akedo [25] oder Wang et al. [26] hervorgeht.

Die Herkunft des Verfahrens aus Japan zeigt sich auch deutlich an den wissenschaftlichen Veröffentlichungen zur PAD. Allein vom National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST, Institut von J. Akedo) in Japan wurde zum Thema PAD eine dreistellige Anzahl an Publikationen veröffentlicht. Auch die Umsetzung des Verfahrens in der Industrie ist in Japan bereits im Jahr 2007 durch die Herstellung von Y_2O_3 -Schichten als Schutzschicht gegenüber CF_4/O_2 -Plasmen in der Halbleiterproduktion dokumentiert [27]. An den Lehrstuhl für Funktionsmaterialien der Universität Bayreuth kam das Verfahren erstmals durch K. Sahner. Ihre Veröffentlichung zur Herstellung von Gassensoren mittels PAD im Jahr 2009 war der Startpunkt der Forschungstätigkeit in Europa [28]. Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien wurden seitdem 53 Publikationen zur PAD veröffentlicht. Das Spektrum der Veröffentlichungen reicht von der Herstellung geeigneter Pulver, über die Verbesserung der Anlagentechnik bis hin zur Anwendung, Charakterisierung und Optimierung der Eigenschaften der erzeugten PAD-Schichten [14,21–24,28–72]. Neben dem Lehrstuhl für Funktionsmaterialien ist auch an anderen Instituten in Europa die PAD als Raumtemperatur-Beschichtungsverfahren angekommen. Insbesondere am Centre Européen de la Céramique (CEC) in Limoges (Frankreich) [73–77] und an der Friedrich-Alexander-Universität (FAU) in Erlangen (Deutschland) [78–90] wird an PAD-Schichten geforscht. Leider konnte sich die PAD

im industriellen Umfeld in Europa noch nicht vollständig durchsetzen. Heraeus High Performance Coatings hat den Prozess im industriellen Maßstab im Jahr 2021 zwar erstmals eingeführt, das Geschäftsfeld aber bereits drei Jahre später wieder geschlossen [91].

Während bei der industriellen Umsetzung der PAD die Hochskalierung der Beschichtungsfläche von wesentlichem Interesse ist, wird im Rahmen dieser Arbeit die Herstellung von PAD-Schichten, die eine ausreichende Schichtdicke und -fläche zur Charakterisierung besitzen, mit minimalem Pulvereinsatz untersucht. Der erste Abschnitt der vorliegenden Arbeit widmet sich deshalb der Prozessanpassung und -verbesserung, um den Pulvereinsatz signifikant zu reduzieren. Es werden dazu neue Düsen entwickelt und die bis dato kontinuierliche Prozessführung wird auf ein diskontinuierliches Verfahren (die diskontinuierliche PAD, DPAD) umgestellt. Die nachfolgende Charakterisierung zeigt trotz geänderter Prozessführung, dass Eigenschaften, die typisch für Schichten der konventionellen PAD sind, erhalten bleiben.

Der zweite Abschnitt der vorliegenden Arbeit widmet sich dem Abscheidemechanismus der PAD. So wird mit Hilfe von Kern-Schale-Partikeln aufgeklärt, ob ein Keramikpartikel vollständig oder nur teilweise zur Schichtbildung beiträgt. An dieser Stelle wird die vorher entwickelte DPAD wieder einen entscheidenden Beitrag leisten, da eine der beiden untersuchten Materialkombinationen der Kern-Schale-Partikel nur in geringem Umfang zur Verfügung stand und deshalb eine Umsetzung mittels kontinuierlicher PAD folglich nicht möglich gewesen wäre.

Der letzte Abschnitt der vorliegenden Arbeit stellt einen Anwendungsfall der DPAD dar: Es werden aus zwei verschiedenen Materialien mittels DPAD dosimeterartige Sensoren hergestellt, die empfindlich auf geringe Expositionen mit Stickoxiden (NO bzw. NO₂) reagieren.

2 Grundlagen der Pulveraerosol-Depositionsmethode

In diesem Kapitel wird die PAD und ihre Funktionsweise zunächst grundlegend erklärt. Es wird auf den apparativen Aufbau, häufig verwendete Materialien und typische Schichteigenschaften eingegangen. Aufbauend darauf erfolgt ein kurzer Überblick über Verbesserungen und Weiterentwicklungen. Abschließend wird dargelegt, was bis dato über den Abscheidemechanismus der PAD bekannt ist.

2.1 Die Pulveraerosol-Depositionsmethode

Die PAD ist ein Verfahren zur Herstellung keramischer oder metallischer Schichten in einem Sprühprozess bei Raumtemperatur. Im deutschsprachigen Raum findet man neben der Bezeichnung PAD auch noch die Bezeichnung aerosolbasierte Kaltabscheidung (siehe Exner S. 3 [92], Leupold S. 17 [93] oder Nazarenus S. 16 [94]). In der englischsprachigen Fachliteratur findet man vor allem die von Akedo geprägte Bezeichnung ADM (vom Englischen *aerosol deposition method*) [75,95–101]. In Arbeitsgruppen aus Korea bzw. aus China ist das Verfahren zudem unter dem Begriff „Vakuum Kinetic Spraying“ (VKS) [102–107] bzw. „Vacuum Cold Spray“ (VCS) [108–114] zu finden.

2.1.1 Der Anlagenaufbau

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau einer PAD-Anlage bestehend aus einer Vakuumpumpe, einer Abscheidekammer und einer aerosolerzeugenden Vorrichtung. Die aerosolerzeugende Vorrichtung setzt sich wiederum aus einer Aerosolkammer, einem Rütteltisch und einer Zuleitung zur Bereitstellung des Trägergases für den Sprühprozess zusammen. Vor dem Beschichtungsvorgang wird in der Abscheidekammer eine Schlitzdüse montiert und das zu beschichtende Substrat an der beweglichen Substrathalterung fixiert. Der nachfolgende Beschichtungsvorgang läuft dabei wie folgt ab: Die Vakuumpumpe erzeugt ein Grobvakuum in der Vakuumkammer. Ein Massenflussregler stellt den Trägergasstrom auf einen geeigneten Volumenstrom ein und in der Aerosolkammer wird das Keramikpulver aerosolisiert. Der Rütteltisch unterstützt dabei die Aerosolbildung und das Manometer lässt eine Drucküberwachung zu. Der Druckgradient zwischen Aerosolkammer und Abscheidekammer führt zu einer Beschleunigung des Aerosols in die Abscheidekammer. Das Pulveraerosol impaktiert auf dem zu beschichtenden Substrat. Dort brechen die Partikel auf und es bildet sich bei der Verwendung geeigneter Pulver eine PAD-Schicht. Die bewegliche

Substrathalterung ermöglicht die Traversierung des zu beschichtenden Substrates über die Schlitzdüse, um ebene Substrate flächig beschichten zu können.

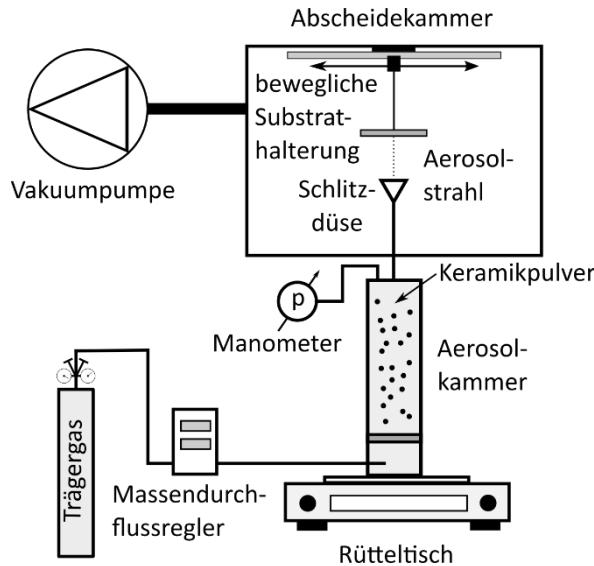


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer PAD-Anlage.

2.1.2 Materialauswahl und Schichteigenschaften

Trägergas, Substratmaterial, die Düse und die Auswahl des Pulvers sind die Stellschrauben, die maßgeblich den Beschichtungserfolg und die Schichteigenschaften definieren. In diesem Kapitel wird deshalb ein Überblick über die gängigsten Träergase, Substratmaterialien und Ausgangspulver sowie ihrer Anwendung gegeben. Ebenso finden besondere Materialkombinationen Erwähnung, bei deren Herstellung die PAD ein Alleinstellungsmerkmal besitzt.

Als Träergase wurden am häufigsten Helium, Stickstoff, Sauerstoff oder Luft [12,59,115–119], seltener Argon [120], eingesetzt. Wesentliches Unterscheidungsmerkmal der Träergase sind ihre unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten. Die Schallgeschwindigkeit von Helium ist bei 273,15 K mit $a_{\text{He}} = 970 \text{ m s}^{-1}$ fast dreimal so groß wie die Schallgeschwindigkeit von Luft mit $a_{\text{Luft}} = 332 \text{ m s}^{-1}$. Die Schallgeschwindigkeiten der Gase Sauerstoff, Stickstoff und Argon entsprechen in etwa der Größenordnung der Schallgeschwindigkeit von Luft ($a_{\text{O}_2} = 316 \text{ m s}^{-1}$, $a_{\text{N}_2} = 334 \text{ m s}^{-1}$ und $a_{\text{Ar}} = 319 \text{ m s}^{-1}$, Meister S. 483 ff. [121]). Der Einfluss verschiedener Träergaskompositionen aus Sauerstoff und Stickstoff bzw. Sauerstoff und Helium auf die intrinsischen Schichtspannungen von Al_2O_3 -Schichten wurden von Schubert et al. [59] quantifiziert. Die Verwendung von reinem Sauerstoff oder die Mischung aus 40 % Helium und

60 % Sauerstoff führten zu den geringsten Schichtspannungen ($\sigma_m \approx 1,1$ GPa), während reiner Stickstoff die höchsten Schichtspannungen zur Folge hatte ($\sigma_m \approx 2,7$ GPa).

In vielen Arbeitsgruppen wurden insbesondere Edelstahl, Glas und Al_2O_3 als Substratmaterialien verwendet [60,122,123]. Kupfer fand als Substrat aufgrund der Stabilität gegen Lithium und seiner guten elektrischen Leitfähigkeit bei Batterien Anwendung. Das Kupfersubstrat wurde gleichzeitig als Ableiter verwendet [55,72]. Da die PAD ein Raumtemperaturprozess ist, kamen auch Polymere als Substrate zum Einsatz [14–16].

Das eingesetzte Pulver weist die größte Materialvielfalt in der PAD auf. Es wird deshalb nur ein kleiner Überblick über die gängigsten Pulvermaterialien gegeben. Besonders gut untersucht wurden Al_2O_3 [124–132], TiO_2 [133–138] oder Yttrium-stabilisiertes ZrO_2 (YSZ) [29,35,69,139–144], die bei Umgebungsluft stabil und in großen Mengen verfügbar sind. Oxidkeramische Schichten mit ferroelektrischen Eigenschaften wie Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) [98,146–153] oder Barium-Titanat [154–159] wurden ebenfalls zahlreich mittels PAD hergestellt und charakterisiert. Breite Anwendung finden PAD-Schichten zur Detektion verschiedener Gasspezies mit einer Vielzahl an verschiedenen Ausgangsmaterialien. Beispielhaft zu nennen sind $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ta})\text{O}_3$ [30,31], metallhalogenide Perowskite [160], CuO [161] oder ZnO [162–166]. Durch das zunehmende Interesse an Batterien rücken folgende Materialien vermehrt in den Fokus: Kathodenaktivmaterialien wie Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) [167,168] und Lithium-(Nickel-Mangan)-Cobaltoxid (LiCoO_2 bzw. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$) [169–171], Anodenmaterialien wie Mg_2Ge [172] oder der Festelektrolyt Lithium-Lanthan-Zirkonoxid (LLZO) [43,54,55,94,95,173–175]. Am Beispiel von LLZO zeigt sich ein weiterer Vorteil der PAD: das Verfahren arbeitet mit trockenen Trägergasen und die Beschichtung findet im Vakuum statt, so dass feuchteempfindliche Materialien in einer angepassten Abscheidungskammer mit einem Glovebox-Zugang ebenfalls prozessiert werden konnten [55].

Die direkte Verwendung des Ausgangspulvers macht das Verfahren auch für die Herstellung von Kompositen attraktiv, da vor dem Sprühprozess lediglich die gewünschte Komposition eingewogen und gemischt werden muss. So fanden sich für Batterieanwendungen Mischkathoden [72,145] und Kompositanoden [146]. Aber auch andere Co-Depositionen aus zwei Keramiken wie MgO/TiO_2 [58], $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [40] oder aus den bereits erwähnten ferroelektrischen Keramiken [147] sind bekannt. Der Vorteil des Raumtemperaturprozesses

ermöglichte erst die Co-Deposition von Keramiken und Polymeren. So wurde eine abgeschiedene Schicht aus BaTiO₃ mit Polytetrafluorethylen (PTFE) als integrierter Kondensator [148] und eine abgeschiedene Schicht aus Al₂O₃ mit PTFE als hydrophobe und transparente Schutzschicht hergestellt [149].

2.2 Abscheidemechanismus

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Abscheidemechanismus der PAD. Eine Zusammenfassung der wesentlichen Aspekte und des aktuellen Wissensstandes zum Abscheidemechanismus der PAD wird deshalb in diesem Kapitel dargestellt.

Der Abscheidemechanismus in der PAD kann in allgemeinster Form als ein Mechanismus beschrieben werden, bei dem Partikel mit dem Substrat kollidieren und anschließend anhaften [25]. In Abbildung 2 sind schematisch die vier unterschiedlichen Möglichkeiten gezeigt, die beim Kontakt zwischen Substrat und Partikel auftreten können: Sind die Partikel zu klein (Abbildung 2a, $d_p < 0,1 \mu\text{m}$), können sie den Staupunkt vor dem Substrat nicht überwinden und werden vollständig abgelenkt oder ihre kinetische Energie ist so gering, dass sie für eine erfolgreiche Abscheidung nicht ausreichend ist und sie elastisch daran abspringen. Im Fall passender Partikeldurchmesser (Abbildung 2b, $d_p = 0,1 \dots 2 \mu\text{m}$) und guter Vereinzelung können die Partikel bei Kollision mit dem Substrat sich plastisch verformen oder brechen. Daraus resultiert eine dichte und gut haftende PAD-Schicht. Wenn die Partikel einen geeigneten Partikeldurchmesser besitzen aber stark agglomeriert sind (Abbildung 2c), werden als Ergebnis lediglich schlecht haftende, poröse oder kreideartigen Schichten minderer Qualität entstehen. Dieses Resultat ist auf zwei Effekte zurückzuführen: Einerseits besitzen Agglomerate einen größeren aerodynamischen Querschnitt bei geringerer Dichte (es befinden sich Hohlräume zwischen den Primärpartikeln), weshalb der Staupunkt vor dem Substrat, der überwunden werden muss, ein Agglomerat stärker abbremst als ein vereinzeltes Partikel höherer Dichte. Dem Agglomerat steht damit eine geringere kinetische Energie zur Verfügung, die es bei Kollision mit dem Substrat zur Schichtbildung nutzen kann. Andererseits speist sich die zusätzliche Vereinzelung des Agglomerats in die Primärpartikel bei Kollision mit dem Substrat ebenfalls aus der kinetischen Energie beim Impakt. In Summe ist die kinetische Energie bei Agglomeraten nicht ausreichend, um PAD-Schichten hoher Qualität zu erzeugen. In Abbildung 2d, bei Verwendung zu großer Primärpartikel ($d_p > 10 \mu\text{m}$), können die Partikel zwar aufbrechen, allerdings ist ihre kinetische Energie so groß, dass es zu Abrasion des

Substrates anstelle von Schichtwachstum führt. In der Regel besitzen Pulver eine Partikelgrößenverteilung (PGV) und nicht nur einen diskreten Partikeldurchmesser. Da durch große Partikel auch bereits existierende Schichten wieder abgetragen werden können, sollte die PGV eine entsprechend enge Verteilung mit möglichst geringem Anteil großer Partikeldurchmesser besitzen.

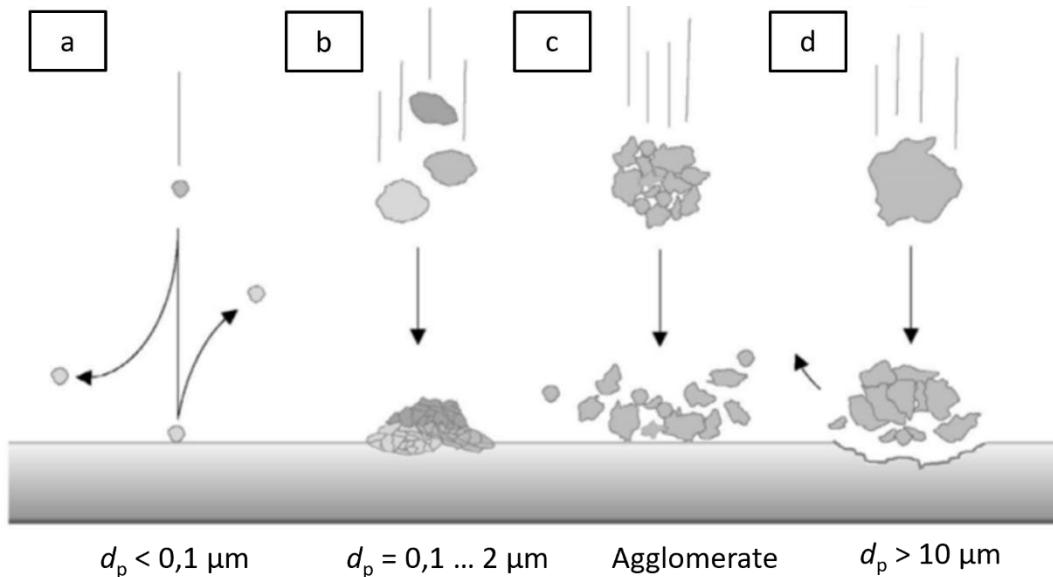


Abbildung 2: Schematische Darstellung verschiedener Partikelgrößen im PAD-Prozess bei der Kollision mit dem Substrat: a) zu kleine Partikel können den Staudruck vor dem Substrat nicht überwinden oder besitzen anschließend eine zu geringe kinetische Energie, b) geeignete Partikelgrößen bilden eine dichte, gut haftende PAD-Schicht, c) Agglomerate vereinzelten auf dem Substrat und führen zu schlecht haftenden, porösen oder kreideartigen Schichten oder d) zu große Partikel führen zur Abrasion des Substrates ohne Schichtbildung. Darstellung angepasst nach Hanft et al. [22].

Implizit wurde für eine erfolgreiche Abscheidung zur passenden PGV auch eine passende Partikelgeschwindigkeit vorausgesetzt, so dass die kinetische Energie bzw. der Impuls normal zur Substratoberfläche in einem für die Abscheidung günstigen Parameterfenster liegen. Akedo [150] hatte als untere Grenze für eine erfolgreiche Abscheidung eine Partikelgeschwindigkeit von 150 m s^{-1} angegeben. Furuya et al. [151] bestimmten experimentell mittels „time-of-flight“-Methode für typische Volumenströme von $6 \text{ l min}^{-1} – 12 \text{ l min}^{-1}$ Partikelgeschwindigkeiten von $200 \text{ m s}^{-1} – 600 \text{ m s}^{-1}$, wobei auch Ausreißer mit ca. 80 m s^{-1} gemessen werden konnten.

Naoe et al. [152] haben mittels „Particle Image Velocimetry“ ebenfalls die Partikelgeschwindigkeit gemessen und konnten feststellen, dass Al_2O_3 -Partikel mit mehr als 200 m s^{-1} bereits abrasiv wirkten, während Nishikawa et al. [153] Al_2O_3 -Partikel mit einer Geschwindigkeit von 316 m s^{-1} noch abscheiden konnten und Abrasion erst bei 450 m s^{-1} bemerkten. In Summe lässt sich festhalten, dass sowohl die Minimalgeschwindigkeit, bei

der die Deposition beginnt, als auch die Maximalgeschwindigkeit, bei der die Abrasion beginnt, abhängig von der Materialpaarung Pulver und Substrat ist und sich deshalb aufgrund der Breite der publizierten Partikelgeschwindigkeiten nicht universell angeben lässt. Partikelgeschwindigkeiten von 200 m s^{-1} stellen dennoch einen guten, ersten Richtwert für eine erfolgreiche Abscheidung dar [22].

Wird eine adäquate Partikelgrößenverteilung mit passender Partikelgeschwindigkeit gewählt und werden die Primärpartikel im Aerosol ausreichend vereinzelt, bildet sich die PAD-Schicht in zwei Phasen, der sog. Ankerschicht (Phase 1) und dem PAD-Schichtaufbau (Phase 2). In Phase 1 werden weiche Substrate bei Bildung der Ankerschicht leicht verformt und es bildet sich eine dichte, nanokristalline, stark anhaftende Schicht. Die Existenz der Ankerschicht ist noch nicht vollständig geklärt. Es gibt sowohl Publikationen, die eine Ankerschicht bestätigen als auch solche, die eine Ankerschicht verneinen. Schubert et al. konnten mittels Elektronenmikroskopie keine derartige Ankerschicht finden [60]. Die Abscheidung von Al_2O_3 auf Kupfer von Naoe et al. [154] und die anschließende Untersuchung mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) konnte ebenfalls keine besondere Grenzschicht im Nanometerbereich zwischen PAD-Schicht und Substrat nachweisen. Naoe et al. haben zusätzlich die Grenzflächen mittels Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS, vom Englischen *electron energy loss spectroscopy*) untersucht. Hierbei kam einerseits heraus, dass die Elektronenstruktur von Aluminium an der Grenzfläche genau der Elektronenstruktur von Aluminium in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und die von Kupfer genau der von metallischem Kupfer entsprach. Zudem konnten Naoe et al. mittels EELS herausarbeiten, dass ein nicht unwesentlicher Beitrag der Bindung zwischen der Al_2O_3 -PAD-Schicht und dem Kupfersubstrat aufgrund von ionischen und kovalenten Cu-O Bindungen zustande kam. Im Gegensatz dazu fanden Wang et al. [123] (zwei verschiedene Al_2O_3 -Pulver auf Aluminium und dem Edelstahl SUS304) eine Ankerschicht mittels TEM in der Größenordnung von bis zu 700 nm. Kim et al. [155] (Y_2O_3 auf Sn, Al, dem Edelstahl SUS316 und die metallischen Massivgläser $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$, $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{16}\text{Ni}_9\text{Cu}_{10}\text{Be}_{20}$ und $\text{Cu}_{43}\text{Zr}_{43}\text{Al}_7\text{Ag}_7$) und Wi et al. [156] (Y_2O_3 auf AlN) fanden ebenfalls eine Ankerschichten in der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht.

Abbildung 3 zeigt den Mechanismus des Schichtaufbaus, der sowohl in Phase 1 zur noch nicht abschließend geklärten Bildung der Ankerschicht auf dem Substrat als auch in Phase 2 zur Bildung der PAD-Schicht vonstattengeht.

Die Frage der Bildung der Ankerschicht (Phase 1) ist letztendlich noch Gegenstand aktueller Forschung, allerdings greift in jedem Fall der Mechanismus zum PAD-Schichtaufbau (Phase 2). Der dem PAD-Schichtaufbau zugrundeliegende Mechanismus wird als „Room Temperature Impact Consolidation“ (RTIC) bezeichnet [25,157]. Dabei treffen Partikel auf die Ankerschicht oder auf eine bereits gebildete PAD-Schicht und es breiten sich innerhalb des Partikels Risse aus (siehe Abbildung 3a und Abbildung 3b). Entlang der Risse bricht das Partikel anschließend in Fragmente auf und generiert dabei frische Oberflächen, die auch als aktive Oberflächen bezeichnet werden (siehe Abbildung 3c). Die Fragmente ordnen sich neu auf der existierenden Ankerschicht oder PAD-Schicht an und die aktiven Oberflächen binden an die bereits existierende Schicht, an andere aktive Oberflächen der Fragmente oder an eine Kombination aus beiden Oberflächen an (siehe Abbildung 3d und Abbildung 3e). Abschließend findet eine Konsolidierung durch plastische Deformation der Fragmente statt (siehe Abbildung 3e). Einen erheblichen Beitrag zur Konsolidierung liefert hierbei der sog. „Hammering-Effekt“, bei dem die nachfolgenden Partikel bei Impakt die darunterliegenden Partikel „festhämmern“ [158–160]. Der Hammering-Effekt wurde auch von Lee et al. [161] mit der Deposition einer Mischung aus 99,8 gew.-% Al_2O_3 und 0,2 gew.-% Ag nachgewiesen: Mittels TEM wurden substratnahe Bereiche höherer Dichte und substratferne Bereiche niedrigerer Dichte identifiziert. Die höhere Dichte in Substratnähe führten sie auf das Festhämmern der nachfolgenden Partikel zurück. Die Schicht im substratfernen Bereich war im Umkehrschluss vom Hammering weniger betroffen, weshalb die Dichte dort geringer ausfiel. Lee et al. [161] beobachteten allerdings auch einen zweiten Effekt, den sogenannten „Cushioning-Effekt“ bei duktilen Substratmaterialien. Impaktierende Partikel tendierten bei duktilen Substraten im Gegensatz zu harten und spröden Substraten weniger zum Aufbrechen, sondern mehr zum Einbetten der Partikel. Dies führte dazu, dass nachfolgende Partikel ebenfalls weniger aufbrechen konnten, da die mechanischen Eigenschaften des duktilen Substrats noch dominant waren und auch die Verdichtung durch plastische Deformation erst später einsetzen konnte. Ab einer gewissen Schichtdicke konnte der normale Schichtbildungsmechanismus wieder einsetzen und es bildete sich eine dicht haftende PAD-Schicht. Bei duktilen Substraten fand sich also ein genau umgekehrtes Bild wieder: in der Nähe des duktilen Substrates war die PAD-Schicht weniger dicht als in substratfernen Schichtbereichen.

Furuya et al. [118] führten eine detaillierte Analyse der Abscheidung von $\alpha\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ bei unterschiedlichen Gasgeschwindigkeiten durch und verknüpften sie mit einer Finite-

Elemente-Simulation (FE-Simulation), um die mechanischen Spannungen im Partikel zu berechnen. Die Simulationen ergaben, dass der Bruch durch den Partikel bei ausreichend kinetischer Energie entlang einer Linie maximaler Scherung verlief und dass die kinetische Energie des Partikels mit dessen Verformungsenergie übereinstimmte.

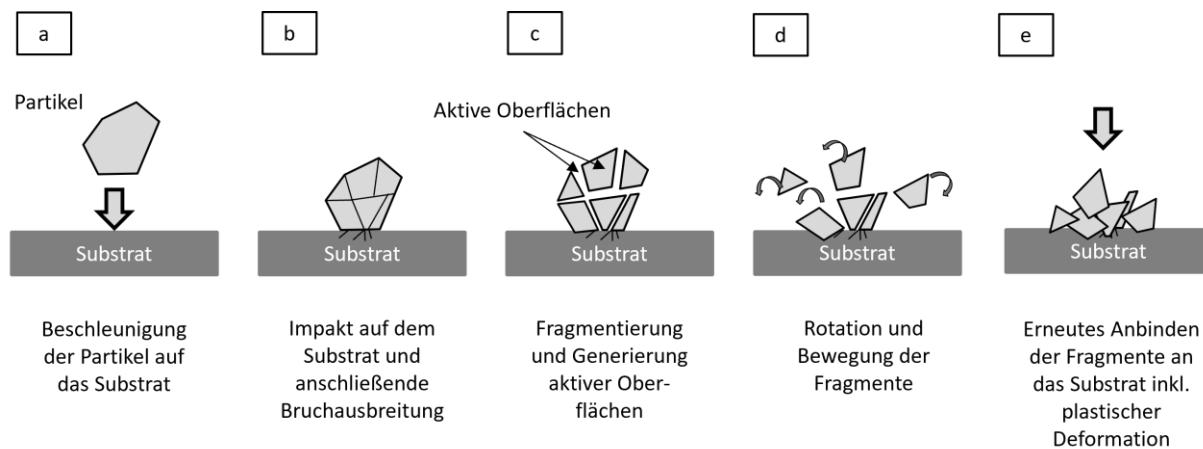


Abbildung 3: Schichtaufbau durch RTIC auf einem Substrat: (a) Beschleunigung des Partikels auf das Substrat, (b) Bruchausbreitung bei Aufteffen, (c) Generierung frischer, aktiver Oberflächen, (d) Neuanordnung der Fragmente und Konsolidierung der Fragmente durch plastische Deformation. Darstellung angepasst nach Akedo [25].

Naheliegend ist die Annahme, dass die kinetische Energie der Partikel beim Impakt zum größten Teil in Wärme dissipiert wird und zu einem lokalen Aufschmelzen der Partikel führen kann. Eine Möglichkeit sich dieser Fragestellung zu nähern, sind Molecular Dynamics Simulationen (MD-Simulationen) oder FE-Simulationen. So wurden beispielsweise FE-Simulationen von Lee et al. [19] an Kupferpartikeln und von Kwon et al. [162] an Al_2O_3 und SiO_2 -Partikeln bzw. MD-Simulationen von Daneshian et al. [163] an TiO_2 -Nanopartikel und von Ogawa [164] an ZrO_2 -Nanopartikeln durchgeführt. Bei Impaktgeschwindigkeiten von 500 m s^{-1} berechnete Ogawa eine mittlere Temperatur von 500 K ($d_p = 10 \text{ nm}$) und Daneshian et al. 600 K ($d_p = 33 \text{ nm}$ und $d_p = 55 \text{ nm}$). Daneshian et al. zeigten darüber hinaus, dass die berechnete mittlere Temperatur unabhängig vom Partikeldurchmesser d_p ist und nur von der Impaktgeschwindigkeit abhing. Entsprechend war auch die berechnete mittlere Temperatur bei einer Impaktgeschwindigkeit von nur 300 m s^{-1} mit 420 K deutlich geringer. Die Impaktgeschwindigkeit wählten Lee et al. ebenfalls mit 300 m s^{-1} für Kupferpartikel mit Durchmessern von $d_p = 2 \mu\text{m}$, $d_p = 5 \mu\text{m}$ und $d_p = 10 \mu\text{m}$. Lee et al. verzichteten auf eine gemittelte Temperatur des Partikels, gaben dafür aber die Temperatur an drei Punkten an: an der Kontaktfläche zwischen Substrat und Partikel, in der Mitte des Partikels und am obersten Punkt des Partikels. Im Gegensatz zu Daneshian et al. fand sich eine Abhängigkeit der Temperaturen vom Partikeldurchmesser wieder. So wurden an der Kontaktfläche zwischen

Partikel und Substrat in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers Temperaturen von $T(d_p = 2\mu\text{m}) = 757 \text{ K}$, $T(d_p = 5\mu\text{m}) = 704 \text{ K}$ und $T(d_p = 10\mu\text{m}) = 667 \text{ K}$ berechnet. Nimmt man den Punkt in der Mitte des Partikels entsprachen die berechneten Temperaturen der Kupferpartikel in etwa den gemittelten Temperaturen der keramischen Nanopartikel: $T(d_p = 2\mu\text{m}) = 533 \text{ K}$, $T(d_p = 5\mu\text{m}) = 479 \text{ K}$ und $T(d_p = 10\mu\text{m}) = 343 \text{ K}$. Kwon et al. hielten den Partikeldurchmesser für die Al_2O_3 - und SiO_2 -Partikel bei $d_p = 1 \mu\text{m}$ fest und variierten die Impaktgeschwindigkeit von $100 \text{ m s}^{-1} - 500 \text{ m s}^{-1}$. Bei einer Impaktgeschwindigkeit von 300 m s^{-1} berechnete sich die Temperatur in der Mitte des Partikels (analog zu Lee et al.) bei Al_2O_3 zu $T = 648 \text{ K}$ und bei SiO_2 zu $T = 698 \text{ K}$. Obwohl die MD-Simulationen Partikelgrößen verwendeten, die im Vergleich zur PAD deutlich kleiner sind oder durch die Verwendung von Kupferpartikeln ein Metall simuliert wurde, dass mittels PAD zwar prozessiert, aber vergleichsweise selten verwendet wird, ergaben alle Simulationen eine erste Schätzung, welche Temperaturen bei der Abscheidung auftreten können. Festhalten lässt sich v.a., dass die berechneten Temperaturen signifikant niedriger waren als die Schmelztemperaturen der untersuchten Materialien ($T_{m,\text{Cu}} = 1358 \text{ K}$, $T_{m,\text{SiO}_2} = 1983 \text{ K}$, $T_{m,\text{TiO}_2} = 2116 \text{ K}$, $T_{m,\text{Al}_2\text{O}_3} = 2345 \text{ K}$ und $T_{m,\text{ZrO}_2} = 2988 \text{ K}$). Zu den berechneten Ergebnissen passen auch die Beobachtungen von Akedo [25] und Eckstein et al. [79], die keine amorphen, aufgeschmolzenen Bereiche an den Grenzflächen der Partikelfragmente gefunden haben.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die erfolgreiche Abscheidung mit vereinzelten kristallinen Partikeln der Größenordnung $0,2 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$ bei einer Partikelgeschwindigkeit von $100 \text{ m s}^{-1} - 400 \text{ m s}^{-1}$ erfolgt [165]. Die Partikel brechen bei Impakt entlang einer Linie maximaler Schubspannung auf und werden durch nachfolgende Partikel festgehämmert, wobei eine plastische Deformation der Fragmente auftritt und diese Fragmente dadurch konsolidieren [25,118,157,161]. Die auftretenden Temperaturen sind im Maximum zwar um einige hundert Grad Celsius gegenüber der Raumtemperatur erhöht, aber dennoch weit von den Schmelztemperaturen typischer Keramiken entfernt [162–164]. Da zusätzlich experimentell keine amorphen Bereiche an den Grenzflächen nachgewiesen werden können, die auf ein Aufschmelzen hindeuten, ist die Bezeichnung eines Raumtemperaturprozesses durchaus zutreffend, zumal der gesamte Prozess bei Raumtemperatur stattfindet [25,79].

2.3 Existierende Verbesserungen und Weiterentwicklungen

Ausgehend vom grundlegenden Anlagenaufbau (siehe Abbildung 1) wurden seit der Erfindung der PAD zahlreiche Verbesserungen und Weiterentwicklungen vorgenommen. Als Kategorien von Verbesserungen wurden insbesondere die Aerosolerzeugung, die Beeinflussung der Partikelgeschwindigkeit durch Düsen, hybride PAD-Aufbauten und die Nachbehandlung der hergestellten PAD-Schichten publiziert, die hier kurz als Grundlage zu den eigenen Verbesserungen der PAD dargestellt werden sollen.

2.3.1 Weiterentwicklungen im Bereich der Aerosolerzeugung

Die Erzeugung eines Pulveraerosols mit einem möglichst geringen Anteil agglomerierter Partikel ist wesentlich für eine erfolgreiche Schichtbildung (siehe Abbildung 2). Ausgehend von einer losen, gasdurchströmten Pulverschüttung in einer Aerosolflasche auf einem Rütteltisch wurden verschiedene Lösungen einer verbesserten Aerosolerzeugung publiziert.

Die Nutzung eines einzelnen, geregelten Gasstroms hat nicht zwingend einen geeigneten Volumenstrom zur Folge, der für die Aerosolerzeugung und für das Abscheideverhalten in einem optimalen Prozessfenster liegt. Häufig wird der Volumenstrom des einzelnen Gasstroms so eingestellt, dass die Partikelgeschwindigkeit geeignet ist, eine PAD-Schicht erfolgreich herzustellen. Nachteilig an diesem Vorgehen ist, dass der Volumenstrom des einzelnen Gasstroms zur Aerosolerzeugung häufig zu hoch ist. Als Ergebnis wird bei Anwendung dieses Verfahrens zu Beginn des Sprühprozesses zu viel Pulver aus der Rüttelflasche ausgetragen und die Aerosolkonzentration sinkt über die Dauer des Sprühprozesses ab. Eine konstante Aerosolerzeugung ist nicht mehr gegeben. Mihara et al. [166] stellten deshalb eine neu entwickelte Aerosolerzeugungseinheit vor, die zwei Gasströme nutzt. Ein Gasstrom diente dabei ausschließlich der Aerosolerzeugung und konnte so eingestellt werden, dass ein kontinuierliches Aerosol über die Prozessdauer vorlag. Das Aerosol wurde anschließend mit einem zweiten Gasstrom, dem Trägergasstrom, zusammengeführt, so dass der Gesamtvolumenstrom und damit auch die Partikelgeschwindigkeiten in einem zur Abscheidung geeigneten Prozessfenster lagen. Das Konzept von zwei Gasströmen zur Aerosolerzeugung griffen auch Biberger et al. [167] zur Herstellung von Solarzellen auf. Zusätzlich wurde der Trägergasstrom durch eine Venturi-Düse geleitet und mit höherer Geschwindigkeit mit dem Aerosol gemischt. Dies führte einerseits zu einem leichten Unterdruck im Aerosol, was die Förderung erleichterte, und andererseits zu einer starken Scherströmung, die zur Deagglomeration der Partikel im Aerosol beitrug. Nach

der Vereinigung des Aerosols und des Trägergasstroms fand sich nachgeschaltet noch ein Trägheitsabscheider, so dass zu große oder stark agglomerierte Partikel vor der Abscheidung aussortiert wurden.

Ein anderes Konzept zur Aerosolerzeugung lag bei Hanft et al. [44] mit einem Bürstengenerator vor. Bei einem Bürstengenerator wird das Pulver zuerst zu Pellets kompaktiert und diese anschließend in ein Reservoir des Aerosolgenerators geladen. Die Pellets werden anschließend mit einem elektrischen Schrittmotor kontinuierlich gegen eine rotierende Bürste gedrückt, die das kompaktierte Pulver durch die Borsten vereinzelt und an diesen aufnimmt. Auf der anderen Seite der so beladenen Bürste führt ein Schergasstrom entlang, der das vereinzelte Pulver aus der Bürste entlädt und zur Abscheidekammer transportiert. Sowohl das Konzept von Hanft et al. als auch von Mihara et al. führten im Vergleich zur einfachen Rüttelflasche zu deutlich homogeneren und dickeren Schichten.

Ein alternatives Konzept, um das Pulver in ein Aerosol zu überführen, stellten Takai et al. [168], Esaka et al. [169] und Sakaguchi et al. [170,171] vor. Unter dem Namen „gas-deposition“ wurde das Ausgangspulver direkt in das Rohr, das zur Abscheidekammer führt, gegeben und mittels Argon schussartig auf das Substrat beschleunigt und abgeschieden. Während der Fokus von Takai et al., Esaka et al. und Sakaguchi et al. hauptsächlich auf Batteriematerialien lag, wurde die Idee der Betriebsweise der „gas-deposition“ in Kapitel 5.2 aufgegriffen, dort mit selbst entwickelten Laval-Düsen kombiniert und systematisch auf typische Eigenschaften von PAD-Schichten untersucht.

2.3.2 Weiterentwicklungen im Bereich der Schichtnachbehandlung

PAD-Schichten haben, bedingt durch ihren Entstehungsmechanismus, inhärente Eigenschaften, die sie im initialen, abgeschiedenen Zustand deutlich von Bulk-Proben unterscheiden. Die nanokristallinen Schichten haben häufig eine deutlich niedrigere elektrische und ionische Leitfähigkeit bei gleichzeitig sehr hohen mechanischen Druckspannungen in der Schicht. Eine Reduzierung der mechanischen Spannungen und eine Wiederherstellung der Leitfähigkeit gelingt dabei durch eine milde thermische Behandlung deutlich unterhalb typischer Sinter- oder Schmelztemperaturen [24,58]. Die einfachste Möglichkeit der thermischen Nachbehandlung ist eine bestimmte Temperatur über eine bestimmte Dauer unter Raumluft oder unter einer speziell eingestellten Gasatmosphäre in einem Ofen zu halten [61]. Nachteilig an einem Ofenprozess ist einerseits die große

thermische Energie, die benötigt wird, um den gesamten Ofen aufzuheizen, und andererseits wird beim Ofenprozess zwangsläufig die gesamte Probe aus Substrat und PAD-Schicht wärmebehandelt und nicht nur die PAD-Schicht allein. Typische Ofentemperaturen variieren bei Haltezeiten von einer Stunde materialabhängig zwischen 200 °C – 1000 °C [24]. Eine Alternative zum Ofenprozess bietet deshalb die Lasernachbehandlung. Baba und Akedo [172] führten bereits 2005 erste Nachbehandlungsversuche mit einem CO₂-Laser im Dauerstrichbetrieb durch. Weiterentwickelt wurde diese Methode von Nazarenus et al. [52] mit der Verwendung eines gepulsten Neodym-dotierten Yttrium-Aluminium-Granat-Lasers (Nd:YAG-Laser). Die kurzen Pulse des Lasers führten im Gegensatz zum Dauerstrichbetrieb zu einer oberflächennahen Temperaturnachbehandlung, was die gewünschte Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeiten ermöglichte und weiterhin die Verwendung temperatursensibler Substrate gestattete. Ein neuer Trend zur Nachbehandlung von PAD-Schichten ist die Verwendung von Hochleistungs-LED. Nazarenus et al. konnten hierbei die Eignung unterschiedlicher LED zur Steigerung der Leitfähigkeit von LLZO zeigen [53,54]. Besonders die kurzen Nachbehandlungszeiten bei gleichzeitig günstigen Betriebs- und Anschaffungskosten von LEDs im Vergleich zum Ofenprozess ist wirtschaftlich und prozesstechnisch interessant.

Ein innovativer Ansatz zur Nachbehandlung von PAD-Schichten halogenider Perowskite mittels einer Heizpresse wurden von Leupold und Panzer [173] vorgeschlagen und von Biberger et al. [167] erfolgreich durchgeführt. Die Kombination aus geringem Wärmeeintrag (Nachbehandlungstemperatur von 120 °C), einer kurzen Zeitdauer von 5 Minuten und einem moderaten Druck von 25 MPa führte zur erfolgreichen Optimierung der Schichtmorphologie für Solarzellenanwendungen.

2.3.3 Weiterentwicklung des Anlagenkonzepts

Die Bedeutung des geeigneten Partikeldurchmessers und der Deagglomeration wurde bereits in den Kapiteln 2.2 und 2.3.1 ausführlich diskutiert. Eine Weiterentwicklung auf Basis der PAD ist das „Granule Spray in Vacuum“ (GSV), bei dem anstelle keramischer Ausgangspulver riesel- und fließfähige Granulate Verwendung finden [174]. Diese Granulate werden aus Primärpartikeln mit einem PAD-typischen Partikeldurchmesser von 1 µm hergestellt und wachsen mithilfe organischer Lösungsmittel in einem Sprühtrocknungsprozess auf einen Partikeldurchmesser von ca. 50 – 80 µm an [131,175]. Schichten, die mittels GSV hergestellt werden, weisen, trotz der Verwendung von Granulaten mit deutlich größerem

Partikeldurchmesser, ähnliche Schichteigenschaften wie PAD-Schichten auf und führen nicht zu Abrasion und Schädigung des Substrats [176].

Unter den Namen „Hybrid Aerosol Deposition“ (HAD) oder „Plasma Assisted Aerosol Deposition“ firmiert ein neues Verfahren, das die Verbindung der PAD mit einem Plasma beschreibt [177–179]. Dieses Verfahren verwendet das konventionelle PAD-Setup (siehe Abbildung 1) mit einer Düse, in der ein Plasma gezündet wird. Die Partikel durchfliegen das Plasma und werden anschließend wie bei der konventionellen PAD auf dem Substrat abgeschieden. Shahien et al. [180] ordneten das Verfahren im Vergleich mit anderen Plasmasprühverfahren wie „Atmospheric Plasma Spray“ und „Axial Suspension Plasma Spray“ ein. Ein Vergleich der Phasenzusammensetzungen von Ausgangspulver und abgeschiedener Schicht zeigte, dass nur in HAD-Schichten dieselbe Phasenzusammensetzung wie im Ausgangspulver vorlag. Der Sprühvorgang fand deshalb in einem Temperaturfenster statt, bei dem ein Phasenübergang noch nicht stattfinden konnte. Die HAD-Schichten wiesen darüber hinaus typische PAD-Schichteigenschaften auf, d.h. es handelte sich um sehr gut haftende, dichte, harte und porenfreie Keramiksichten. Ob HAD-Schichten allerdings ebenso nanokristallin sind wie typische PAD-Schichten, wie die Eigenschaften der HAD-Schichten im Vergleich zu Bulk-Proben abschneiden oder wie sie sich durch ein mildes, thermisches Annealing verändern, ist noch nicht untersucht. Der Vorteil des Plasmas in der HAD wurde bei Shahien et al. [180] durch die Aktivierung der Oberflächen beschrieben, die zu einer verbesserten Anhaftung am Substrat führte.

Sehr interessant ist die Weiterentwicklung der PAD zur „atmospheric aerosol spray method“ (AAS) [181]. Die AAS verzichtet auf das Vakuum in der Beschichtungskammer und verwendet Partikel mit Durchmessern von $d_p = 0,25 \mu\text{m} – 45 \mu\text{m}$. Die Beschleunigung erfolgt dabei durch ein Trägergas mit Gasgeschwindigkeiten am Auslass der Düse zwischen $100 \text{ m s}^{-1} – 800 \text{ m s}^{-1}$. Zusätzlich kann der partikelbeladene Gasstrom durch eine Heizeinheit auf Temperaturen zwischen $300 \text{ K} – 1100 \text{ K}$ eingestellt werden. Trotz des vielversprechenden Ansatzes (man erspart sich die Vakuumpumpe und eine vakuumstabile Beschichtungskammer) existiert nur eine Publikation von Choi et al. [181] zur AAS. Die sehr große Breite der beschriebenen Prozessparameter gestaltet einen eigenen Nachbau zur Validierung dieser Ergebnisse äußerst schwierig.

3 Zielsetzung und Vorgehen

Die Pulveraerosol-Depositionsmethode ist ein Verfahren, um dichte keramische Schichten bei Raumtemperatur direkt aus dem Ausgangspulver zu erzeugen. Trotz erster Anlagen und Anwendungen im industriellen Umfeld, ist das Verfahren und die mit ihm erzeugten (Funktions-) Schichten noch immer Gegenstand aktueller Forschung und deshalb vermehrt an Universitäten und Forschungseinrichtungen zu finden.

In diesem forschungsnahen Umfeld existieren häufig komplexe Syntheserouten für Ausgangspulver, die zum Teil in nur sehr geringen Pulvermengen vorliegen. Diese geringen Pulvermengen konnten mit den jetzigen Anlagen nicht prozessiert werden, da für einen Versuch z.T. mehrere 10 g Pulver benötigt werden. Offen war bis jetzt, welche prozesstechnischen Veränderungen an den PAD-Anlagen nötig sind, um künftig kleinste Pulvermengen verarbeiten zu können. Im Rahmen dieser Arbeit wird deshalb eine Anlage und deren Prozessführung so umgestaltet, dass Funktionsschichten mit einem Pulvereinsatz von unter 60 mg hergestellt und anschließend auch charakterisiert werden können. Diese veränderte Anlage wird als diskontinuierliche PAD (DPAD) bezeichnet. Mittels Eisen-substituiertem Strontiumtitanat wird nachgewiesen, dass DPAD-Schichten dieselben charakteristischen Schichtmerkmale und -eigenschaften wie konventionelle PAD-Schichten aufweisen.

Mit der Möglichkeit geringe Pulvermengen mit der DPAD zu verarbeiten, wird im Rahmen dieser Arbeit das Verständnis erweitert, wie aus einem losen keramischen Ausgangspulver eine dichte, fest haftende PAD-Schicht wird. Bisher war noch unverstanden, warum die PAD nur Abscheideeffizienzen von weniger als 1 % der eingesetzten Pulvermasse besitzt. Offen war deshalb die Frage, ob nur ein kleines Fragment aus den impaktierenden Partikeln ausbricht und die Abscheideeffizienz deshalb so gering ist. Um diese Frage zu beantworten, wurden zweierlei Typen von Kern-Schale-Partikeln abgeschieden. Zum einen wurden Al_2O_3 -Partikel mit einer SiO_2 -Schale in einem CVD-Prozess hergestellt und mittels konventioneller PAD direkt abgeschieden und zum anderen wurden NMC-Partikel mit einer LiNbO_3 -Schale mittels DPAD zu Schichten verarbeitet. Der Vergleich der Elementverhältnisse von Elementen vor und nach der Abscheidung, die ausschließlich im Kern bzw. ausschließlich in der Schale zu finden sind, ließ Rückschlüsse hinsichtlich der Abscheidung des gesamten Partikels oder nur eines

Fragmentes des Partikels zu. Auf Basis der Ergebnisse wurde ein qualitatives Modell über den Abscheidemechanismus entwickelt.

Abschließend wurde in der vorliegenden Arbeit die Frage beantwortet, ob mittels DPAD Funktionsschichten zur Stickoxid-Detektion aus kleinsten Pulvermengen hergestellt werden können. Es handelt sich hierbei um zweierlei resistive, dosimeterartige Sensoren, die einerseits auf dem Material ZnO (für NO₂) und andererseits auf dem Material KMnO₄-imprägnierte Al₂O₃ (für NO) basieren. Die ZnO-Dosimeter sind Raumtemperaturdosimeter und werden hinsichtlich ihrer Stickoxidsensitivität nach milder thermischer Nachbehandlung (sog. „annealing“) untersucht. Die KMnO₄-imprägnierten Al₂O₃-Dosimeter werden ebenfalls auf ihre Stickoxidsensitivität bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen untersucht.

4 Charakterisierungsmethoden und verwendete Materialien

In diesem Kapitel wird zu Beginn eine Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungsmethoden gegeben. Diese lassen sich grob in drei Bereiche aufteilen, nämlich die Bestimmung von Schichtdicken und Oberflächenkenngrößen, die Bestimmung elektrischer Eigenschaften und die elektronenmikroskopische Untersuchung von Pulvern und Schichten. Nachfolgend werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien mit ihren zugehörigen Syntheserouten, aufgeschlüsselt nach Anwendungsgebiet, erläutert.

4.1 Charakterisierung der Pulver und Schichten

4.1.1 Tastschnittgerät

Die Charakterisierung der Oberflächen von PAD- bzw. DPAD-Schichten erfolgte mit dem Tastschnittgerät *Mahr Perthometer PGK/S2* (Mahr, Göttingen, Deutschland). Das Tastschnittgerät zieht mit definierter Geschwindigkeit eine Diamantspitze über die Oberfläche und misst die vertikale Auslenkung, die anschließend mittels Analog-Digital-Wandler in ein Messsignal übersetzt wird. So ließen sich die Schichtdicke einer Schicht über die Absprungkante zwischen Substrat und Schicht und zusätzlich die Rauheitskenngrößen nach DIN EN ISO 21920-2 [182] bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben der Schichtdicke auch der Mittenrauwert R_a und die gemittelte Rautiefe R_z an verschiedenen Proben bestimmt.

4.1.2 Laserscanning-Mikroskop

Neben der Bestimmung von Oberflächenkenngrößen und Schichtdicken mittels Tastschnittgerät (siehe Kapitel 4.1.1), wurde das konfokale Laserscanning-Mikroskop (LSM) *Zeiss LSM900* (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) verwendet. Das Abtasten durch die Konfokaltechnik war im Vergleich zum vorhandenen Perthometer zwar zeitaufwändiger, lieferte aber dafür auch dreidimensionale Schichtprofile und ermöglicht die Ermittlung von Flächenrauheitskenngrößen. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise konfokaler Laserscanning-Mikroskope findet sich bei Bhushan, S. 500 ff. [183] oder Leach, S. 237 ff. [184].

4.1.3 Elektrische Charakterisierung

Die Leitfähigkeit von PAD-Schichten direkt nach der Abscheidung (im „as-deposited“-Zustand) ist um mehrere Größenordnungen niedriger als bei vergleichbaren Bulk-Proben. Eine milde, thermische Nachbehandlung („annealing“) führte zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit der PAD-Schichten, so dass diese annähernd die Werte von Bulk-Proben erreichten

[24,43,52,185]. Um die PAD-typische Eigenschaft herausarbeiten zu können, war eine elektrische Charakterisierung der PAD-Schichten unerlässlich.

Die Ermittlung elektrischer Kenngrößen wie Widerstand und Leitfähigkeit von DPAD-Schichten erfolgte durch Zweileitermesstechnik auf Interdigitalelektroden. Eine schematische Darstellung einer Interdigitalelektrode ist in Abbildung 4 zu sehen (Hanft, S. 40 [186]). Auf ein Al_2O_3 -Substrat wurde durch Siebdruck oder Sputtern eine Gold- oder Platin-Kammelektrode (die Interdigitalelektrode) aufgebracht. Auf der Rückseite des Al_2O_3 -Substrats konnte optional ebenfalls noch eine Platin-Heizerstruktur durch Siebdruck aufgebracht und mit einer Isolierschicht abgedeckt werden. Abschließend wurde mittels PAD bzw. DPAD eine Funktionsschicht auf die Gold- bzw. Platin-Interdigitalelektrode aufgesprührt.

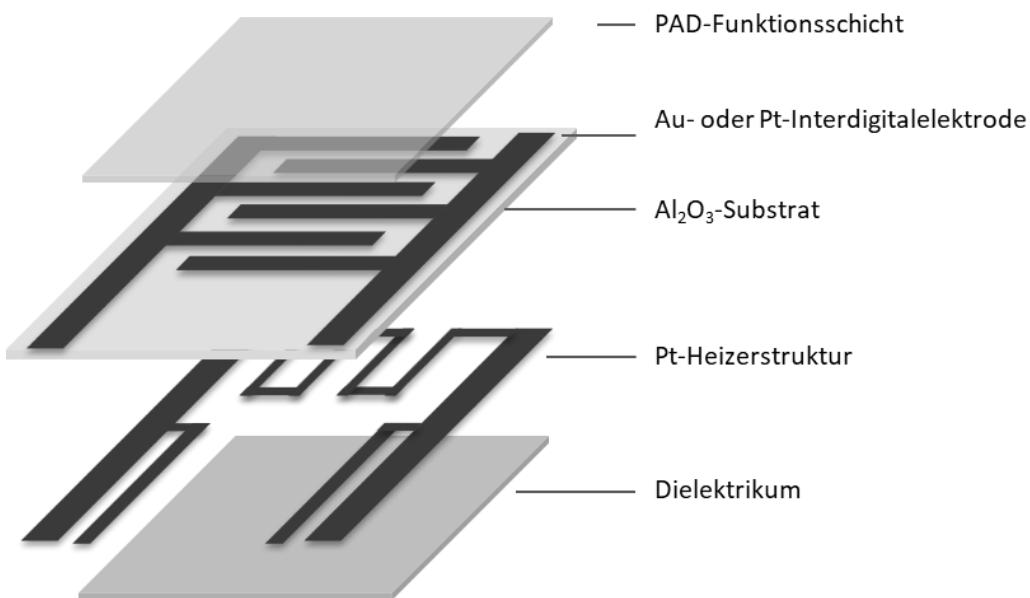


Abbildung 4: Schematischer Aufbau von Interdigitalelektroden zur Bestimmung der temperaturabhängigen, elektrischen Leitfähigkeit mittels Zweileitermessung nach Hanft, S. 40 [186]. Je nach Anwendungsfall wird eine Gold- oder Platin-Interdigitalelektrode mittels Siebdrucks aufgebracht. Die Platin-Heizerstruktur mit abdeckendem Dielektrikum wird nur beim NO_2 -Dosimeter auf ZnO -Basis verwendet (siehe Kapitel 7.2).

Die Messgröße der Zweileitermessung war der geometrie- und temperaturabhängige Widerstand $R(T)$ der PAD-Schicht. Der Widerstand $R(T)$ ist indirekt proportional zur geometrieeunabhängigen, materialspezifischen Leitfähigkeit $\sigma(T)$. Der Proportionalitätsfaktor zwischen beiden Größen ist der Geometriefaktor F_{geo} . Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\sigma(T) = \frac{1}{F_{\text{geo}} \cdot R(T)} \quad (4.1)$$

Der Geometriefaktor hing nach Shu et al. [187] bei dünnen Schichten von der Schichtdicke h der PAD-Schicht und von den geometrischen Maßen der Interdigitalelektrode (Fingerdicke d ,

Fingerabstand w , Fingerlänge l , Fingerpaare n) ab. Exner und Moos haben zudem experimentell und mittels Simulation die Gültigkeit von Gleichung (4.2) für Schichtdicken verifiziert, die um das 0,2-fache kleiner waren als der Fingerabstand w der Elektroden ($h < 0,2 w$) [188]. In der vorliegenden Arbeit ist diese Annahme gültig (siehe Kapitel 5.2.3 mit $h = 0,8 \mu\text{m}$ und $w = 10 \mu\text{m}$). Die temperaturabhängige Leitfähigkeit $\sigma(T)$ wurde durch Widerstandsmessungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

$$\sigma(T) = \frac{d}{(2n-1)lh + 2nwh} \cdot \frac{1}{R(T)} \quad (4.2)$$

Neben der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes können Materialien auch auf die Anwesenheit verschiedener Gasspezies reagieren. Die Widerstandsmessung musste also nicht nur bei konstanter Temperatur (z.B. in einem Rohrfen), sondern auch bei gleichbleibender Gasatmosphäre erfolgen (siehe Kapitel 5.2.3). Alternativ kann man die Abhängigkeit des Widerstandes auf die Anwesenheit verschiedener Gasspezies nutzen und PAD-Schichten als Gassensor verwenden [31,189]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels DPAD auf Basis von ZnO (siehe Kapitel 7.2, Detektion von NO₂) und KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ (siehe Kapitel 7.3, Detektion von NO) resistive Gasdosimeter hergestellt und getestet.

4.1.4 Elektronenmikroskopie

Die Untersuchung von Proben mittels Elektronenmikroskopie sind ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit, um die Morphologie der verwendeten Ausgangspulver zu untersuchen (siehe Kapitel 4.2) und den Abscheidemechanismus besser zu verstehen (siehe Kapitel 6.3). In diesem Kapitel wird auf die unterschiedliche Präparation der Pulver und Schichten sowie auf die verwendeten Detektoren für die Elektronenmikroskopie eingegangen. Eine gute Übersicht über die Funktionsweise von Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie, der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie und der Funktionsweise der verschiedenen Detektoren liefert Egerton, S. 125 ff. [190] und Hawkes und Spence S. 133 ff. [191].

Die Elektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren, dass auf der Wechselwirkung eines im Mikroskop erzeugten Primärelektronenstrahls mit den untersuchten Proben basiert. Das Wechselwirkungsvolumen des Primärelektronenstrahls in der Probe wird als Anregungsbirne bezeichnet und ist abhängig von dessen Beschleunigungsspannung. In Abhängigkeit von den von der Probe emittierten Elektronen (Sekundärelektronen oder RückstreuElektronen) oder

Photonen (Röntgenstrahlung) können mithilfe spezieller Detektoren unterschiedliche Messungen an der Probe vorgenommen werden. Sekundärelektronen (SE) werden im InLens-Detektor zur Auflösung der Topologie oder im SE2-Detektor zur Auflösung einer Kombination aus Topologie und Materialkontrast verwendet. Rückstreuerelektronen (BSE vom Englischen *back-scattered electrons*) können mit dem BSE-Detektor oder dem EsB-Detektor (vom Englischen *energy selective back-scattered electrons*) detektiert werden und zeigen hauptsächlich den Materialkontrast an, d.h. Bereiche mit leichteren Elementen werden auf den Bildern dunkler und Bereiche mit schwereren Elementen heller dargestellt. Das Abbremsen von Primärelektronen erzeugt neben der unspezifischen Bremsstrahlung auch noch charakteristische Röntgenstrahlung, die zur Elementdetektion genutzt werden kann. Dieses Verfahren wird als Energiedispersiv Röntgenspektroskopie (EDX, aus dem Englischen *energy dispersive X-ray spectroscopy*) bezeichnet.

Präparation von Pulvern

Die Präparation von Pulvern für die Elektronenmikroskopie erfolgte mittels Dropcasting um u.a. die Partikelmorphologie, Partikeldurchmesser oder die Elementzusammensetzung eines Pulvers zu ermitteln. Eine Pulverprobe wurde in Ethanol gelöst und in einem Probenbehälter in einem Ultraschallbad vereinzelt. Nachfolgend wurde die Suspension auf ein Substrat getropft und abgewartet bis das Ethanol abgedampft war. Das Substrat mit dem Pulver wurde anschließend mit Platin besputtert oder mit Kohlenstoff bedampft. Die auf diese Weise präparierte Proben konnten anschließend elektronenmikroskopisch untersucht werden.

Eine Besonderheit in der Pulverpräparation stellten die Al₂O₃:SiO₂-Kern-Schale-Partikel dar (siehe Abbildung 8 und Abbildung 9). Die Präparation erfolgte an der Universität Stuttgart im Rahmen eines gemeinsamen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Projektes¹. Die Kern-Schale-Partikel wurden in einem Harz eingebettet (Spurr Low Viscosity Embedding Kit, polyscience, USA) und anschließend mit einem Ultramikrotom (Leica UCT Ultramicrotome, Wetzlar, Deutschland) in Scheiben geschnitten. Durch die Präparation wurde die elektronenmikroskopische Betrachtung der Kern-Schale-Partikel in einem Querschnitt ermöglicht.

¹ Die Präparation der Partikel erfolgte durch M. Schweikert an der Universität Stuttgart im Rahmen eines gemeinsamen, DFG-geförderten Projekts mit F. Bühner und PD Dr.-Ing. M. Seipenbusch. Vielen Dank für ihren Beitrag zum Gelingen des Projektes.

Präparation von Schichten

Die Schichtcharakterisierung, d.h. z.B. die Bestimmung von Elementzusammensetzung, Topologie oder Schichtdicke, erfolgte mit elektronenmikroskopischen Methoden entweder in der Aufsicht, im Bruch oder im Schliff. Die Aufsicht stellte keine besonderen Anforderungen an die Präparation dar, da die gesamte Probe zur Elektronenableitung mit Platin besputtert oder mit Kohlenstoff bedampft wurde und anschließend direkt untersucht werden konnte. Die Untersuchung eines Bruchs erfolgte bei keramischen, sprödbrechenden Substraten. Dazu wurde auf der Rückseite mit einem Laser (LPKF ProtoLaser R4, Garbsen, Deutschland) das Substrat angeritzt und anschließend gebrochen¹. Zur Elektronenableitung wurde die Bruchfläche nachfolgend ebenfalls mit Platin besputtert oder mit Kohlenstoff bedampft. Die Untersuchung von Schliffen wurde dagegen bei duktilen Substratmaterialien wie Edelstahl angewendet. Die Probe wurde dazu in ein Epoxidharz eingebettet und anschließend durchgesägt. Die Schnittfläche wurde mit einer Diamantsuspension und verschiedenen Siliziumkarbid-Schleifscheiben in aufsteigender Körnung geschliffen und glattpoliert. Nachfolgend wurde die Schlifffläche ebenfalls mit Platin besputtert oder mit Kohlenstoff bedampft².

Die Präparation der Schichten aus beiden Kern-Schale-Partikeln ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ und NMC:LiNbO₃) erfolgten z.T. außerhalb der o.g. Verfahren, da die o.g. Verfahren für eine Elementanalyse im Querschnitt eine zu geringe Auflösung besaß.

Die Präparation von Lamellen durch Ionenfeinstrahlen (FIB, aus dem Englischen *focused ion beam*, FIB-SEM, Zeiss Auriga 40 DualBeam, Oberkochen, Deutschland) aus den $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Proben war Voraussetzung für die TEM- und TEM-EDX-Analyse und erfolgte im Rahmen eines gemeinsamen DFG-Projektes an der Universität Stuttgart zur Vorbereitung von TEM- und TEM-EDX-Analysen³.

Die Präparation der NMC:LiNbO₃-Proben wurden an der Universität Bayreuth durchgeführt. Die Proben wurden zuerst rückseitig mittels Laser (LPKF ProtoLaser R4, Garbsen, Deutschland) angeritzt und anschließend in kleinere Fragmente gebrochen. Die Fragmente wurden in ein

¹ Das Anritzen aller Proben mittels Laser erfolgte durch Dr.-Ing. J. Kita. Vielen Dank an dieser Stelle für die Unterstützung.

² Mein Dank gilt an dieser Stelle E. Kita und M. Daubinger für die Herstellung der Schiffe.

³ Die Präparation der Schichten erfolgte durch D. Willer an der Universität Stuttgart im Rahmen eines gemeinsamen, DFG-geförderten Projekts mit F. Bühner und PD Dr.-Ing. M. Seipenbusch. Vielen Dank für ihren Beitrag zum Gelingen des Projektes.

Epoxidharz eingebettet und beidseitig bis auf eine Probendicke von 500 nm geschliffen. Nach dem Entfernen der Epoxidharzreste wurden die dünn geschliffenen Fragmente auf ein TEM-Netz transferiert und abschließend durch Ionenstrahlätzten mit Argon-Ionen (sog. „broad ion beam milling“, Jeol Cryo Ion Slicer, Akishima, Tokyo, Japan) nochmals gedünnt¹. Die auf diese Weise präparierten Fragmente wurden anschließend im REM jeweils durch einen EsB- und einen EDX-Detektor untersucht.

Verwendete Detektoren der Rasterelektronenmikroskopie²

Am REM (Zeiss Leo 1530, Oberkochen, Deutschland) können Sekundär-, RückstreuElektronen und die charakteristische Röntgenstrahlung zu einem Bildsignal verarbeitet werden. Deshalb wird in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die verwendeten Detektoren und ihre Besonderheiten gegeben.

Als Sekundärelektronen-Detektoren kommen Szintillationsdetektoren nach Everhart-Thornley zum Einsatz. Die Detektoren werden entweder im Probenraum (sog. „SE2-Detektor“, siehe Hawkes und Spence, S.151 [191]) oder in der Säule (sog. „InLens“-Detektor, siehe Hawkes und Spence, S.154 [191]) des REM verbaut. Die durch den Primärelektronenstrahl in der Anregungsbirne erzeugten Sekundärelektronen können abhängig von ihrem Entstehungsprozess in drei Kategorien eingeteilt werden: SE1 sind oberflächennahe Elektronen, die annähernd unabhängig von der Ordnungszahl sind und durch deren Detektion die Topologie abgebildet werden kann. SE2 sind oberflächennahe aus der Probenoberfläche austretende Elektronen, die durch RückstreuElektronen ausgelöst werden und Information über die Topologie und die Materialzusammensetzung enthalten. SE3 sind im Messprozess unerwünschte durch RückstreuElektronen am Polschuh oder an Kammerwänden ausgelöste Elektronen. Entgegengesetzt zum Namen sammelt der SE2-Detektor alle Sekundärelektronen ein und liefert ein Bild, dessen Kontrast sowohl von der Topologie (durch die SE1) als auch durch den Materialkontrast (durch die SE2) bestimmt wird. Der Einbau des Detektors in der Säule (InLens-Detektor) bewirkt eine Selektivität des Detektors auf die SE1. Der aus dem Signal

¹ Ein herzliches Dankeschön an M. Schwarzmann vom Lehrstuhl Inorganic Colloids for Electrochemical Energy Storage an der Universität Bayreuth für die Präparation der ionenstrahlgeätzten NMC:LiNbO₃-Proben.

² Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei M. Heider und Dr. U. Mansfeld vom Bayreuther Institut für Makromolekularforschung bedanken. Ihr Beitrag und ihr Wissen zur Präparation der Proben, zur Bedienung und Einstellung des REM und zu den fachlichen Diskussionen und der Auswertung der Messungen haben das Gelingen dieser Arbeit überhaupt erst ermöglicht.

der SE1 erzeugte Kontrast im Bild bildet die Topologie der Probe ab (siehe Egerton, S. 131 [190]).

Die Detektion von RückstreuElektronen, die wesentlich von der Ordnungszahl der vorhandenen Elemente bestimmt wird, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit dem BSE- bzw. dem EsB-Detektor und ermöglichte anhand des Kontrastes im Bild die Ermittlung unterschiedlicher Materialzusammensetzungen. Der BSE-Detektor sitzt im REM zwischen Polschuh und Probe und wurde aufgrund seiner einfachen Handhabung zur Untersuchung der Probenzusammensetzung verwendet. Der im Bild erzeugte Kontrast im BSE-Detektor hängt aufgrund der Einbauposition im REM von der Materialzusammensetzung in der gesamten Anregungsbirne ab. Der EsB-Detektor sitzt im Gegensatz zum BSE-Detektor in der Säule des REM und kann mithilfe eines sog. „filtering grid“ (einer einstellbaren Gegenspannung vor dem Detektor) gezielt RückstreuElektronen eines bestimmten Energiebereichs herausfiltern. Die passende Einstellung der Gegenspannung führt dazu, dass nur RückstreuElektronen mit passendem Energieniveau die Gegenspannung (das „filtering grid“) passieren und den Detektor erreichen können. Mit diesem Verfahren können beispielsweise gezielt RückstreuElektronen aus der Probenoberfläche selektiert werden. Der Kontrast des auf diese Weise erzeugten Bildes bildet deshalb nur die Materialzusammensetzung an der Oberfläche und nicht die Materialzusammensetzung in der gesamten Anregungsbirne ab (siehe Egerton, S. 137 ff. [190]).

Der Primärelektronenstrahl im REM erzeugt neben Sekundär- und RückstreuElektronen auch eine elementabhängige charakteristische Röntgenstrahlung, die durch einen EDX-Detektor (Thermo Fisher Scientific NS7, Waltham, MA, USA) detektiert wird und die Bestimmung der Elementzusammensetzungen der Proben ermöglichte (siehe Hawkes und Spence, S.246 ff. [191]).

Verwendete Detektoren der Transmissionselektronenmikroskopie

Die Analyse der Partikel und Schichten aus den Al₂O₃:SiO₂-Partikeln erfolgte mittels TEM und TEM-EDX an der Universität Stuttgart. Das TEM ist eine Kombination aus einem 200 kV TEM

(JEM-2010F von Jeol, Akishima, Tokyo, Japan) mit einem Apollo EDX-System (EDAX, Pleasanton, USA), um die Mikrostruktur und die Elementzusammensetzung aufzulösen.¹

4.2 Herstellungsmethoden der verwendeten Materialien

Viele Funktionskeramiken sind kommerziell nicht verfügbar oder haben für die PAD unvorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise eine unpassende Partikelgrößenverteilung. Die eigene Synthese der für den jeweiligen Anwendungsfall geeigneten Pulver ist deshalb unerlässlich. In diesem Kapitel wird die Herstellungsmethode und der Grund der Pulverauswahl für den jeweiligen Anwendungsfall erläutert.

4.2.1 Die Mischoxidroute als Werkstoffsynthese von Eisen-substituiertem Strontiumtitanat

Eisen-substituiertes Strontiumtitanat ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$, STF) ist eine perowskitartige, halbleitende Oxidkeramik mit einer temperaturunabhängigen elektrischen Leitfähigkeit im Temperaturfenster zwischen 700 °C und 800 °C. Zu dieser Oxidkeramik bestehen am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien bereits zahlreiche Vorarbeiten, die sich mit der Eignung von STF als Sauerstoffsensor und dessen Verhalten in PAD-Schichten beschäftigt haben [28,40,192,193]. Mit der Auswahl von STF als Material konnte gezeigt werden, dass die diskontinuierliche PAD (DPAD, siehe Kapitel 5.2) ähnliche Schichteigenschaften wie die konventionelle PAD aufweist und geringe Pulvermengen zur Schichtcharakterisierung ausreichend waren.

Die Herstellung des Ausgangspulvers mit einem Eisenanteil von $x = 0,35$ erfolgte über die Mischoxidroute. Eine stöchiometrische Einwaage von $\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35) erfolgte aus den Ausgangspulvern mit einem Reinheitsgehalt gemäß Tabelle 1.

Tabelle 1: Ausgangspulver zur Herstellung von STF35 unter Berücksichtigung der Reinheit der verschiedenen Edukte.

Edukt	Hersteller	Reinheit
SrCO_3	Sigma-Aldrich	> 99,9 %
TiO_2	Alfa Aesar	99,8 %
Fe_2O_3	Alfa Aesar	98 %

¹ Die TEM-Messungen erfolgten durch F. Kauffmann an der Universität Stuttgart im Rahmen eines gemeinsamen, DFG-geförderten Projekts mit F. Bühner und PD Dr.-Ing. M. Seipenbusch. Vielen Dank für ihren Beitrag zum Gelingen des Projektes.

Die Herstellung umfasste dabei folgende Schritte: In einem ersten Schritt wurden die Ausgangspulver durch Mahlen homogenisiert. Dies erfolgte in Zirkonoxid-Mahlriegeln mit Zirkonoxid-Mahlkugeln in der Planetenkugelmühle *Fritsch Pulverisette 5* (Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Deutschland) mit Cyclohexan als Lösungsmittel. In einem zweiten Schritt wurde das homogenisierte Ausgangspulver über eine Gesamtdauer von 25 Stunden kalziniert. Die Gesamtdauer setzte sich aus einer Aufheizphase von 5 Stunden bis zum Erreichen der Kalzinationstemperatur von 1200 °C, einer Haltezeit von 15 Stunden bei der Kalzinationstemperatur von 1200 °C und einer Abkühlphase über 5 Stunden bis zum erneuten Erreichen der Raumtemperatur zusammen. In einem letzten Schritt erfolgte die Konditionierung des fertigen STF35-Pulvers durch einen finalen Mahlprozess in Cyclohexan. In diesem Prozessschritt wurde die gewünschte Partikelgröße für eine erfolgreiche Abscheidung mittels PAD eingestellt. Eine detaillierte Beschreibung zur Herstellung von STF35 über die Mischoxidroute findet sich bei Exner, S. 19 ff. [92].

Das hergestellte STF35-Pulver hatte eine für die PAD geeignete Partikelgrößenverteilung mit Partikeln im Bereich von 0,5 – 4 µm (siehe Abbildung 5a) und zeigt eine polykristalline Morphologie in Vergrößerung (Abbildung 5b) [194].

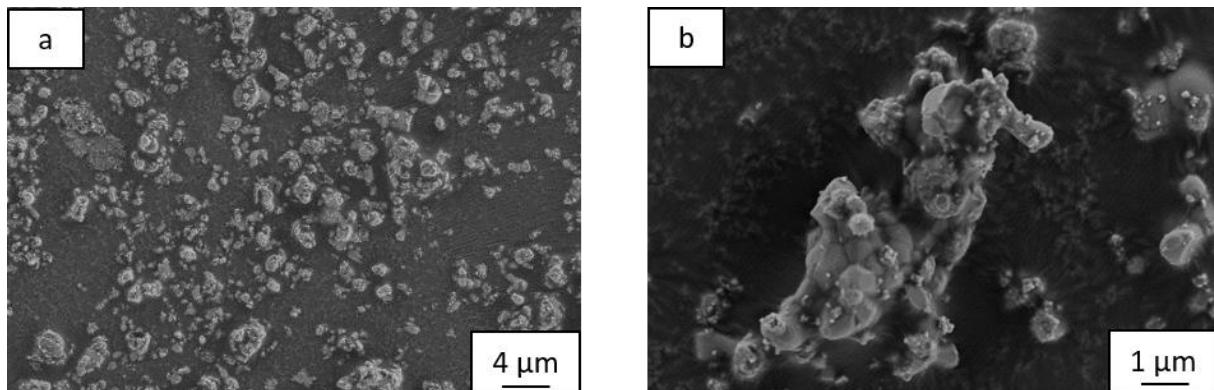


Abbildung 5: REM-Aufnahme (SE-Detektor) von selbst synthetisiertem STF35-Pulver über die Mischoxidroute:
a) Übersichtsaufnahme mit Partikeln, deren Durchmesser zwischen 0,5 – 4 µm beträgt und b) Vergrößerung eines Einzelpartikels mit polykristalliner Struktur.

Vor der weiteren Verarbeitung wurde das Pulver gesiebt (Maschenweite 200 µm) und in einem Trockenschrank bei 200 °C gelagert.

4.2.2 Sol-Gel-Synthese und Imprägnierung

In diesem Kapitel wird die Herstellung von Materialien beschrieben, die anschließend Anwendung als NO- bzw. NO₂-Dosimeter fanden (siehe Kapitel 7). Die Materialien müssen selektiv NO bzw. NO₂ speichern können und bei der Speicherung den elektrischen Widerstand

proportional zur gespeicherten Dosis an NO bzw. NO₂ verändern. Durch die Verwendung der NO- bzw. NO₂-Speichermaterialien in einer Dosimeter-Anwendung muss auch die gezielte Desorption von NO bzw. NO₂ aus dem Material möglich sein, um ihre Funktion in einem nächsten Speicherzyklus sicherzustellen.

Sol-Gel-Synthese von aluminiumdotiertem Zinkoxid¹

Die Herstellung von aluminiumdotiertem ZnO erfolgte mittels Sol-Gel-Synthese mit den von Vogel et al. [195] beschriebenen Parametern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde wie bei Vogel et al. in einem Becherglas 25 mmol Zinkazetat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 1,25 mmol Aluminiumnitrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 125 ml destilliertem Wasser aufgelöst und unter ständigem Rühren erhitzt und anschließend ebenfalls unter ständigem Rühren zwei Stunden lang auf 78 °C gehalten. Nach Ablauf der zwei Stunden Haltezeit wurden 1,5 ml Ethanolamin hinzugegeben, bis ein pH-Wert von 11 erreicht war. Anschließend erfolgte die Saugfiltration mit einem Gemisch aus einem Teil Ethanol und drei Teilen Reinstwasser. Der durch die Saugfiltration ausgelöste Niederschlag wurde erst luftgetrocknet und anschließend auf 550 °C erhitzt, um verbliebene organische Bestandteile zu entfernen. Das fertige aluminiumdotierte Zinkoxid wurde abschließend in einem Trockenschrank bei 200 °C gelagert.

Das selbst synthetisierte und stark agglomerierte aluminiumdotierte Zinkoxid ist in Abbildung 6a zu sehen. Die in Abbildung 6b zu erkennende, säulenartige Struktur wurde von Vogel et al. [195] für die Synthese von ZnO bei hohen pH-Werten bereits beschrieben und konnte erfolgreich reproduziert werden.

¹ Die Synthese von ZnO wurde durch M. Herzig im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter der Anleitung und Betreuung von Dr.-Ing. D. Schönauer-Kamin und mir durchgeführt. Ich möchte mich an dieser Stelle für die großartige Zusammenarbeit bedanken.

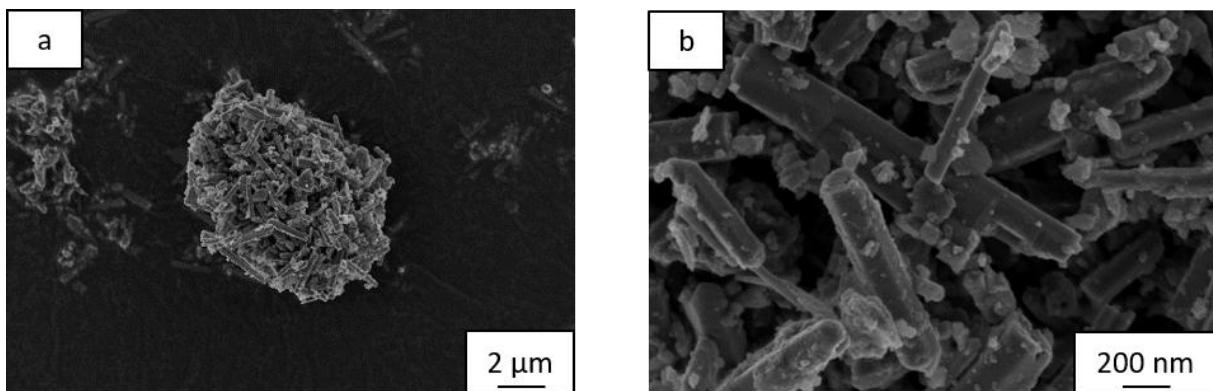


Abbildung 6: REM-Aufnahme (InLens-Detektor) von selbst synthetisiertem aluminiumdotierten Zinkoxid-Pulver mittels Sol-Gel-Synthese: a) Übersichtsaufnahme eines agglomerierten ZnO-Partikels mit einem Durchmesser von ca. 5 μm und b) eines vergrößerten Ausschnitts auf dem die säulenartigen Primärkristalle gut erkennbar sind.

Imprägnierung von Aluminiumoxid mit Kaliumpermanganat¹

Der Herstellung von KMnO_4 -imprägnierten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erfolgte nach Groß et al. [196] durch Zugabe einer wässrigen KMnO_4 -Lösung zu einem mittels Kugelmühle aufgemahlenen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Puralox SCCa150/200, Sasol Germany GmbH, Hamburg, Deutschland). Die wässrige KMnO_4 -Lösung wurde in dem Umfang zugegeben, dass final ein Kaliumgehalt von 7,26 Gew.-% auf 10 g Al_2O_3 erreicht wurde. Nach der Imprägnierung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erfolgte eine 5-stündige Kalzination bei 500 °C in Umgebungsluft.

4.2.3 Kern-Schale-Materialien

Kern-Schale-Materialien wurden zum Aufklären des Abscheidemechanismus der PAD verwendet und sind deshalb essentieller Bestandteil dieser Arbeit (siehe Kapitel 6). Die Synthese der Kern-Schale-Partikel erfolgte durch die homogene und vollständige Beschichtung eines keramischen Ausgangsoxides (Kernmaterial) mit einem anderen keramischen Oxid (Schalenmaterial). Kern- und Schalenmaterial hatten keine gemeinsamen Elemente (ausgenommen Sauerstoff), um eine klare Zuordnung mittels REM-EDX, REM-EsB und TEM-EDX sowohl im Ausgangspulver als auch im abgeschiedenen Zustand in der Schicht sicherzustellen.

¹ Die Synthese von KMnO_4 -imprägnierten Al_2O_3 wurde durch M. Schmitz im Rahmen seiner Masterarbeit unter der Anleitung und Betreuung von Dr.-Ing. D. Schönauer-Kamin und mir durchgeführt. Ich möchte mich an dieser Stelle für die großartige Zusammenarbeit bedanken.

Aluminiumoxid mit Siliziumdioxid-Schale¹

Ziel war die vollständige und homogene Beschichtung von Aluminiumoxid-Partikeln mit einer Siliziumdioxid-Schale ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel) durch chemische Gasphasenabscheidung.

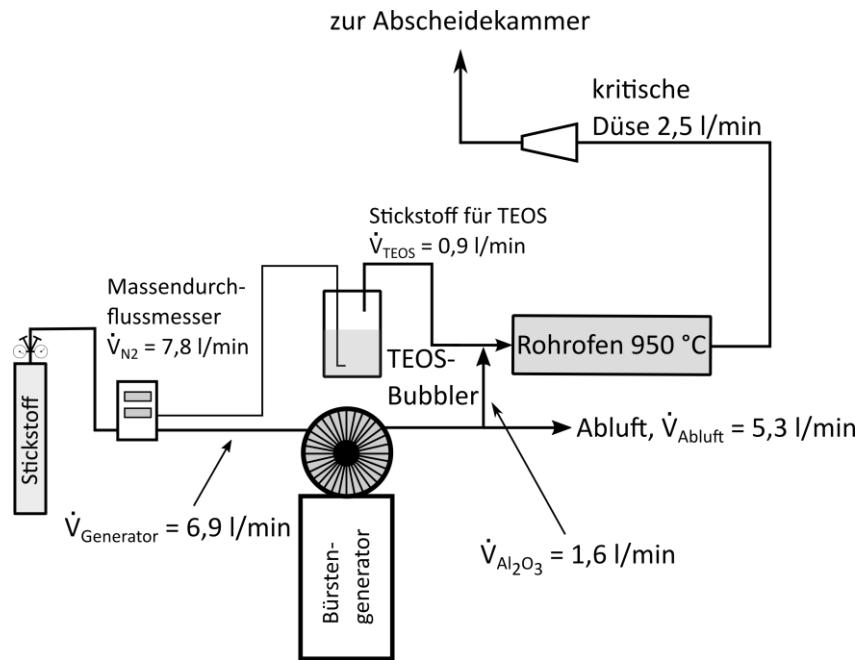


Abbildung 7: Herstellung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel in einem kontinuierlichen chemischen Gasphasenabscheidungsprozess.

Im eingestellten kontinuierlichen Gesamtprozess, der in Kapitel 6.1 erklärt und in Abbildung 29 gezeigt wird, wurden die erzeugten Kern-Schale-Partikel direkt mittels konventioneller PAD abgeschieden. In diesem Kapitel wird nur auf die Herstellung der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Kern-Schale-Partikel eingegangen und zum besseren Verständnis ein reduziertes Anlagenschema (siehe Abbildung 7) verwendet.

Vereinfacht können Prozess und Anlagenaufbau wie folgt beschrieben werden. Stickstoff wurde für die Partikelbeschichtung als Prozessgas verwendet und wurde in einem ersten Schritt in zwei Teilströme aufgespalten. Ein Teil diente als Trägergas zur Bereitstellung des Al_2O_3 -Pulveraerosols im Bürstengenerator. Der zweite Teil des Prozessgases wurde für die Aufnahme des Präkursors (Tetraethylorthosilicat, TEOS), der später zur SiO_2 -Schale reagierte, benötigt. Dieser Teilstrom wurde durch einen Bubbler mit flüssigem TEOS geleitet und verließ diesen als mit TEOS gesättigter Stickstoffstrom. Das TEOS lagerte sich anschließend auf der Oberfläche der Al_2O_3 -Partikel an und reagierte nachfolgend im Rohrofen auf den Al_2O_3 -

¹ Die Vorarbeiten zur Einstellung der passenden Volumenströme und Partikelkonzentrationen erfolgte durch F. Bühner an der Universität Stuttgart im Rahmen eines gemeinsamen, DFG-geförderten Projektes mit PD Dr.-Ing. M. Seipenbusch. Für die Messkampagnen wurden die Anlageteile zur Partikelsynthese an die Universität Bayreuth gebracht, dort mit den bestehenden PAD-Anlagen kombiniert und Schichten erfolgreich hergestellt.

Partikeln zur SiO₂-Schale. Für eine homogene und vollständige Beschichtung war eine Kombination aus einem passenden Verhältnis aus Al₂O₃-Partikeln zum TEOS-gesättigten Stickstoffstrom und eine ausreichende Verweilzeit im Rohrofen zur vollständigen Reaktion von TEOS zur SiO₂-Schale auf den Al₂O₃-Partikeln relevant. Die kritische Düse beeinflusste sowohl die Zuführung des passenden Verhältnisses aus Al₂O₃-Partikeln und TEOS in den Rohrofen als auch ihre Verweilzeit im Rohrofen. Aufgrund der volumenstromlimitierenden Wirkung der kritischen Düse wurde nur ein Teil des Al₂O₃-Pulveraerosols zum Rohrofen geführt und mit dem Präcursor gemischt, da die Massenerhaltung einen identischen Volumenstrom im Rohrofen und in der kritischen Düse zur Folge hatte. Die Limitierung des Volumenstroms durch die kritische Düse führte dazu, dass der überschüssige Teil des Al₂O₃-Aerosols in die Abluft abgeführt wurde. Der fixe Durchmesser und die fixe Länge des Rohrfens führten, zusätzlich zu dem durch die kritische Düse definierten Volumenstrom, zu einer definierten Verweilzeit im Rohrofen.

Nachfolgend werden die einzelnen Volumenströme und ihr Zustandekommen nochmals detailliert erläutert. Die Zuführung von Stickstoff mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_{N_2} = 7,8 \text{ l min}^{-1}$ zum Gesamtprozess war sicherheitsrelevant, da TEOS bei Überschreiten des Flammpunkts von 37 °C ein entzündliches Gas-Luft-Gemisch bildet und die Zündtemperatur von 230 °C von TEOS im Rohrofen mit einer Temperatur von 950 °C deutlich überschritten wurde [197].

Die Aufteilung des Stickstoff-Gesamtvolumenstroms $\dot{V}_{N_2} = 7,8 \text{ l min}^{-1}$ erfolgte in die Teilströme $\dot{V}_{TEOS} = 0,9 \text{ l min}^{-1}$ und $\dot{V}_{Generator} = 6,9 \text{ l min}^{-1}$, die durch den Bubbler mit dem flüssigen TEOS bzw. durch den Bürstengenerator geleitet wurden. Der Bürstengenerator musste mit einem Volumenstrom von $\dot{V}_{Generator} = 6,9 \text{ l min}^{-1}$ durchströmt werden, da er sonst verstopfen würde. Das verwendete Al₂O₃ war ein kommerziell verfügbares Aluminiumoxid (UHPA R5AFS, Sasol Chemicals North America LLC, Tucson, Arizona, USA), das mit dem Bürstengenerator Palas RBG 1000 (Palas, Karlsruhe, Deutschland) dispergiert wurde.

Eine homogene und vollständige Beschichtung der Al₂O₃-Partikel mit TEOS war nur bei einem angepassten Verhältnis dieser beiden Ausgangsstoffe zueinander zu erreichen. Dies geschah durch das Einstellen der Volumenströme \dot{V}_{TEOS} und $\dot{V}_{Al_2O_3}$. Es ist zu beachten, dass $\dot{V}_{Al_2O_3} = 1,6 \text{ l min}^{-1}$ der Teilstrom des erzeugten Aerosols aus dem Bürstengenerator mit dem Volumenstrom $\dot{V}_{Generator} = 6,9 \text{ l min}^{-1}$ ist, der nicht in die Abluft mit dem Volumenstrom

\dot{V}_{Abluft} 5,3 l min⁻¹ getragen wurde, sondern sich vor dem Rohrofen mit dem mit TEOS angereicherten Volumenstrom $\dot{V}_{\text{TEOS}} = 0,9 \text{ l min}^{-1}$ mischte. Würde man den gesamten Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Generator}} = 6,9 \text{ l min}^{-1}$ mit dem Volumenstrom $\dot{V}_{\text{TEOS}} = 0,9 \text{ l min}^{-1}$ mischen und in den Rohrofen leiten, dann wäre die Partikelkonzentration der Al₂O₃-Partikel im Verhältnis zum vorhandenen TEOS zu hoch und es würden entweder nicht mehr alle Partikel beschichtet werden oder die Beschichtung wäre inhomogen. Zusätzlich wäre die Verweildauer bei der Kombination der Volumenströme $\dot{V}_{\text{Generator}} = 6,9 \text{ l min}^{-1}$ und $\dot{V}_{\text{TEOS}} = 0,9 \text{ l min}^{-1}$ im Rohrofen für eine vollständige Reaktion zu kurz. Wäre die Konzentration von Al₂O₃-Partikeln zu gering, dann würde von der SiO₂-Schale entweder das SiO₂ in fein verästelten Strukturen weiterwachsen (siehe Abbildung 8b) oder TEOS nukleieren und damit reine SiO₂-Partikel vorliegen.

Die kritische Düse limitierte durch ihren definierten Durchmesser den Durchfluss des Gasstroms auf $\dot{V}_{\text{Düse}} = 2,5 \text{ l min}^{-1}$. Die Massenerhaltung führte dazu, dass auch der Rohrofen nur mit dem identischen Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Düse}} = 2,5 \text{ l min}^{-1}$ durchströmt werden konnte. Der Volumenstrom von TEOS $\dot{V}_{\text{TEOS}} = 0,9 \text{ l min}^{-1}$ war ein Teil des Volumenstroms der Düse $\dot{V}_{\text{Düse}} = 2,5 \text{ l min}^{-1}$. Der verbleibende Rest ergibt sich aus der Differenz aus $\dot{V}_{\text{Düse}} - \dot{V}_{\text{TEOS}}$ und entspricht dem Volumenstrom des Al₂O₃-Aerosols $\dot{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,6 \text{ l min}^{-1}$. Die homogene und vollständige Beschichtung wurde durch dieses Verhältnis von \dot{V}_{TEOS} und $\dot{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ sichergestellt. Zusätzlich definierte der Volumenstrom $\dot{V}_{\text{Düse}}$ auch die Strömungsgeschwindigkeit im Rohrofen und damit auch die Verweilzeit der Partikel im Rohrofen, wodurch sichergestellt wurde, dass das TEOS auch vollständig zu SiO₂ reagieren konnte (siehe Abbildung 8a).

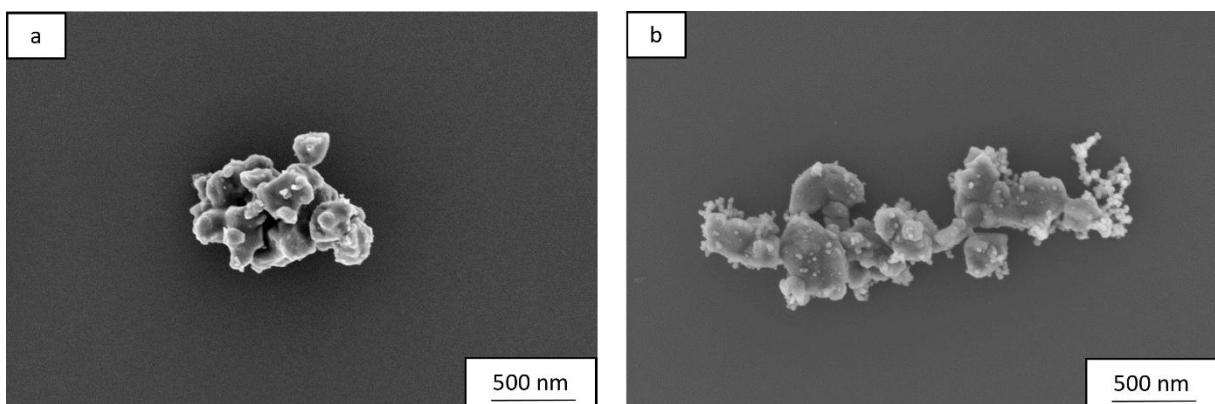


Abbildung 8: Al₂O₃:SiO₂-Kern-Schale-Partikel mit (a) angepasstem Verhältnis von Al₂O₃ und TEOS und (b) zu hoher TEOS-Konzentration.

Die Universität Stuttgart wies an einer Probe des beschichteten Pulvers aus der gemeinsamen Messkampagne an der Universität Bayreuth im Nachgang nach, dass es sich tatsächlich um

Pulver mit einer Kern-Schale-Struktur handelt. Dazu wurden $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel in ein Epoxidharz (Spurr Low Viscosity Embedding Kit, polyScience, USA) eingebettet, mittels Ultramikrotom (Leica UCT Ultramicrotome, Wetzlar, Deutschland) geschnitten und anschließend mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (JEM-2010F, Jeol, Akishima, Tokyo, Japan) untersucht (siehe Abbildung 9a). Die EDX-Analyse an der Probe (siehe Abbildung 9b) zeigt deutlich Aluminium (grün) im Kernbereich und eine dünne, homogene Siliziumschale (blau) an den Partikelrändern.

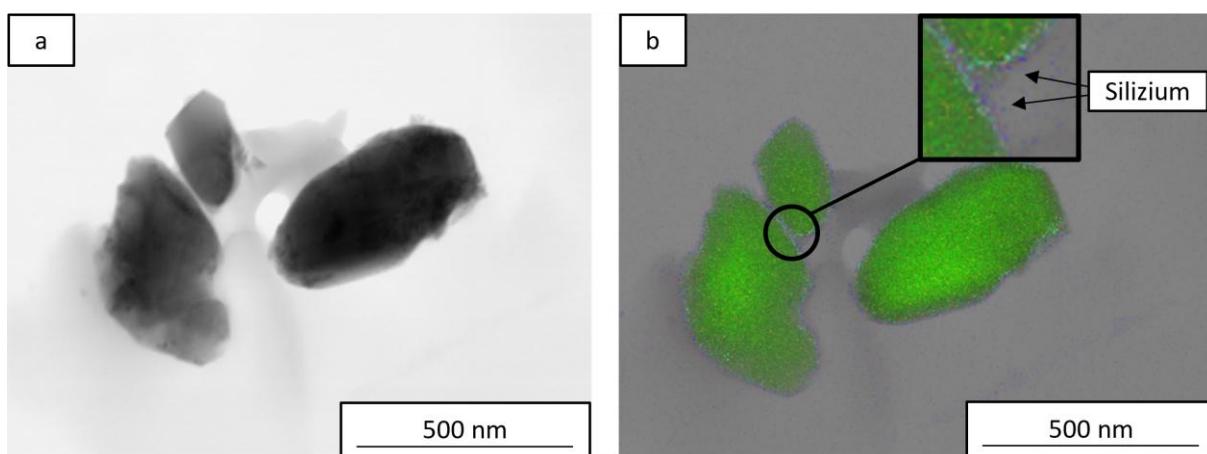


Abbildung 9: Rastertransmissionselektronenmikroskopie an $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikeln (a) mit EDX-Analyse (b). Die EDX-Analyse zeigt die Elemente Al (grün) im Kernbereich mit einer dünnen Si-Schale (blau, siehe Vergrößerung).

Die in Abbildung 9a bzw. Abbildung 9b gezeigten $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel erfüllten die anfangs gestellten Bedingungen: eine homogene und vollständige Beschichtung mit einer Elementzusammensetzung, die mittels EDX unterscheidbar ist.

Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid mit Lithium-Niob-Oxid-Schale

Die Herstellung der Kern-Schale-Partikel aus Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, NMC) als Kernmaterial mit einer Lithium-Niob-Oxid-Schale (LiNbO_3) erfolgte in der Arbeitsgruppe von Dr. Mereacre am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in einem nassen Beschichtungsprozess. Es handelte sich um einen chemisch aktivierte Beschichtungsprozess bei dem NMC als Ausgangspulver in Wasserstoffperoxid gelöst, aktiviert und nachfolgend eine Li/Nb-Lösung zur Beschichtung hinzugegeben wurde. Abschließend wurde das beschichtete Pulver getrocknet und kalziniert. Eine detaillierte Beschreibung des Beschichtungsprozesses findet sich bei Mereacre et al. [198]. Eine am REM aufgenommene Übersicht des Pulvers findet sich in Abbildung 10a. Die kristalline Struktur des Pulvers ist in der Vergrößerung (siehe Abbildung 10b) klar zu erkennen.

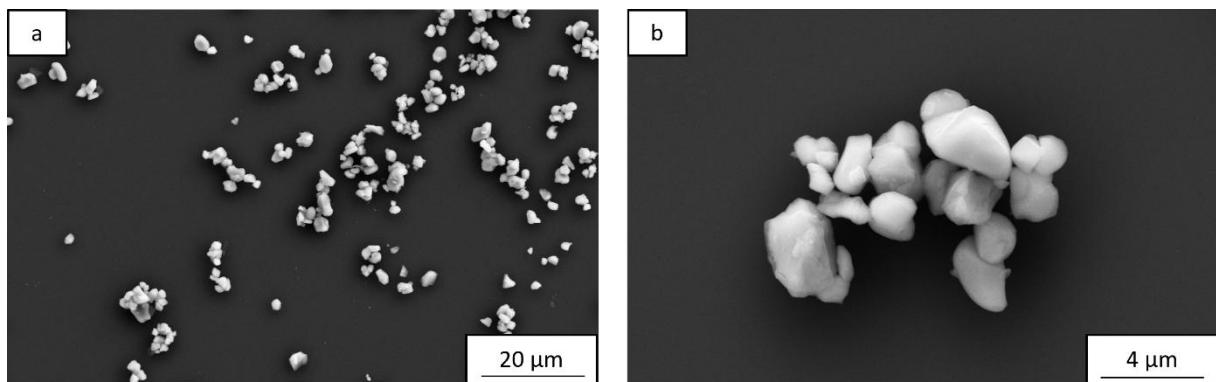


Abbildung 10: Elektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme (a) von NMC:LiNbO₃-Partikeln. Die Partikel bestehen aus kristallinen Primärpartikeln von 1 – 3 μm (b), die leicht agglomeriert sind.

5 Die apparative Weiterentwicklung der PAD

Die Weiterentwicklung und Optimierung bestehender Anlagen werden in diesem Kapitel beschrieben. Ein kritisches Bauteil der PAD-Anlage ist die Düse, die das Gas und damit auch die Partikel beschleunigt. Im ersten Teil des Kapitels werden deshalb die strömungsmechanischen Grundlagen von Überschallströmungen erklärt, die Entwicklung zweier neuer Düsentypen beschrieben und abschließend werden die neuen Düsentypen in einem Praxistest mit einer Schlitzdüse (Stand der Technik) verglichen. Im zweiten Teil des Kapitels wird die diskontinuierliche PAD (DPAD) vorgestellt. Durch eine veränderte Prozessführung und den Einsatz der neu entwickelten Düsen konnten mit der DPAD Pulvermengen im Milligramm-Bereich statt im Grammbereich (wie bei der konventionellen PAD üblich) verarbeitet werden.

5.1 Die Laval-Düse in der PAD

Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien kamen bis jetzt konvergente Schlitzdüsen zum Einsatz. Mit diesem Düsentyp lassen sich homogene Schichten von 10 – 15 mm Breite realisieren. Konvergente Schlitzdüsen sind in der Beschleunigung des Gases auf die Schallgeschwindigkeit limitiert. Um Gasströmungen höherer Geschwindigkeit zu realisieren sind konvergent-divergente Düsen (sog. Laval-Düsen) notwendig. Ziel der entwickelten Laval-Düsen ist es, Partikel bei gleicher Partikelgrößenverteilung durch höhere Gasgeschwindigkeiten mit höherer kinetischer Energie auf das Substrat impaktieren zu lassen. In diesem Kapitel wird deshalb zuerst auf die strömungsmechanischen Grundlagen eingegangen, danach werden die Geschwindigkeitsverteilungen in den Düsen simuliert und abschließend wurden die neu entwickelten Düsen in Beschichtungsversuchen eingesetzt.

5.1.1 Strömungsmechanische Grundlagen zur Düsenentwicklung

In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht über kompressible Gasströmungen gegeben. In einer Übersicht wird die Notwendigkeit des Einsatzes konvergent-divergenter Düsen (Laval-Düsen) für die Beschleunigung über die Schallgeschwindigkeit erläutert. In diesem Zusammenhang wird mit einem gegebenen Geschwindigkeitsfeld und Rohrdurchmesser eine erste Abschätzung zur Auslegung der Flächenverhältnisse der Laval-Düsen berechnet. In der vorliegenden Arbeit wird zu diesem Thema nur eine kurze Übersicht erstellt, da die Beschreibung kompressibler Strömungen und die Entwicklung von Laval-Düsen jeweils eigene Forschungsgebiete sind. Für ein tiefergehendes Verständnis wird auf die entsprechende

Grundlagenliteratur von Ames, Tang, S. 45 ff. und S. 151 ff. [199], Ehlers [200], Courant, Friedrichs S. 377 ff. [201], Canosa, Jiménez [202] und Spurk, Aksel S. 304 ff., S. 326 ff. und S. 431 ff. [203] verwiesen.

Die hier dargestellten Formeln und Abbildungen entstammen Spurk, Aksel, S. 304 ff. [203].

Ausgehend von der Massen- und Impulserhaltung wird der Zusammenhang zwischen Gasgeschwindigkeit und Querschnittsflächenverlauf innerhalb der Düse hergeleitet. Die entwickelte Formel ermöglicht eine erste Dimensionierung der Düse. Vereinfachende Annahme ist das Vorliegen einer stationären, isentropen, reibungsfreien und kompressiblen Strömung.

Ausgangspunkt ist die Kontinuitätsgleichung (Massenerhaltung) mit den drei Veränderlichen ρ (Dichte), u (Strömungsgeschwindigkeit) und A (Querschnittsfläche):

$$\rho u A = \text{const.} \quad (5.1)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung (5.1) wird entlang einer Stromlinie (die Bogenlänge der Stromlinie wird mit x bezeichnet) die logarithmische Ableitung gebildet:

$$\frac{1}{u} \frac{du}{dx} + \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} = 0. \quad (5.2)$$

Die Annahme einer isentropen Strömung ($p = p(\rho)$, mit dem Druck p) führt zur Definition der Schallgeschwindigkeit a

$$a^2 = \frac{dp}{d\rho}. \quad (5.3)$$

Neben der Kontinuitätsgleichung gilt die Impulserhaltung. Für ein reibungsfreies, stationäres Fluid vereinfachen sich die Navier-Stokes-Gleichungen im eindimensionalen Fall (entlang der Stromlinie x) zur Eulerschen Gleichung:

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5.4)$$

Die dimensionslose Zahl Ma (Mach-Zahl) ist das Verhältnis von Strömungsgeschwindigkeit zu Schallgeschwindigkeit:

$$Ma = \frac{u}{a} \quad (5.5)$$

Setzt man (5.3), (5.4) und (5.5) in (5.2) ein, erhält man eine Differenzialgleichung, die die Geschwindigkeit u mit der Querschnittsfläche A und der Mach-Zahl Ma in Verbindung setzt:

$$\frac{1}{u} \frac{du}{dx} (1-Ma^2) = -\frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \quad (5.6)$$

Gleichung (5.6) erklärt, warum mit einer konvergenten Düse lediglich Strömungen bis zur Schallgeschwindigkeit realisierbar sind ($Ma \leq 1$) und warum eine konvergent-divergente Düsengeometrie benötigt wird, um Strömungen im Überschallbereich ($Ma > 1$) zu realisieren. Nachfolgend werden die einzelnen Terme und ihr Zusammenwirken in Gleichung (5.6) erläutert.

Vorausgesetzt wird, dass $u > 0$ und $A > 0$ sind, d.h. es muss eine Strömung und ein Gebiet, das durchströmt wird, existieren. Zusätzlich soll die Strömung in positive x -Richtung verlaufen. Diese Annahme dient der einfacheren Vorstellbarkeit, wobei eine Strömung in negative x -Richtung ebenso als Annahme möglich wäre. Im Weiteren werden die Vorzeichenwechsel einzelner Beiträge in Gleichung (5.6) untersucht und daraus Schlüsse über die Geometrie und die Beschleunigung bzw. das Abbremsen von Strömungen getroffen.

In einer ersten Annahme soll $Ma < 1$ sein, d.h. es liegt eine Strömung im Unterschallbereich vor. Bei Vorliegen einer konvergenten Düse bedeutet dA/dx ist negativ, d.h. der Querschnitt nimmt mit zunehmender Bogenlänge entlang der Stromlinie ab. Mit dem zusätzlichen negativen Vorzeichen auf der rechten Seite von Gleichung (5.6) wird die rechte Seite insgesamt positiv. Auch der Beitrag von $(1-Ma^2)$ ist für $Ma < 1$ positiv. Um die Gleichung (5.6) zu erfüllen, muss du/dx positiv sein, d.h. es handelt sich um eine Beschleunigung der Strömung mit zunehmender Bogenlänge entlang der Stromlinie. Umgekehrt würde für positives dA/dx bei $Ma < 1$ Gleichung (5.6) nur dann erfüllt sein, wenn du/dx negativ ist. Man spricht von einem Diffusor, der die Strömungsgeschwindigkeit verringert und in Abbildung 11b dargestellt ist.

Um eine Unterschallströmung über $Ma = 1$ hinaus zu beschleunigen, muss die Strömung zuerst den konvergenten Teil einer Düse durchlaufen bis $Ma = 1$ erreicht ist. Für eine weitere Beschleunigung $du/dx > 0$ wird mit $Ma > 1$ der Term $(1-Ma^2)$ aus Gleichung (5.6) negativ. Damit die linke und rechte Seite von Gleichung (5.6) im Vorzeichen übereinstimmt, muss

$dA/dx > 0$ sein, d.h. die durchströmte Querschnittsfläche muss entlang der Stromlinie anwachsen. Diese Strömungsform ist in Abbildung 11a dargestellt. Abbildung 11a zeigt den gesuchten Querschnittsverlauf einer Laval-Düse.

Abbildung 11c zeigt die Strömungsbedingung, die eine Strömung mit $Ma > 1$ im konvergenten Bereich ($dA/dx < 0$) erfährt. Um die Gleichung (5.6) zu erfüllen muss $du/dx < 0$ sein, d.h. die Strömung wird abgebremst.

Abbildung 11b erläutert für $Ma < 1$ die Beschleunigung der Strömung in einem konvergenten Kanal (Düse) und das Abbremsen in einem divergenten Kanal (Diffusor). Durch den Vorzeichenwechsel in Gleichung (5.6) für $Ma > 1$ dreht sich die Wirkweise im Überschallbereich um. Deshalb bewirkt bei Überschallströmungen ein divergenter Kanal eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit (Düse), während ein konvergenter Kanal die Strömung abbremst (Diffusor).

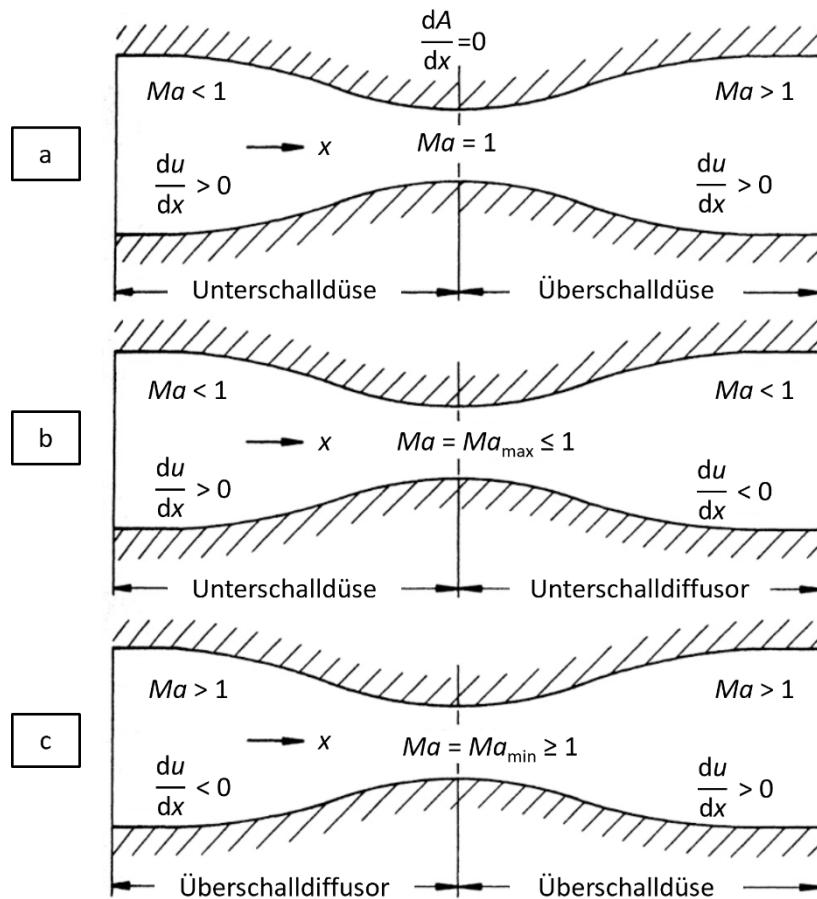


Abbildung 11: Mögliche Strömungsformen in konvergent-divergenten Kanälen: (a) Beschleunigung einer Unterschallströmung bis $Ma = 1$ und anschließende Weiterbeschleunigung in den Überschallbereich, (b) Beschleunigung einer Unterschallströmung, die am kleinsten Querschnitt $dA/dx = 0$ keine Schallgeschwindigkeit erreicht ($Ma_{\max} \leq 1$) und anschließend wieder abgebremst wird und (c) Überschallströmung, die bis zum kleinsten Querschnitt $dA/dx = 0$ abgebremst wird aber immer noch im Überschallbereich verbleibt ($Ma_{\min} \geq 1$) und anschließend wieder beschleunigt wird. Abbildung adaptiert nach [203] (S. 308).

Aus Gleichung (5.6) oder Abbildung 11 lässt sich zusätzlich ableiten, warum eine rein konvergente Düse keine Überschallströmung erzeugen kann. Sobald in einem konvergenten Kanal der Zustand $Ma = 1$ gedanklich überschritten werden würde, würde dieser sofort wie ein Diffusor wirken und die Gasgeschwindigkeit auf $Ma = 1$ abbremsen. Eine Gasgeschwindigkeit mit der Eigenschaft $Ma > 1$ innerhalb der Düse kann deshalb mit einer rein konvergenten Düse nicht erreicht werden. Erreicht die Gasströmung vor dem Erreichen des kritischen Durchmessers in einer rein konvergenten Düse die Schallgeschwindigkeit ($Ma = 1$), spricht man von einer kritischen Düse bzw. im Englischen von einer „choked nozzle“.

Nachdem sich die grundlegende Form einer Laval-Düse aus der Massen- und Impulserhaltung herleiten lässt, müssen für die konkrete Berechnung von Querschnittsflächen und Gasgeschwindigkeiten (bzw. Ma -Zahlen) noch weitere Annahmen getroffen werden. Das betrachtete Fluid soll ein kalorisch ideales Gas sein, d.h. neben den thermischen

Zustandsgleichungen des idealen Gases ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p und die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen c_v konstant. Bei der o.g. initialen Annahme einer isentropen Strömung gilt die Isentropenbeziehung für das kalorisch ideale Gas, die den Druck p , die Dichte ρ und den Isentropenexponent γ miteinander in Beziehung setzt. Es gilt

$$p \sim \rho^\gamma. \quad (5.7)$$

Die Annahme einer stationären, isentropen, reibungsfreien und kompressiblen Strömung führt zu wesentlichen Vereinfachungen der Energieerhaltung zwischen zwei beliebigen Punkten 1 und 2 entlang einer Stromlinie. Die Bernoulli-Gleichung für kompressible Strömungen kalorisch idealer Gase beschreibt den Zusammenhang zwischen beiden Punkten ($i = 1$ oder $i = 2$) in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeiten u_i , ihrer Drucke p_i , ihrer Dichten ρ_i und des Isentropenexponenten des Gases γ .

$$\frac{u_1^2}{2} + \frac{\gamma p_1}{\gamma-1 \rho_1} = \frac{u_2^2}{2} + \frac{\gamma p_1}{\gamma-1 \rho_1} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (5.8)$$

Gleichung (5.8) stellt einen Zusammenhang zwischen verschiedenen Zuständen her. Ist ein Zustand vollständig bekannt, dann kann man von diesem ausgehend auf einen anderen Zustand berechnen. Bekannte Zustände sind u.a. der Ruhezustand eines Fluids, der durch die Ruhegrößen wie Ruhedruck, Ruhetemperatur, Ruheenthalpie oder Ruhedichte beschrieben wird und die häufig auch als totale Größen wie z.B. Totalenthalpie bezeichnet werden und deshalb mit „t“ indiziert werden. Alternativ kommt der kritische Zustand bei $Ma = 1$ (indiziert durch ein hochgestelltes „*“) ebenfalls als bekannter Zustand in Frage.

Die Annahme eines kalorisch idealen Gases führt mit der Isentropenbeziehung aus Gleichung (5.7) und der Definition der Ma -Zahl aus Gleichung (5.3) zu folgender Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeit a , Druck p , Dichte ρ und Isentropenexponent γ :

$$a^2 = \gamma \frac{p}{\rho} \quad (5.9)$$

Ausgehend von den o.g. bekannten Ruhegrößen bzw. den kritischen Größen (bei $Ma = 1$) kann mit den Gleichungen (5.5), (5.8) und (5.9) ein geschlossenes Gleichungssystem (Gleichungen (5.10) – (5.13)) angegeben werden, das in Abhängigkeit von der Ma -Zahl die Berechnung unbekannter Zustände erlaubt.

$$\frac{T_t}{T} = \left(\frac{a_t}{a}\right)^2 = \frac{\gamma-1}{2} Ma^2 + 1 \quad (5.10)$$

$$\frac{p_t}{p} = \left(\frac{T_t}{T}\right)^{\gamma/(\gamma-1)} = \left(\frac{\gamma-1}{2} Ma^2 + 1\right)^{\gamma/(\gamma-1)} \quad (5.11)$$

$$\frac{\rho_t}{\rho} = \left(\frac{T_t}{T}\right)^{1/(\gamma-1)} = \left(\frac{\gamma-1}{2} Ma^2 + 1\right)^{1/(\gamma-1)} \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{A}{A^*}\right)^2 = \frac{1}{Ma^2} \left[\frac{2}{\gamma+1} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} Ma^2\right) \right]^{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \quad (5.13)$$

Die Zustandsgrößen und das Flächenverhältnis bezogen auf die kritische Querschnittsfläche sind in Abhängigkeit von der Ma -Zahl in Abbildung 12 grafisch dargestellt.

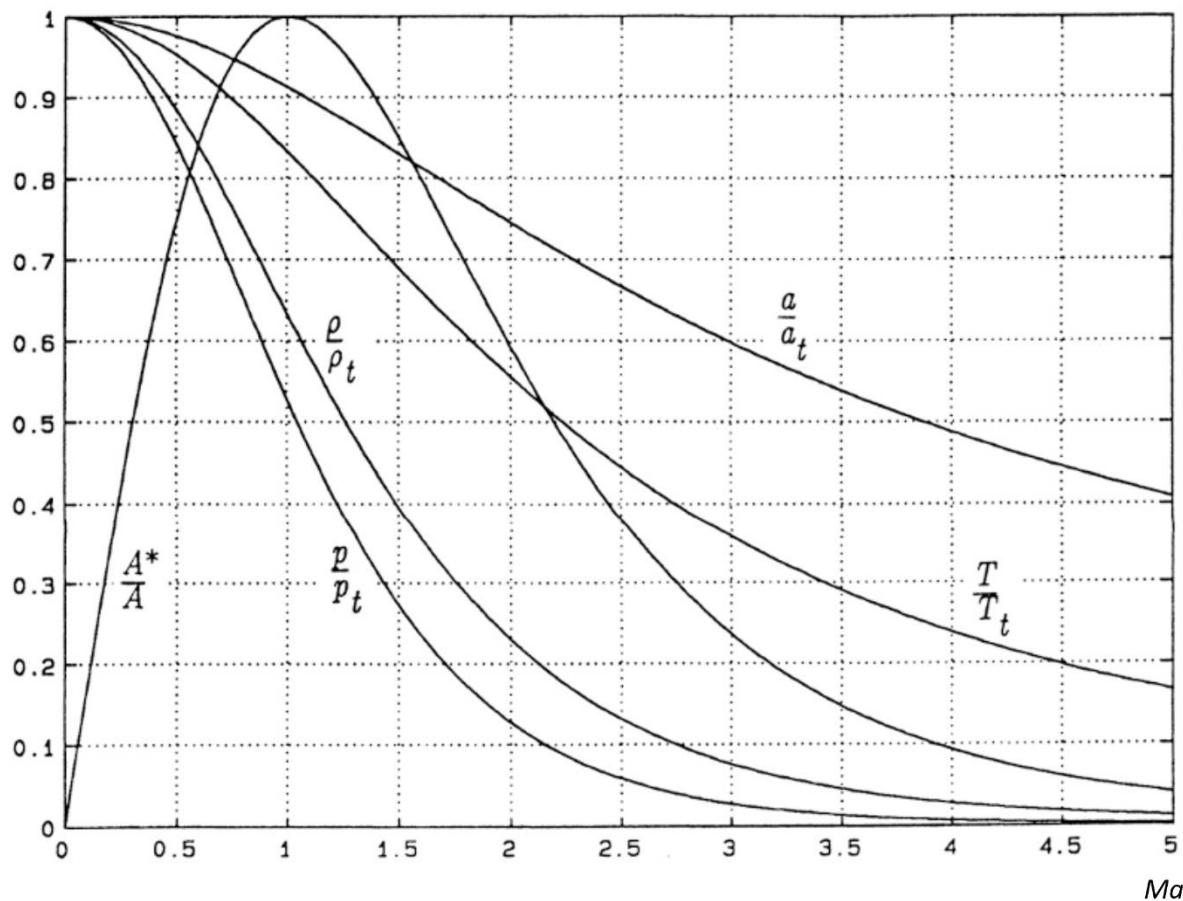


Abbildung 12: Flächenverhältnis und Zustandsgrößen als Funktion der Mach-Zahl für stationäre Strömungen eines idealen, zweiatomigen Gases ($\gamma = 1,4$). Abbildung adaptiert nach [203] (S. 312).

Eine grobe Berechnung der Flächenverhältnisse einer Düse ist mithilfe von Abbildung 12 bzw. Gleichung (5.13) möglich. Mit Gleichung (5.13) wird nachfolgend, angepasst an die realen Maße und Versuchsparameter der PAD-Anlagen, die Berechnung der Flächenverhältnisse für eine Laval-Düse vorgenommen und beschrieben. Verbaut wurden an allen PAD-Anlagen Gaszuleitungen mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Abscheideversuche wurden mit

Volumenströmen zwischen $6 \text{ l min}^{-1} – 8 \text{ l min}^{-1}$ durchgeführt. Bei einem Gasdurchfluss von 8 l min^{-1} durch Gaszuleitungen mit einem Innendurchmesser von 4 mm ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit von $10,6 \text{ m s}^{-1}$. Für das ideale, zweiatomige Gas ($\gamma = 1,4$) Sauerstoff, berechnet sich die Schallgeschwindigkeit bei Umgebungsbedingungen ($p(20^\circ\text{C}) = 1 \text{ bar}$, $\rho(20^\circ\text{C}) = 1,314 \text{ kg m}^{-3}$) nach Gleichung (5.9) zu $a = 326 \text{ m s}^{-1}$. Aus der berechneten Strömungsgeschwindigkeit von $10,6 \text{ m s}^{-1}$ in der Gaszuleitung und der Schallgeschwindigkeit von $a = 326 \text{ m s}^{-1}$ bei Umgebungsbedingungen lässt sich durch Division die Mach-Zahl am Einlass zu $Ma_{\text{ein}} = 0,03$ berechnen. Aus dem Umstellen der Gleichung (5.13) nach A^* berechnet sich die kritische Querschnittsfläche der Düse $A^* = 0,65 \text{ mm}^2$. Daraus kann mittels $A^* = \pi/4 d^{*2}$ der kritische Durchmesser $d^* = 0,91 \text{ mm}$ berechnet werden. Ausgehend von der kritischen Querschnittsfläche A^* kann mit Gleichung (5.13) die Austrittsquerschnittsfläche berechnet werden. Für $Ma = 5$ berechnet sich beispielsweise die Auslassquerschnittsfläche zu $A = 16,25 \text{ mm}^2$ bzw. der Auslassdurchmesser zu $d_{\text{aus}} = 4,5 \text{ mm}$. Die abgeschätzten Maße der Düse lassen noch offen, ob die Düse richtig expandiert oder ob das Gas beim Verlassen einen überexpandierten bzw. unterexpandierten Strahl bildet. Eine richtig expandierende Düse ist der Druck am Auslass der Düse identisch mit dem Umgebungsdruck ($p_{\text{aus}} = p_A$). Ist der Druck am Auslass der Düse kleiner als der Umgebungsdruck ($p_{\text{aus}} < p_A$) handelt es sich um einen überexpandierten Strahl, ist hingegen $p_{\text{aus}} > p_A$ wird der Strahl als unterexpandiert bezeichnet. Im Fall des überexpandierten Strahls bilden sich im Strömungsfeld nach Verlassen oder innerhalb der Düse Stöße, die die Strömung auf Unterschall abbremsen. Dieser Strömungszustand ist für die Anwendung in der PAD nachteilig, da die Partikel vor dem Auftreffen auf dem Substrat durch eine Verlangsamung der Strömung nicht abgebremst werden sollen. Ideal für die PAD wäre die richtig expandierende Düse ($p_{\text{aus}} = p_A$), die allerdings aufgrund von Druckschwankungen in der Abscheidekammer oder in der Gaszuführung im realen Betrieb kaum zu erreichen ist. Ziel der Auslegung ist deshalb der unterexpandierte Strahl ($p_{\text{aus}} > p_A$). Charakteristisch ist der stationäre Expansionsfänger am Düsenausgang, der allerdings die Strömung innerhalb der Düse nicht beeinflusst. Da die Expansionswellen am Rand des Strahls als Kompressionswellen reflektiert werden und sich daraus wieder Stöße bilden können, kann auch im unterexpandierten Strahl ein Abbremsen der Partikel nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zum überexpandierten Strahl können aber im unterexpandierte Strahl Partikel bis nach der Düse beschleunigt werden, weshalb dieser Strömungszustand für die PAD zu bevorzugen ist.

5.1.2 Simulation selbst entwickelter Laval-Düsen

Nach der ersten groben Berechnung durch die Bestimmung des kritischen Durchmessers und des Auslassdurchmessers der Laval-Düsen in Kapitel 5.1.1. wurden die Düsen mit der 3D-CAD-Software Inventor® von Autodesk® entworfen und anschließend in die COMSOL Multiphysics® (Version 5.6) Simulationssoftware überführt. Das Programm COMSOL Multiphysics® basiert auf der Finite-Elemente-Methode und beinhaltet eine Schnittstelle, die den direkten Dateiimport von Inventor®-Dateien gestattet. Systematisch wird im folgenden Kapitel wie folgt vorgegangen: In einem ersten Schritt wurden die CAD-Modelle erstellt, im nächsten Schritt werden die der Berechnung zugrundeliegenden Gleichungen aufgeführt, dann wird kurz auf die Vernetzung der Modelle eingegangen und abschließend werden die berechneten Simulationsergebnisse vorgestellt und diskutiert.

CAD-Modelle der simulierten Laval-Düsen

In Abbildung 13 ist das für die Simulation vorbereitete CAD-Modell der runden Laval-Düse dargestellt. Zur Reduzierung der Rechenzeit wurde das Modell unter Ausnutzung seiner Symmetrien nur zu einem Viertel betrachtet. In Abbildung 13a ist das Modell in der xz-Ebene und in Abbildung 13b in der yz-Ebene dargestellt. In Abbildung 13a lässt sich besonders gut der künftige Strömungsverlauf erkennen. Vom Einlass wird die Strömung in einem kurzen, konvergenten Stück auf den kritischen Durchmesser $d^* = 0,91$ mm (bzw. im Modell auf $d^*/2 = 0,455$ mm) verengt. Danach wird die Strömung expandiert, um die Gasgeschwindigkeit auf $Ma > 1$ zu erhöhen. Der Auslassdurchmesser der runden Laval-Düse beträgt $d_{aus} = 4,7$ mm. Am Ende der divergenten Düse befindet sich ein Quader, der den freien Gasraum zwischen Düsenauslass und Substrat darstellt. Die Rückwand des Quaders ist das Substrat, auf das die Strömung treffen wird. Der Abstand zwischen Düsenauslass und Substrat wurde bei Sprühversuchen auf 10 mm eingestellt. Dieser Abstand wurde deshalb auch in den Simulationen verwendet. Zusätzlich sind sowohl in Abbildung 13a als auch in Abbildung 13b die Symmetrieebenen und die Auslassflächen eingezeichnet.

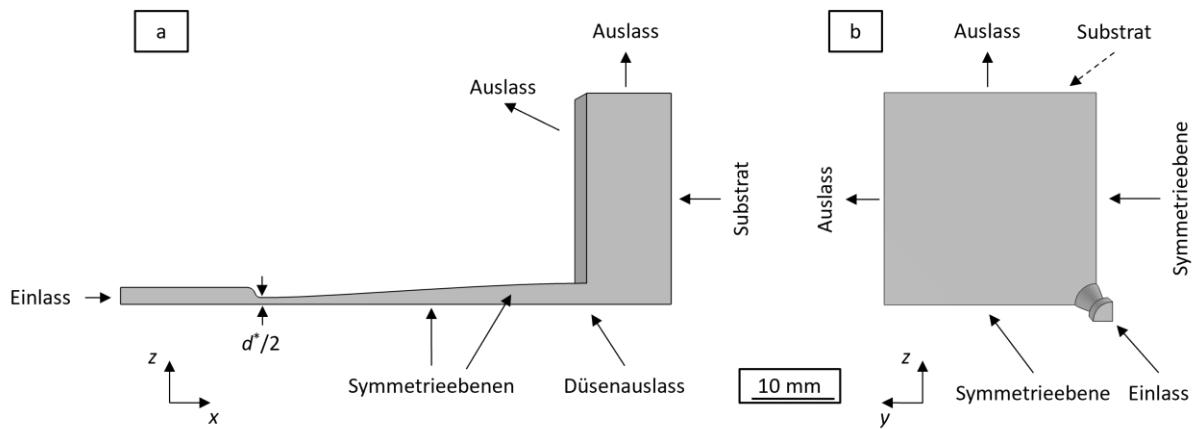


Abbildung 13: CAD-Modell eines Viertels der runden Laval-Düse in der (a) xz-Ebene (Seitenansicht) und (b) yz-Ebene (Frontalansicht).

Analog zur runden Laval-Düse ist in Abbildung 14 das CAD-Modell der elliptischen Düse in zwei Ansichten dargestellt. Abbildung 14a und Abbildung 14c zeigen die Seitenansichten (yz-Ebene bzw. xz-Ebene) und Abbildung 14b die Frontalansicht (xy-Ebene). Die Unterschiede der Ebenen zur runden Laval-Düse sind in der Darstellung auf unterschiedliche Konstruktionsebenen in Inventor® zurückzuführen und haben keine Auswirkung auf die Simulation. Auch bei der elliptischen Düse ist in Abbildung 14a und Abbildung 14c die Position des kritischen Durchmessers mit $d^* = 0,91 \text{ mm}$ (bzw. $d^*/2 = 0,455 \text{ mm}$) und des Düsenauslasses eingezeichnet. Am Auslass beträgt die große Halbachse $d_{\text{aus},a} = 6,40 \text{ mm}$ und die kleine Halbachse $d_{\text{aus},b} = 3,35 \text{ mm}$. In Abbildung 14a ist, bedingt durch den Schnitt durch die Geometrie, nur die kleine Halbachse der Ellipse zu erkennen, während in Abbildung 14b und Abbildung 14c auch die große Halbachse der elliptischen Öffnung der Düse sichtbar ist.

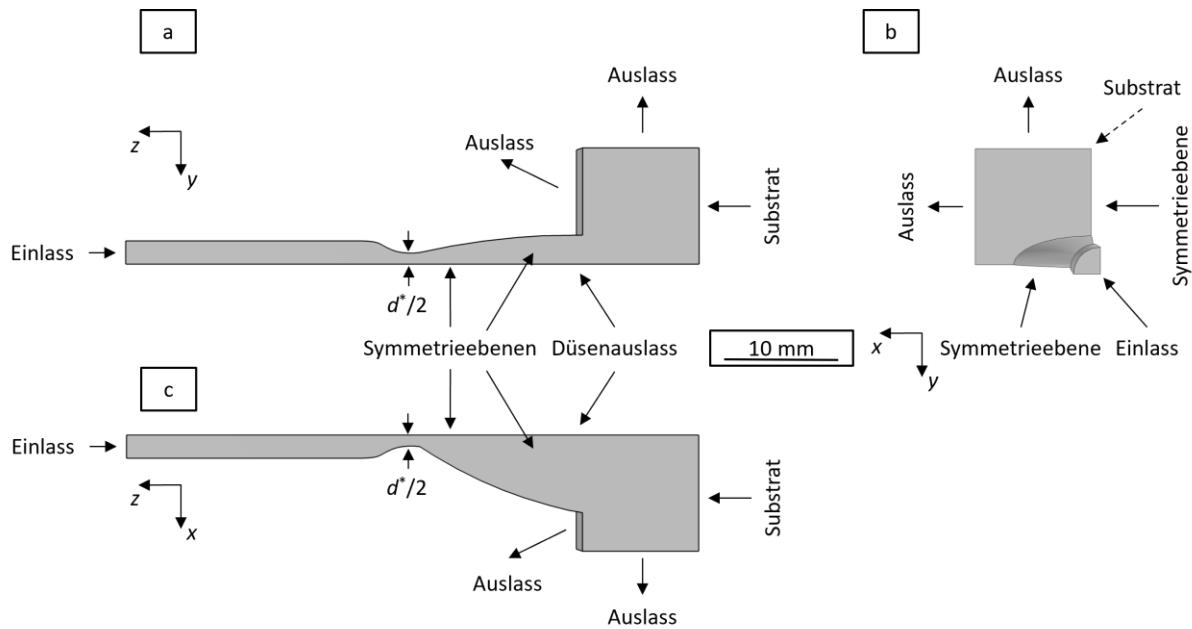


Abbildung 14: CAD-Modell eines Viertels der elliptischen Laval-Düse in der (a) yz-Ebene (Seitenansicht der kleinen Halbachse), (b) xy-Ebene (Frontalansicht) und (c) xz-Ebene (Seitenansicht der großen Halbachse).

Modellgleichungen, Turbulenzmodellierung und Randbedingungen

Am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien werden Abscheideversuche der PAD fast ausschließlich mit Sauerstoff durchgeführt. Als Fluid wurde deshalb ebenfalls Sauerstoff verwendet.

Die vereinfachende Annahme einer inkompressiblen Strömung ist nur bis zu einer Ma-Zahl $Ma < 0,3$ gestattet (COMSOL Multiphysics®, Version 5.6, CFD Module User's Guide, S.309 ff. [204]). Die Simulation von Laval-Düsen übersteigt diesen Bereich gezielt. Die Modellierung in COMSOL Multiphysics® wurde deshalb durch ein Interface für Strömungen mit großen Mach-Zahlen, dass die Kompressibilität berücksichtigt, durchgeführt [204].

Eine erste Abschätzung, ob es sich um eine turbulente Strömung handelt, erfolgte mit der Reynolds-Zahl aus Gleichung (5.14). Angenommen wurden zur Berechnung der Reynolds-Zahl der kritische Durchmesser als charakteristische Länge ($d^* = L = 0,91 \text{ mm}$), die Schallgeschwindigkeit von Sauerstoff am kritischen Durchmesser ($u = a = 326 \text{ m s}^{-1}$) und die kinematische Viskosität von Sauerstoff bei 20°C ($\nu = 15,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad (5.14)$$

Die Reynolds-Zahl beträgt $Re \approx 21000$ und liegt damit etwa eine Dekade über der kritischen Reynolds-Zahl von technischen Rohrströmungen $Re_{\text{krit}} \approx 2300$, ab der die Turbulenz zu

berücksichtigen ist. Der Ansatz erfolgte in COMSOL Multiphysics® durch die Verwendung der Reynolds-gemittelten Navier-Stokes-Gleichungen (vom Englischen *Reynolds-averaged Navier-Stokes equations*, RANS-Gleichungen). Als Turbulenzmodell wurde in COMSOL Multiphysics® das Spalart-Allmaras-Modell verwendet [204,205]. Der Wärmetransport in der turbulenten Strömung wurde durch das Kays-Crawford-Modell berücksichtigt. Das Sutherland-Modell beschreibt die Abhängigkeit der Dichte und der dynamischen Viskosität von der Temperatur. Variablen, nach denen das Gleichungssystem gelöst wurde, sind das Geschwindigkeitsfeld \vec{u} , der Druck p , die Temperatur T , der reziproke Wandabstand G und die ungedämpfte turbulente kinematische Viskosität ν^t , wobei die letzten beiden Variablen aus der Modellierung der Turbulenz mit dem Spalart-Allmaras-Modell stammen. Die Auflistung der Gleichungen und der verwendeten Parameter finden sich im Anhang in Kapitel 9.1 [204].

Als Randbedingungen der RANS-Gleichungen und der zugehörigen Modellgleichungen wurden am Einlass der Druck p_{ein} , die Temperatur T_{ein} , die Mach-Zahl Ma_{ein} (entspricht der Einlassgeschwindigkeit in entdimensionierter Form) und die ungedämpfte, turbulente kinematische Viskosität ν_{ein}^t vorgegeben. Am Auslass wurde der Druck p_{aus} vorgegeben. An den sonstigen Randflächen des CAD-Modells galt eine thermische Isolierung und die Haftbedingung für die Strömungsgeschwindigkeit. Die Randbedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Randbedingungen der Simulation der runden und der elliptischen Laval-Düse.

Variable	Wert
p_{ein}	0,2 bar
T_{ein}	293,15 K
Ma_{ein}	0,0285 ($\triangleq \dot{V} = 7 \text{ l min}^{-1}$ bei $d_{\text{Rohr}} = 4 \text{ mm}$)
ν_{ein}^t	$\nu_{\text{ein}}^t = 3\nu = 46,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$
p_{aus}	0,002 bar

Vernetzung der Simulationsmodelle

Die Vernetzung erfolgt mittels eines automatischen Vernetzers in COMSOL® Multiphysics. Das Netz bestand hauptsächlich aus Tetraedern mit einer zusätzlichen Auflösung der Randschichten.

Eine Darstellung der Netze findet sich im Anhang in Kapitel 9.1.2. in Abbildung 43 (runde Laval-Düse) und Abbildung 44 (elliptische Laval-Düse). Die simulierte runde Laval-Düse führte mit 340532 vernetzten Elementen zu einem Element-Volumenverhältnis von $4,5 \cdot 10^{-4}$. Die Vernetzung der elliptischen Laval-Düse war mit 251894 vernetzten Elementen und einem Element-Volumenverhältnis von $1,2 \cdot 10^{-3}$ etwas grober, aber für die Simulation immer noch ausreichend.

Simulationsergebnisse

Das simulierte Geschwindigkeitsfeld der runden Laval-Düse ist in Abbildung 15 und die zugehörige, berechnete Ma-Zahl in Abbildung 16 dargestellt. Das Geschwindigkeitsfeld der runden Laval-Düse zeigt ein Anwachsen der Geschwindigkeit vom kritischen Durchmesser zum Düsenausgang auf $|\vec{u}| = 598 \text{ m s}^{-1}$. Nach Verlassen des Düsenausgangs findet eine weitere Beschleunigung des unterexpandierten Strahls statt. So wird eine Maximalgeschwindigkeit von $|\vec{u}_{\max}| = 622 \text{ m s}^{-1}$ erreicht. Der Staupunkt vor dem Substrat ist ebenfalls durch das starke Abbremsen der Gasströmung klar zu erkennen.

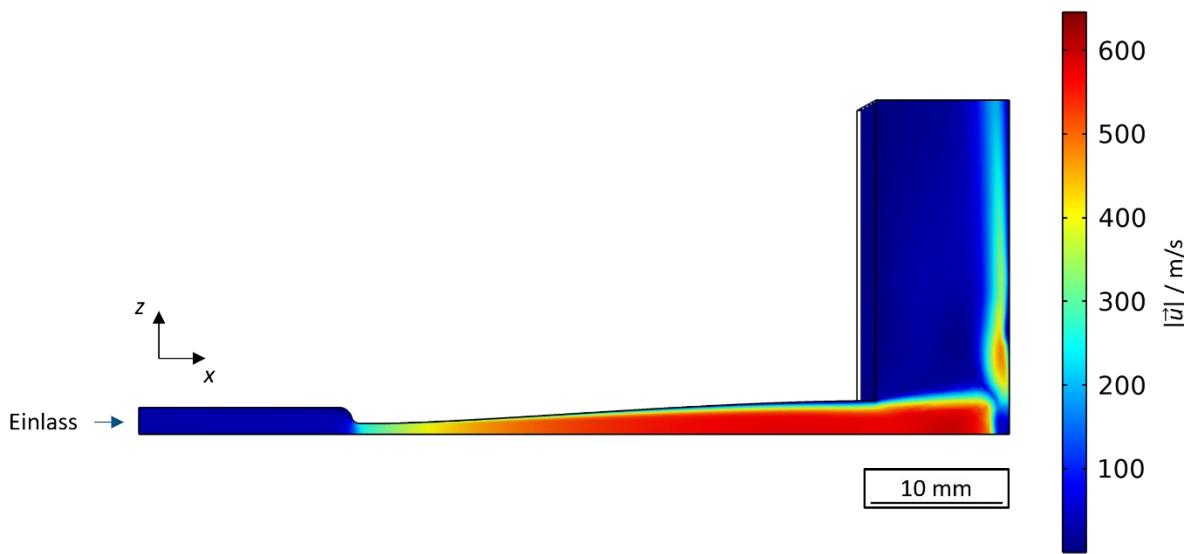


Abbildung 15: Geschwindigkeitsfeld der runden Laval-Düse.

Die Ma-Zahl der runden Laval-Düse in Abbildung 16 folgt in ihrem Verlauf im Wesentlichen dem Verlauf des Geschwindigkeitsfeldes in Abbildung 15. Klar erkennbar ist der Bereich des kritischen Durchmessers, ab dem $Ma = 1$ überschritten wird. Im nachfolgenden divergenten Bereich der Laval-Düse findet eine weitere Beschleunigung des Gases auf $Ma = 3,2$ statt. Die anschließende Nachexpansion nach dem Düsenausgang führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der Ma-Zahl auf $Ma = 3,7$.

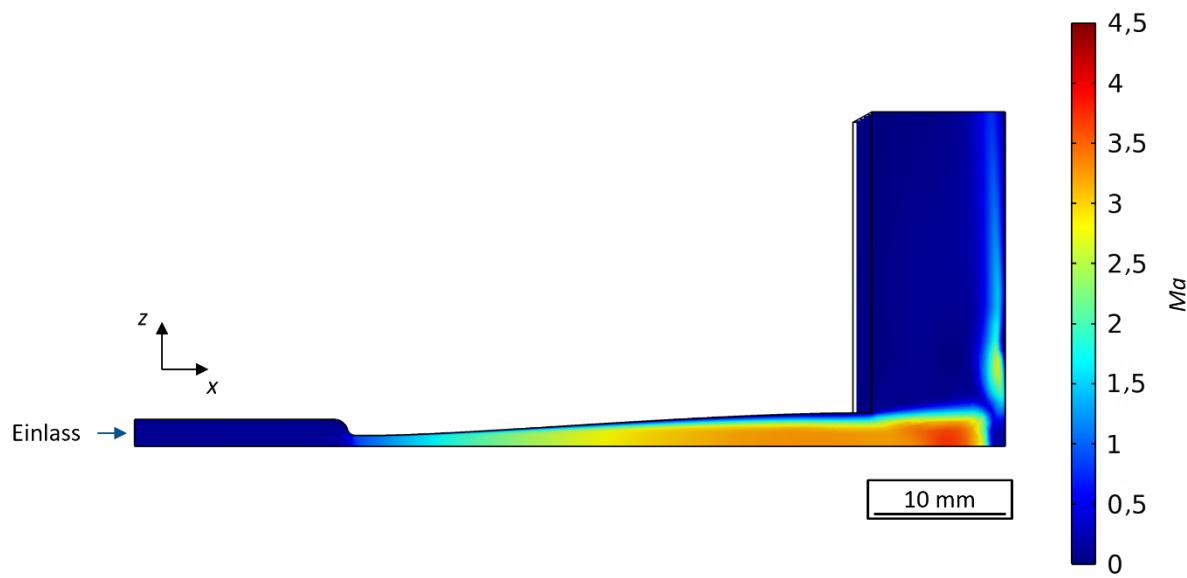


Abbildung 16: Ma-Zahl der runden Laval-Düse.

Im Gegensatz zur runden Laval-Düse stellt sich bei der elliptischen Laval-Düse ein komplexeres Geschwindigkeitsfeld ein (siehe Abbildung 17). Das Einschnüren des Geschwindigkeitsfeldes und die Ablösung innerhalb der Düse im Bereich des Auslasses weisen in der yz -Ebene (siehe Abbildung 17a) bei der elliptischen Laval-Düse auf eine überexpandierte Düse hin. Dem gegenüber steht in der xz -Ebene das weitere Auffächern des Geschwindigkeitsfeldes (siehe Abbildung 17b), das auf eine unterexpandierte Düse hinweist. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Betrachtungsebenen (yz -Ebene bzw. xz -Ebene) lässt sich deshalb nicht festlegen, ob die Düse über- oder unterexpandiert ist. Die größere Querschnittsfläche am Auslass der elliptischen Laval-Düse im Vergleich zur runden Laval-Düse führt zu einer höheren Austrittsgeschwindigkeit des Gases von $|\vec{u}_{\max}| = 669 \text{ m s}^{-1}$. Sowohl in der yz -Ebene als auch in der xz -Ebene ist im Geschwindigkeitsfeld in Abbildung 17 und bei der Ma-Zahl in Abbildung 18 der Staupunkt der Strömung am Substrat zu erkennen. Das Geschwindigkeitsfeld am Staupunkt fällt auf null und es bildet sich eine Strömung parallel zum Substrat aus.

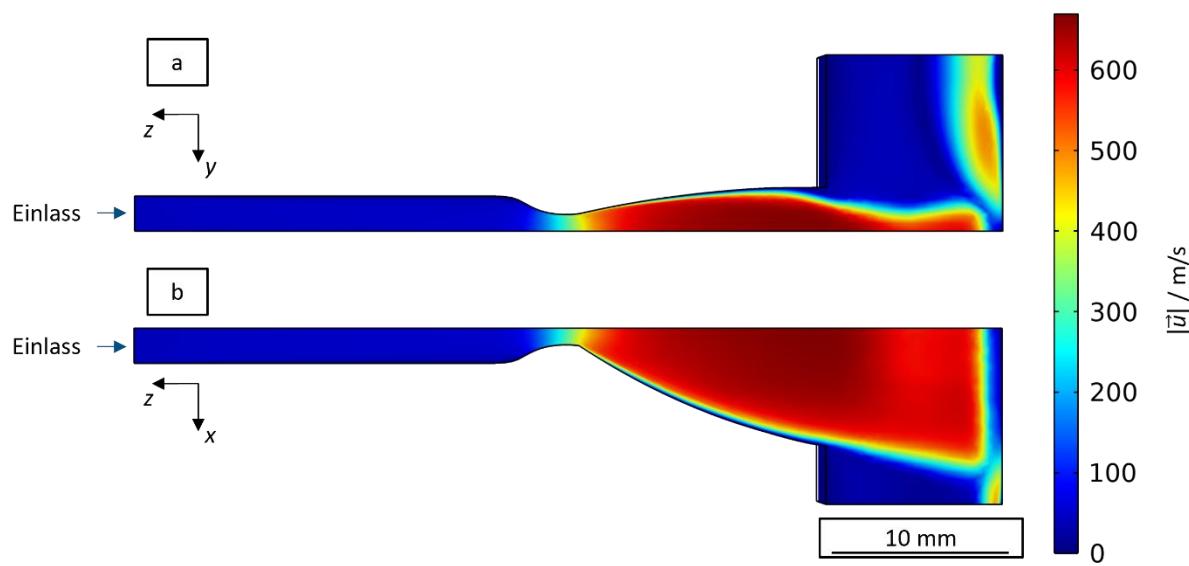


Abbildung 17: Geschwindigkeitsfeld der elliptischen Lavaldüse in der (a) yz -Ebene und (b) xz -Ebene.

Die Ma -Zahl der elliptischen Düse in Abbildung 18 korreliert ebenfalls mit dem Geschwindigkeitsfeld aus Abbildung 17. Die Zunahme der Ma -Zahl erfolgt vom kritischen Durchmesser mit $Ma = 1$ zu einem Höchstwert von $Ma = 4,4$.

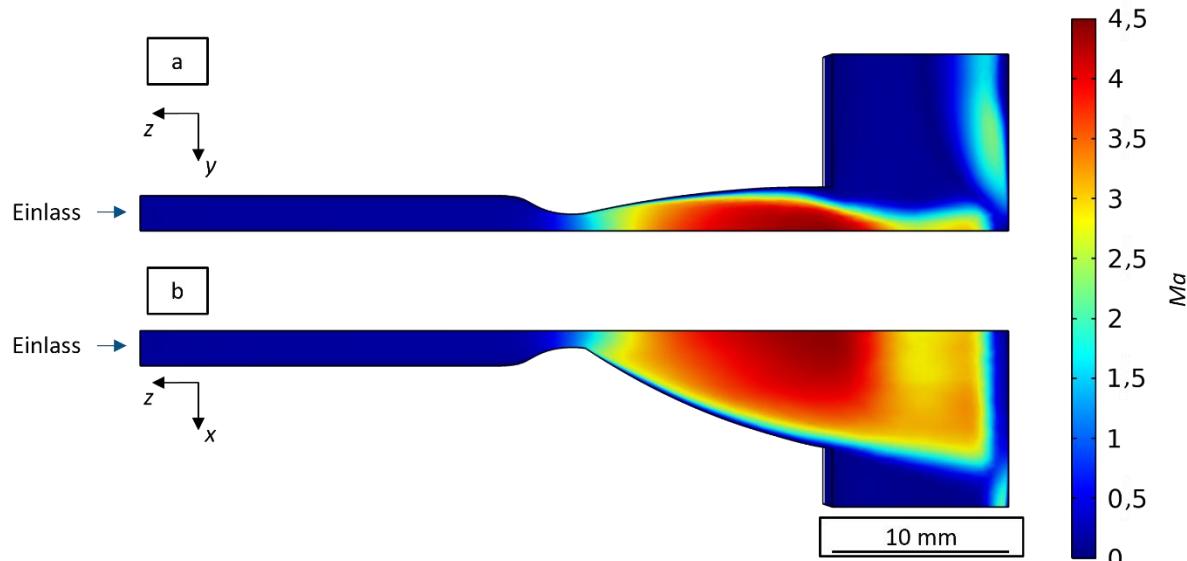


Abbildung 18: Ma -Zahl der elliptischen Laval-Düse in der (a) yz -Ebene und (b) xz -Ebene.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich zwei Laval-Düsen mit unterschiedlichen Auslassgeometrien entwickelt. Durch Simulation mit dem FE-Programm COMSOL

Multiphysics® wurde simuliert, dass die Gasgeschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit in der Düse deutlich übersteigt. Die runde Laval-Düse ist unterexpandiert, während die elliptische Düse ein komplexeres Geschwindigkeitsfeld zeigt, dass man je nach Betrachtungsebene als unterexpandiert oder überexpandiert bezeichnen kann.

Vergleicht man die simulierten Ma -Zahlen bzw. Gasgeschwindigkeiten mit der Literatur, erscheinen sie plausibel. Katanoda et al. [206] berechneten für eine konvergent-divergente Runddüse eine maximale Mach-Zahl von $Ma = 3,66$ (vgl. $Ma = 3,7$ in Abbildung 16). Auslassgeschwindigkeiten an einer konvergent-divergenten Düse wurden darüber hinaus von Lee et al. [207] mit $|\vec{u}| = 470 \text{ m s}^{-1}$ berechnet. Im Vergleich dazu konnten die Auslassgeschwindigkeiten in der eigenen Simulation abhängig von der Geometrie mit deutlich über 500 m s^{-1} (siehe Abbildung 15 bzw. Abbildung 17) signifikant gesteigert werden. Eine rein konvergente Düse wurde zudem von Bierschenk et al. [208] simuliert. Die Maximalgeschwindigkeit von über 600 m s^{-1} fand bei dieser Düse aufgrund der Nachexpansion zwischen Düse und Substrat statt (unterexpandierter Strahl), gibt aber dennoch einen guten Anhaltspunkt, dass die simulierten Geschwindigkeiten plausibel sind. Der Praxistest der selbst entwickelten Düsen wird im folgenden Kapitel dargestellt.

5.1.3 Die Laval-Düsen im Praxiseinsatz

Der Einfluss der neuen Laval-Düsen auf die Schichterzeugung wurde mittels konventioneller PAD untersucht und mit der bisher eingesetzten Schlitzdüse verglichen. Die Abscheideversuche fanden an der neu in Betrieb genommenen AD5-Anlage statt. Im Vergleich zu den Laboranlagen (AD1 – AD4) ist die AD5-Anlage für die Beschichtung größerer Flächen (bis ca. DIN A4 Größe) geeignet. Die runde Laval-Düse wurde für diesen Beschichtungsversuch modifiziert und um den Faktor 2,6 in allen Dimensionen vergrößert, da der Auslassdurchmesser für die Anlagengröße zu klein wäre und die Beschichtungsversuche zu lange dauern würden. Der kritische Durchmesser berechnet sich deshalb zu $d^* = 2,5 \text{ mm}$ und der Auslassdurchmesser zu $d_{\text{aus}} = 11,7 \text{ mm}$. Die Herstellung der runden Laval-Düse erfolgte additiv mittels Digital Light Processing (DLP) am Lehrstuhl Polymere Werkstoffe der Universität Bayreuth. Eine angepasste Erhöhung des Volumenstroms für die vergrößerte runde Laval-Düse ist in Tabelle 3 ersichtlich. Die elliptische Laval-Düse hat weiterhin dieselbe aus Kapitel 5.1.2 simulierte Geometrie. Die Herstellung der elliptischen Laval-Düse aus Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer (ABS) erfolgte mittels 3D-Filamentdruck (*Ultimaker 3 Extended*,

Ultimaker B.V., Geldermalsen, Niederlande) am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien. Eine Übersicht der Sprühparameter findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Abscheideparameter

	Elliptische Laval-Düse	Runde Laval-Düse	Schlitzdüse
A^* / mm^2	0,7	4,5	-
$A_{\text{aus}} / \text{mm}^2$	67,4	107,5	10 mm ² (10 mm x 1 mm)
Trägergas	Sauerstoff	Sauerstoff	Sauerstoff
Volumenstrom l/min	40	80	30
Ausgangspulver	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
Substratmaterial	Edelstahl	Edelstahl	Edelstahl

Das Überführen des TiO₂-Pulvers in ein Aerosol erfolgte mittels Bürstengenerator (RBG 1000, Palas GmbH, Karlsruhe, Deutschland). Das Pulveraerosol wurde nachfolgend durch eine der drei Düsen beschleunigt und auf das Edelstahlsubstrat abgeschieden¹. Die Bereiche der Abscheidung wurden entsprechend maskiert, so dass annähernd gleichgroße rechteckige Schichten hergestellt wurden. Die Schichten wurden nacheinander gesprührt. Während des Sprühvorgangs wurden bereits gesprühte Schichten ebenso abgedeckt wie noch zu besprühende Bereiche des Substrats. Dadurch wird die Abrasion der bereits gesprühten Schichten oder der noch zu beschichtenden Bereiche des Substrats durch freie Partikel in der Abscheidekammer bzw. durch Partikel, die sich tangential zum Substrat bewegen, verhindert. Die erzeugten Schichten sind in Abbildung 19 dargestellt.

¹ Herzlichen Dank an meinen Kollegen D. Paulus für Herstellung der TiO₂-Schichten mit den neu entwickelten Düsen an der neu in Betrieb genommenen AD5-Anlage.

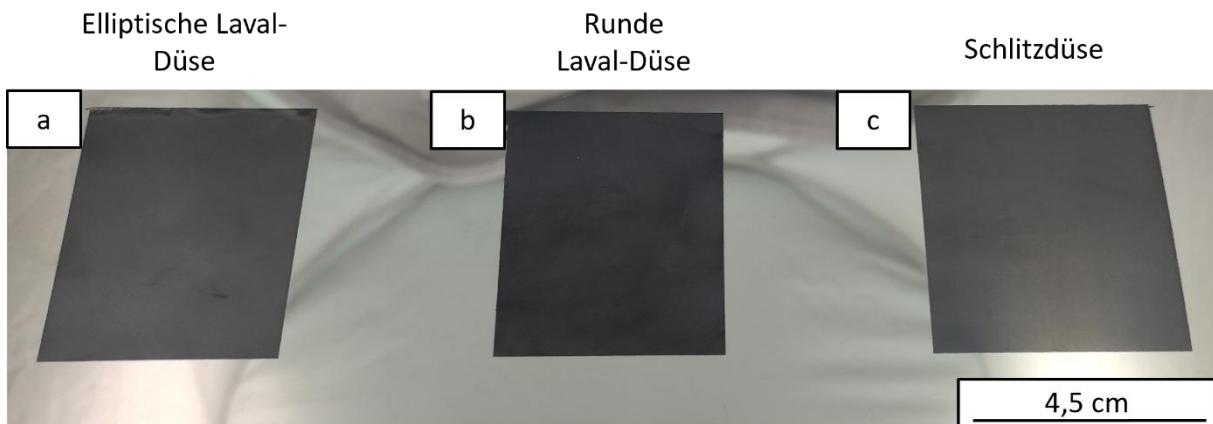


Abbildung 19: Abscheidung von TiO_2 auf Edelstahl mit der (a) elliptischen Laval-Düse, der (b) runden Laval-Düse und einer (c) Schlitzdüse.

Mit allen Düsen konnte erfolgreich eine Schicht abgeschieden werden. Eine quantitative Analyse erfolgt durch die Bestimmung der Schichtdicke h , des Mittenrauwerts R_a und der gemittelten Rautiefe R_z . Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden jeweils fünf Perthometermessungen pro Schicht an verschiedenen zufälligen Kanten durchgeführt. Der Mittelwert der jeweiligen Schichtdicken ist in Abbildung 20a dargestellt. Die Fehlerbalken in Abbildung 20a repräsentieren die Standardabweichungen der Mittelwerte der Schichtdicken h . An beliebigen Stellen innerhalb jeder Schicht wurden darüber hinaus jeweils fünf Messungen des Mittenrauwertes und der gemittelten Rautiefe durchgeführt. Die Mittelwerte und die zugehörigen Standardabweichungen der Mittelwerte sind in Abbildung 20b bzw. Abbildung 20c dargestellt.

Abbildung 20a verdeutlicht, dass der Bereich der jeweiligen Schichtdicken mit dem Einsatz verschiedener Düsen nur leicht variierte. Es konnten mit allen Düsen Schichtdicken im Bereich von $h = 2 \mu\text{m} - 4 \mu\text{m}$ erzeugt werden. Im Detail wurde mit der elliptischen Düse eine mittlere Schichtdicke von $h = 2,79 \mu\text{m}$, mit der runden Laval Düse $h = 3,58 \mu\text{m}$ und mit der Schlitzdüse $h = 2,39 \mu\text{m}$ erreicht. Die Verwendung der elliptischen Laval-Düse zeigte dabei eine größere Streuung innerhalb der Schichtdicken als die runde Laval-Düse und die Schlitzdüse. Die Schlitzdüse und die runde Laval-Düse erreichten ein gleichmäßigeres Schichtdickenprofil.

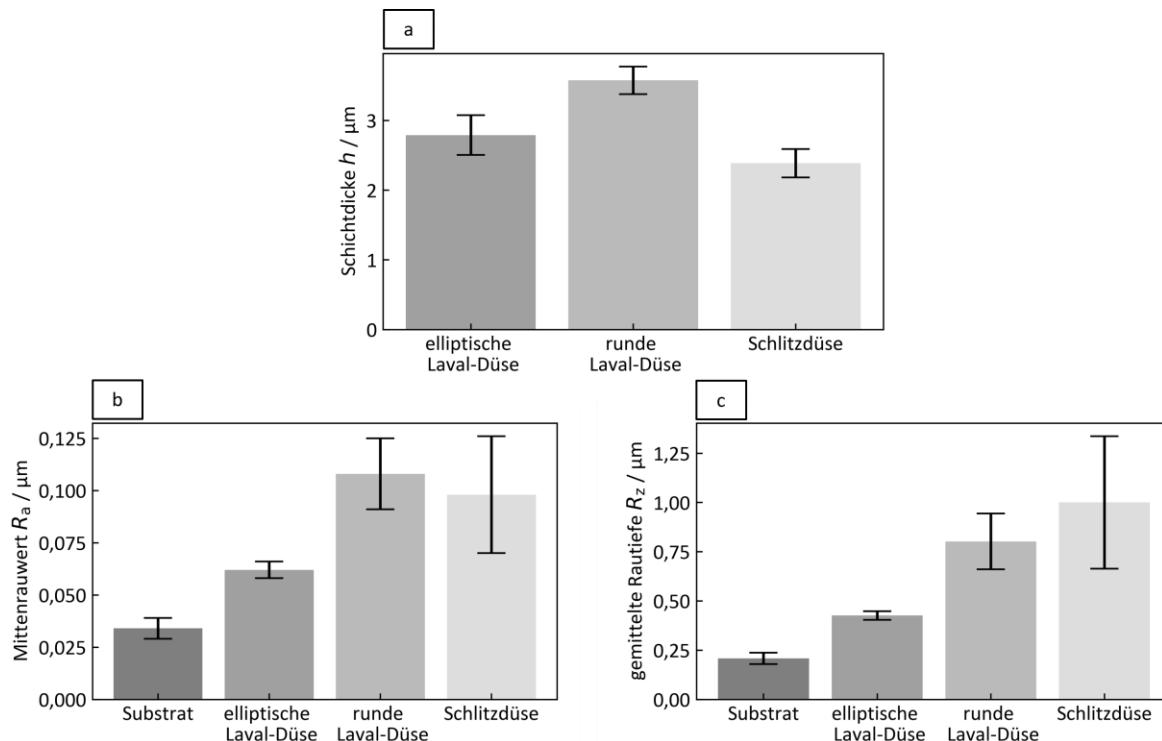


Abbildung 20: Schichtdicken (a), Mittenrauwerte R_a (b) und gemittelte Rautiefe R_z (c), der mittels elliptischer Laval-Düse, mittels runder Laval-Düse und mittels Schlitzdüse abgeschiedener TiO₂-Schichten. Zur Einordnung ist der Mittenrauwert R_a (b) und die gemittelte Rautiefe R_z (c) des Substrates ebenfalls angegeben.

Die Mittenrauwerte R_a sind in Abbildung 20b dargestellt. Als Referenz wird der Mittenrauwert des Substrates ($R_a = 0,03 \mu\text{m}$) zuerst abgebildet. Die PAD-Schicht mit der elliptischen Laval-Düse zeigte von allen Schichten den geringsten Mittenrauwert mit $R_a = 0,06 \mu\text{m}$. Deutlich größere Mittenrauwerte zeigten die mit der runden Laval-Düse ($R_a = 0,11 \mu\text{m}$) und mit der Schlitzdüse ($R_a = 0,10 \mu\text{m}$) gesprühten Schichten. Besonders die elliptische Laval-Düse zeigte eine sehr homogene Verteilung der Mittenrauwerte, die sich in der geringen Standardabweichung vom Mittelwert bemerkbar machte. Im Gegensatz dazu schwankte der Mittenrauwert der Schlitzdüse am stärksten von allen untersuchten Düsen.

Noch deutlicher wurde der Unterschied zwischen den Düsen bei der gemittelten Rautiefe, wobei das Substrat ebenfalls wieder als Referenz dargestellt ist ($R_z = 0,21 \mu\text{m}$, siehe Abbildung 20c). Die elliptische Laval-Düse mit $R_z = 0,43 \mu\text{m}$ wies im Vergleich zur runden Laval-Düse ($R_z = 0,80 \mu\text{m}$) einen um den Faktor Zwei niedrigere gemittelte Rautiefe R_z auf. Die gemittelte Rautiefe der Schlitzdüse war mit $R_z = 1,00 \mu\text{m}$ im Vergleich zu den Laval-Düsen nochmals erhöht. Die gemittelte Rautiefe der elliptischen Laval-Düse zeigte im Vergleich zur runden Laval-Düse und zur Schlitzdüse eine deutlich geringere Standardabweichung.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Wahl der Düse auf die erzeugten Schichtdicken einen untergeordneten Einfluss hat. Liegt der Fokus auf einer Schicht mit möglichst homogener Schichtdickenverteilung, sollte man bevorzugt eine Schlitzdüse verwenden. Liegt der Fokus hingegen auf einer besonders glatten PAD-Schicht, empfiehlt sich der Rückgriff auf die elliptische Laval-Düse. Warum die höhere Gasgeschwindigkeit der elliptischen Düse zu einer glatteren Oberfläche führt, wurde nicht untersucht. Eine mögliche Ursache könnte der Strömungsverlauf der Gas-Partikel-Strömung tangential zum Substrat sein.

Die simulierten Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2 zeigen, dass die bei der elliptischen Düse vorliegende höhere Gasgeschwindigkeit vor dem Staupunkt und die daraus resultierende höhere, durch den Staupunkt abgelenkte, Gasgeschwindigkeit tangential zum Substrat möglicherweise im Vergleich zur runden Laval-Düse zu einem Transport von Partikeln und Fragmenten tangential zum Substrat führt, die nicht an der Abscheidung teilgenommen haben. Diese Partikel und Fragmente könnten abrasiv auf die Schicht wirken und sie glattpolieren. Das Resultat dieser Vermutung wäre entsprechend den Messungen (siehe Abbildung 20b und Abbildung 20c) eine glattere Schicht mit niedrigeren Mittenrauwerten R_a und gemittelten Rautiefen R_z .

5.2 Die diskontinuierliche PAD (DPAD)

Skalierungsprobleme und damit einhergehende apparative Weiterentwicklungen waren seit jeher Bestandteil ingenieurwissenschaftlichen Arbeitens, die u.a. auch die Weiterentwicklung der konventionellen PAD zur diskontinuierlichen PAD (DPAD) umfasst. Ziel der apparativen Anpassung ist die Herstellung von PAD-Schichten mit deutlich verminderter Pulvereinsatz. Während bei der konventionellen PAD mehrere 10 g Pulver zur Herstellung von Schichten benötigt werden, genügt der DPAD eine Pulvermenge von deutlich unter 100 mg. Ein Grund für den Wunsch nach reduziertem Pulvereinsatz ist die aufwändige Synthese neuer Ausgangsmaterialien im Labormaßstab mit häufig nur geringen Pulvermengen, deren Eignung zur Schichtherstellung und deren Charakterisierung als PAD-Schichten künftig ermöglicht werden soll. Zusätzlich führt bisher die geringe Abscheideeffizienz in Kombination mit sehr teuren Pulvern und die benötigte Anzahl an (Vor-) Versuchen zur Parameterfindung beim Einsatz der konventionellen PAD zur Schichtherstellung zu hohen Kosten, die durch die Verwendung geringerer Pulvermengen reduziert werden könnte. Weiterhin können mittels DPAD die prinzipielle Eignung des Pulvers zur Schichtherstellung und die charakteristischen Merkmale der PAD-Schichten mit deutlich geringerem Pulvereinsatz untersucht werden.

Durch den Einsatz geringer Pulvermengen können Pulvereignung, Schichtqualität und Schichteigenschaften im Vergleich zur konventionellen PAD kostengünstiger an DPAD-Schichten evaluiert werden und nachfolgend zielgerichtet mit größeren Pulvermengen in der konventionellen PAD umgesetzt werden. Ergebnisse zur DPAD wurden bereits in einer begutachteten Zeitschrift publiziert [49].

5.2.1 Die Prozessführung in der DPAD

Größte Herausforderung zur Abscheidung kleinster Pulvermengen ist die Erzeugung eines geeigneten Pulveraerosols. Die in der konventionellen PAD eingesetzten aerosolerzeugenden Verfahren wie Rüttelflaschen, Bürstengeneratoren oder Bandgeneratoren zur Dispergierung der Pulver scheiden aufgrund der angestrebten kleinen Pulvermengen in der DPAD aus, da das Aerosol zur Erzeugung einer Schicht zu dünn wäre. Bei geringem Pulvereinsatz muss außerdem die Sprühzeit verkürzt werden, um eine, mit der konventionellen PAD vergleichbare, Partikelkonzentration zu erhalten. Die erforderliche Verkürzung der Sprühzeiten kann eine entsprechende Traversierung mit dem Verfahrtisch zur flächigen Schichterzeugung mit einer Schlitzdüse verhindern. Die Anpassung der Sprühzeiten erfolgte im Rahmen einer diskontinuierlichen Prozessführung, deren Merkmal eine Schuss- bzw. „Shot“-artige Beschichtung ist. In der diskontinuierlichen Prozessführung wurde eine Gasdruckkammer mit einem Gesamtvolumen von 16.000 mm^3 mit einem Trägergas gefüllt (siehe Abbildung 21), dessen Druck durch ein Manometer in der Gasdruckkammer überwacht wurde. Der Gasdruck wurde je nach Anwendungsfall zwischen $p = 1,5 \text{ bar} - 4 \text{ bar}$ mittels Druckeinstellventil justiert. Zwischen Abscheidekammer und Gasdruckkammer befand sich die Aerosolkammer mit der reduzierten Menge an Keramikpulver (üblicherweise zwischen 10 mg und 100 mg). Das Druckniveau in der Abscheidekammer und in der Aerosolkammer war durch die Verbindung mit der Vakuumpumpe identisch und betrug $p_{\text{Abscheidekammer}} = 0,5 \text{ mbar} - 1,5 \text{ mbar}$. Der Druckgradient zwischen Abscheidekammer und Gasdruckkammer, der für die Beschleunigung des Aerosols verantwortlich war, fiel über das Magnetventil ab. Die kurze Schaltzeit des Magnetventils von $t < 5 \text{ ms}$ führte zu einer schussartigen Entladung des Gasvolumens aus der Gasdruckkammer in die Aerosolkammer. Beim Durchströmen des Trägergases durch die Aerosolkammer wurde das Keramikpulver in ein Aerosol überführt und in der Abscheidekammer auf das Substrat gelenkt.

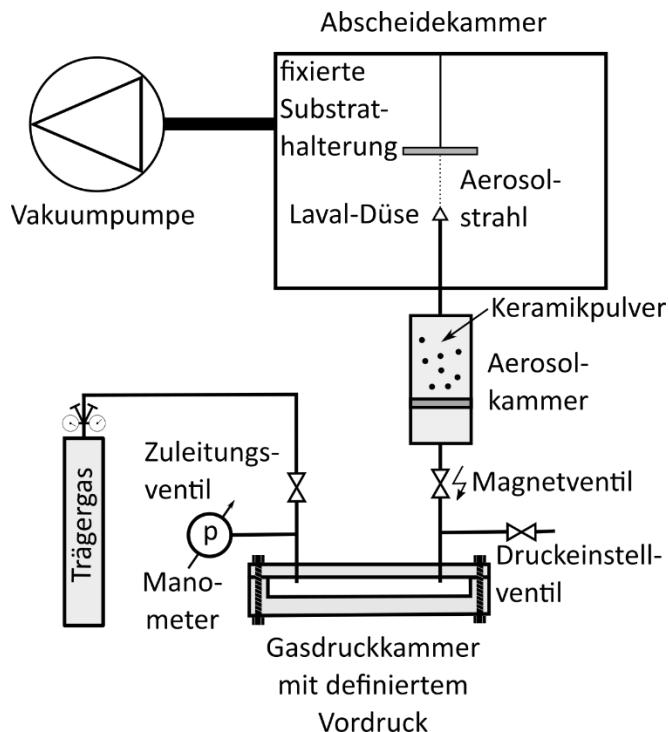


Abbildung 21: Diskontinuierliche PAD-Anlage zur Abscheidung kleinster Pulvermengen.

Bisher wurden am Lehrstuhl für Funktionsmaterialien ausschließlich Schlitzdüsen verwendet, deren Verwendung in der DPAD nur eine schmale Linie und deshalb eine Schicht erzeugen würde, die eine Charakterisierung kaum zulässt. Um eine Charakterisierung mit einer Schlitzdüse zu ermöglichen, müsste unter Berücksichtigung der kurzen Schaltzeit des Magnetventils und der damit einhergehenden sehr schnellen Deposition der Keramikpartikel (in der Größenordnung von einer Millisekunde) eine Verfahrgeschwindigkeit von 10 m s^{-1} mit dem Substrathalter vollzogen werden, um eine flächige Beschichtung von ca. 10 mm Breite zu erreichen. Neben den technischen Schwierigkeiten dieser schnellen Substratbewegung in einer Abscheidekammer, deren maximale Traversierung bauartbedingt bei nur 15 cm liegt, kann durch die diskontinuierliche Prozessführung auch kein Aerosol mit konstanter Partikelbeladung über die Prozessdauer erzeugt werden. Deshalb wurde bei den Abscheideversuchen mittels DPAD keine Schlitzdüse, sondern eine selbst entwickelte runde Laval-Düse (siehe Kapitel 5.1.2.) verwendet.

5.2.2 Schichtherstellung mittels DPAD

Schichten der konventionellen PAD zeichnen sich durch eine gute Haftfestigkeit auf dem Substrat, eine nanokristalline Struktur und eine remanente Änderung der elektrischen Leiteigenschaften nach thermischer Nachbehandlung im Vergleich zum abgeschiedenen („as-deposited“) Zustand aus. Schichten, die mit der DPAD hergestellt werden, müssen diese

Eigenschaften ebenfalls erfüllen. Der Nachweis erfolgte in dieser Arbeit unter Verwendung des Pulvers STF35 (für die Synthese, siehe Kapitel 4.2.1). Die leere Aerosolkammer wurde vor und nach der Befüllung mit STF35 gewogen, in Abhängigkeit von der angestrebten Charakterisierungsmethode wurde das Pulver auf verschiedene Substratmaterialien gesprührt und nach Abscheidung wurde die Aerosolkammer erneut gewogen (siehe Tabelle 4). Die Differenz aus der befüllten und der leeren Aerosolkammer vor Abscheidung ergab die eingefüllte Pulvermasse. Durch ein erneutes Wiegen nach der Abscheidung konnte die ausgetragene Pulvermasse ermittelt werden. Nur die ausgetragene Pulvermasse trug auch zur Schichtbildung bei. Die Differenz zwischen eingefüllter und ausgetragener Pulvermasse fand sich in der Aerosolkammer und in der Abscheidekammer in Form von Pulveranhäufungen an den Wänden wieder oder wurde mit dem Gasstrom aus der Abscheidekammer in Richtung Vakuumpumpe ausgetragen.

Tabelle 4: Auflistung der verschiedenen Substratmaterialien und deren Einsatzzweck. Die eingefüllte Pulvermenge, ist die Masse an Pulver die vor der Abscheidung in die Aerosolkammer gegeben wird. Die ausgetragene Pulvermenge ist die Masse an Pulver die die Aerosolkammer verlassen hat und die somit die Schicht gebildet hat. Die Differenz zwischen den Pulvermengen ist als Anhaftung an den Wänden der Aerosolkammer zu finden.

Substratmaterial	Charakterisierungsmethode	Pulvermenge / mg	
		Eingefüllt	Ausgetragen
-	-		
Edelstahl	LSM	12	7
Edelstahl	Daimler-Benz Rockwell-C	21	11
	Haftfestigkeitsprüfung		
Siliziumwafer	XRD	54	36
Aluminiumoxid-substrat	REM-Bruchbild	60	30
Interdigital-elektrode	Elektrische Leitfähigkeitsmessung	29	11

Neben der Pulvermenge besitzt die DPAD zwei weitere Variablen, die eingestellt werden können, nämlich der Druck in der Abscheidekammer und der Druck in der Gasdruckkammer. Der Druck in der Abscheidekammer wurde mit $p_{\text{Abscheidekammer}} = 0,5 - 1,5 \text{ mbar}$ im Übergangsbereich von Grobvakuum zu Feinvakuum konstant gehalten. Durch das Druckeinstellventil wurde für die folgenden Versuche der Druck in der Gasdruckkammer für die mit $p = 1,5 \text{ bar}$ konstant gehalten.

5.2.3 Charakterisierung der DPAD-Schichten

Die durch DPAD erzeugten Schichten wurden hinsichtlich ihrer Schichtdicke, Anhaftung, Nanokristallinität und elektrischer Leitfähigkeit charakterisiert. Durch Vergleich der hergestellten STF35-DPAD-Schichten mit aus der Literatur bekannten Eigenschaften konventioneller PAD-Schichten konnten vergleichbare Schichteigenschaften herausgearbeitet werden.

Im ersten Schritt erfolgte die Abscheidung auf Edelstahl, um durch Untersuchungen mittels LSM eine Einordnung der typischen Schichtdicke vorzunehmen. Abbildung 22a zeigt eine solche STF35-DPAD-Schicht mit einem Durchmesser von ca. 10 mm und einem leichten Farbverlauf von gräulich/schwarz in der Mitte zu weiß zum Rand. Der Farbverlauf der Schicht ist Resultat einer glockenförmigen Schichtdickenverteilung die mittels LSM (siehe Abbildung 22b) gemessen wurde. Es wurde eine STF35-DPAD-Schicht mit einer Schichtdicke von 0,8 – 1,0 µm hergestellt, wobei von einem Gesamteinsatz von 12 mg Pulver nur 7 mg zur Schichtbildung beigetragen haben.

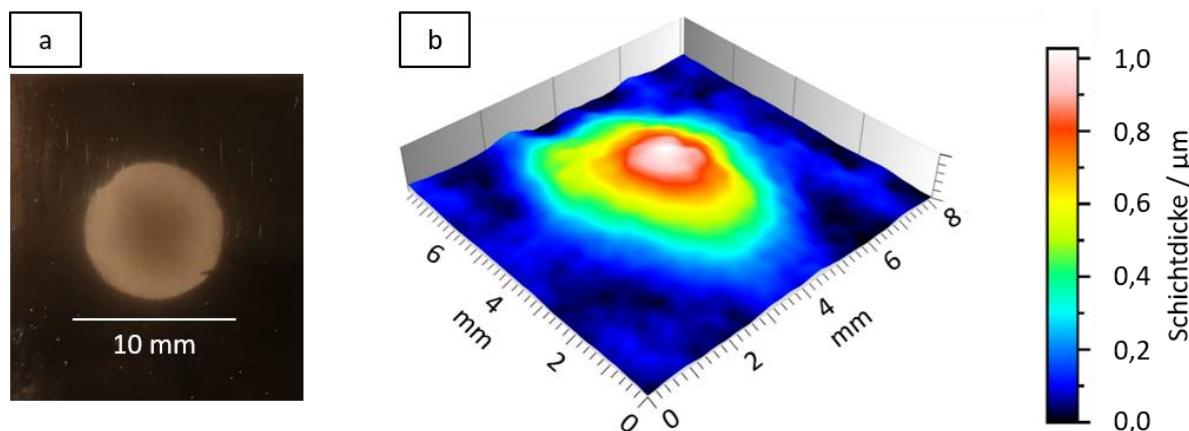


Abbildung 22: Eine mittels DPAD auf Edelstahl abgeschiedene STF35-Schicht (a) im Lichtmikroskop. Das zugehörige dreidimensionale, farblich gekennzeichnete Schichtprofil (b) wurde mittels LSM gemessen.

Die glockenförmige Verteilung der Schichtdicke wird durch die Darstellung der LSM-Messung als Linienprofil (siehe Abbildung 23) nochmals klarer dargestellt.

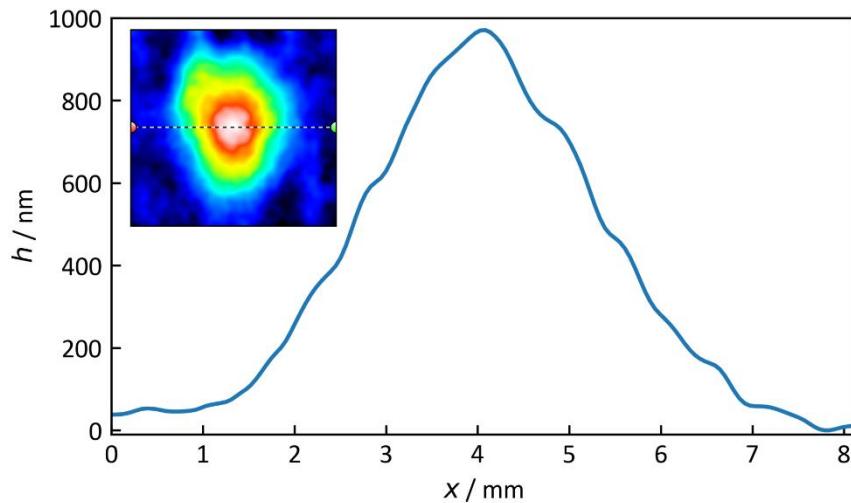


Abbildung 23: Zweidimensionales Schichtprofil einer STF35-DPAD-Schicht, extrahiert aus dem dreidimensionalen Schichtprofil aus Abbildung 22. Das Schichtprofil ist von glockenförmiger Kontur. Die Extraktionslinie ist als gestrichelte Linie eingezeichnet und verläuft von links ($x = 0 \text{ mm}$, roter Punkt) nach rechts ($x = 8 \text{ mm}$, grüner Punkt).

In einem weiteren Schritt wurde für eine REM-Untersuchung STF35-Pulver mittels DPAD auf einem Aluminiumoxid-Substrat zur Präparation eines Bruchbildes abgeschieden. Nach der Schichtabscheidung wurde das Aluminiumoxid-Substrat mittels Laser auf der Rückseite angeritzt und gebrochen. Vorteil dieser Präparationsmethode ist im Vergleich zum Schliff der Erhalt der nanokristallinen Struktur in der Bruchfläche, die in Abbildung 24 abgebildet ist. Eine homogene, nanokristalline und dichte Schicht auf dem Aluminiumoxid-Substrat, die auch typisch für PAD-Schichten ist, ist im Bruchbild erkennbar.

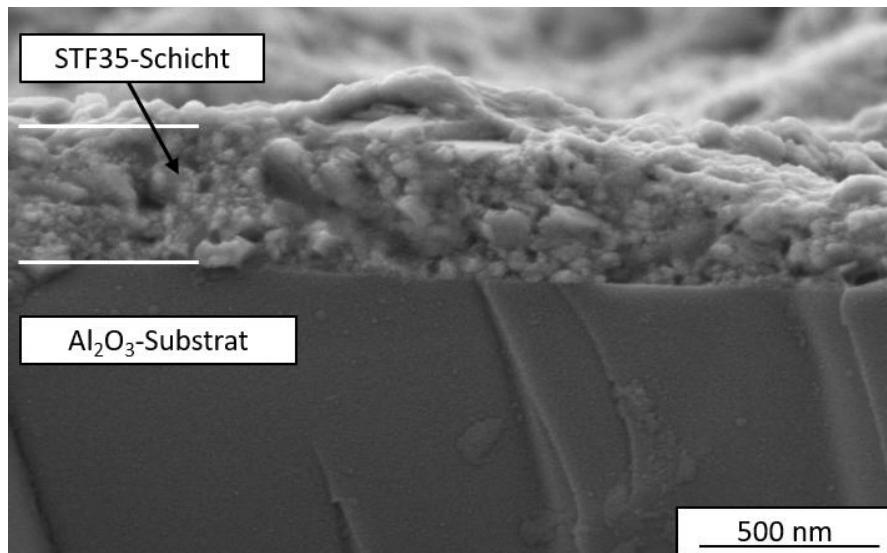


Abbildung 24: REM-Aufnahme einer STF35-Schicht auf einem Aluminiumoxid-Substrat. Eine nanokristalline, dichte und gut haftende STF35-DPAD-Schicht ist klar erkennbar.

Weitergehend bietet die Röntgendiffraktometrie (XRD) die Möglichkeit, die Kristallitgröße aus dem Röntgendiffraktogramm (siehe Abbildung 25) mittels Rietveld-Analyse zu bestimmen. Die Messungen mittels XRD wurden im 2 θ -Bereich von 25 ° bis 55 ° durchgeführt. Hierzu wurde STF35-Pulver auf einem Silizium-Wafer mit Orientierung (9 1 1) abgeschieden, der im ausgewählten 2 θ -Bereich von 25 ° bis 55 ° des XRDs keine Reflexe aufweist. Der eingeschränkte 2 θ -Bereich wurde wegen der geringen STF35-Schichtdicke von 500 nm – 1000 nm festgelegt, da in diesem Bereich die Reflexe der (0 1 1)-Orientierung, der (1 1 1)-Orientierung und der (0 0 2)-Orientierung von STF35 liegen. Andere Reflexe, wie z.B. der (0 1 2)-Reflex, können im Pulver noch detektiert werden, gehen bei der Schicht allerdings im Hintergrundrauschen unter. Als Referenzkarte (PDF 04-008-3171, International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File) stand nur eine Komposition anderer Zusammensetzung zur Verfügung (STF50, SrTi_{0,5}Fe_{0,5}O₃, 50 % Eisenanteil). Dennoch stimmen die Reflexpositionen sowohl beim STF35-Pulver als auch bei der STF35-Schicht mit der Referenzkarte überein. Auffällig ist in Abbildung 25 eine deutliche Reflexverbreiterung der STF35-DPAD-Schicht im Vergleich zum STF35-Pulver. Dieses Phänomen weist auf eine starke Verzerrung der Elementarzelle hin und äußert sich in der Mikrodehnung (eng. „micro strain“). Die erhöhte Mikrodehnung ist typisch für PAD-Schichten und wurde bei zahlreichen verschiedenen Materialien bereits nachgewiesen. Die Rietveld-Analyse der Schicht ergab eine Kristallitgröße von 56 nm und eine Mikrodehnung von 0,63 %, die typisch für PAD-Schichten im abgeschiedenen Zustand sind. [33,43,209]

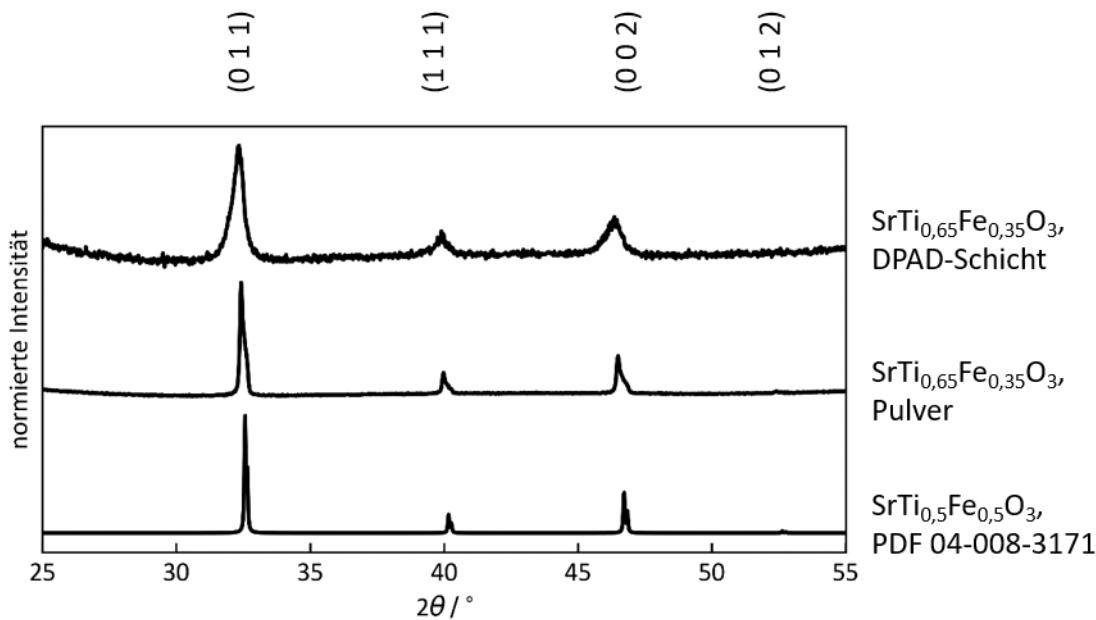


Abbildung 25: Röntgendiffraktogramm von STF35-Pulver und einer STF35-DPAD-Schicht. Die DPAD-Schicht wurde auf einem Si-Wafer mit der Orientierung (9 1 1) abgeschieden, so dass im betrachteten 2 θ-Bereich keine Reflexe des Substrats auftreten. Als Referenzkarte dient die ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File) 04-008-3171 von STF50.

Im nächsten Schritt wurde die sehr gute Anhaftung der Schicht an der Substratoberfläche als wesentliches Qualitätsmerkmal von PAD-Schichten durch den Daimler-Benz Rockwell-C Haftfestigkeitstest nachgewiesen [210]. Dazu wurde ein Diamantkegel mit einem Öffnungswinkel von 120 ° mit einer Kraft von 1471 N (entspricht einem Gewicht von 150 kg) in die STF35-DPAD-Schicht gepresst. Anschließend erfolgte eine optische Untersuchung des Eindringgrandes auf Rissbildung und Delamination der Schicht. Abbildung 26b zeigt die qualitative Einordnung erzielter Ergebnisse des Haftfestigkeitstests in die aus der DIN EN ISO 26443:2024-02 entnommenen Klassen 0 (sehr gute Anhaftung, keine Risse sind erkennbar) bis Klasse 3 (komplette Delamination der Schicht um den Eindringkegel). Die getestete Schicht besaß eine Schichtdicke von ca. 1 µm und unterschreitet somit die maximal zulässige Schichtdicke nach DIN EN ISO 26443:2024-02 von 20 µm [211].

Abbildung 26a zeigt den Eindringkegel aus dem Daimler-Benz Rockwell-C Haftfestigkeitstest in der STF35-DPAD-Schicht im Auflicht-Lichtmikroskop. Der Rand des Eindringkegels ist klar abgegrenzt und optisch sind in der STF35-DPAD-Schicht keine Risse zu erkennen. Die festgestellte Haftqualität entspricht deshalb Klasse 0, einer sehr guten Anhaftung (siehe Abbildung 26b).

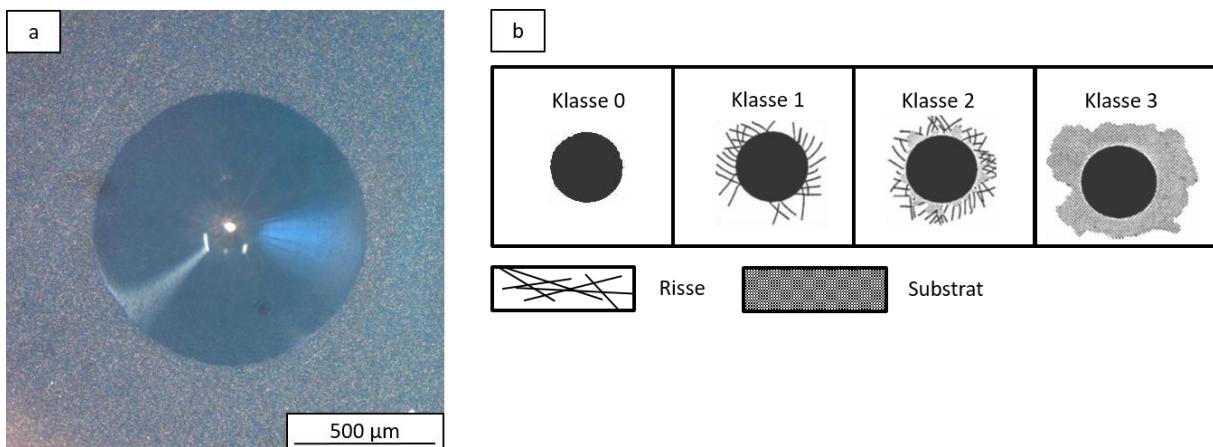


Abbildung 26: Daimler-Benz Rockwell-C Haftfestigkeitstest: (a) Eindruckkegel einer STF35-DPAD-Schicht auf einem Edelstahlsubstrat; (b) Referenzkarte für verschiedene Haftfestigkeiten nach [211].

Als letzter Nachweis typischer PAD-Schichteigenschaften wurde die remanente Änderung der Leitfähigkeit einer STF35-DPAD-Schicht unter Wärmebehandlung untersucht. Hierzu wurde STF35 auf eine Interdigitalelektrode gesprührt (Fingerdicke $d = 10 \mu\text{m}$, Fingerabstand $w = 10 \mu\text{m}$, Fingerlänge $l = 1 \text{ mm}$, Fingerpaare $n = 20$, Schichtdicke $h = 800 \text{ nm}$), der Widerstand vermessen und nach Gleichung (4.2) in die Leitfähigkeit umgerechnet und in einer arrheniusartigen Darstellung über dem Kehrwert der Nachbehandlungstemperatur aufgetragen (siehe Abbildung 27). Da der Widerstand von STF35 vom Sauerstoffpartialdruck abhängig ist, wurde die Wärmebehandlung in einem Rohrofen mit einem konstanten Durchfluss von 1 l min^{-1} synthetischer Luft ($20\% \text{ O}_2$, $80\% \text{ N}_2$, trocken) durchgeführt. Beginnend mit einer Starttemperatur von 100°C wurde die Probe in 100°C -Schritten mit einer anschließenden jeweiligen Haltezeit von einer Stunde pro 100°C -Schritt auf maximal 700°C aufgeheizt. Nach Erreichen der 700°C wurde die Probe erneut in 100°C -Schritten mit erneuter jeweiliger Haltezeit von einer Stunde pro 100°C -Schritt wieder abgekühlt (1. Zyklus) und die gesamte Wärmebehandlung (2. Zyklus) im gleichen Modus erneut durchlaufen. Der 1. Zyklus ist in Abbildung 27 mit ausgefüllten Punkten (gepunktete Verbindungslien als „guide for the eye“), der 2. Zyklus mit unausgefüllten Rauten (gestrichelte Verbindungslien als „guide for the eye“) dargestellt. Im 1. Zyklus betrug die Leitfähigkeit bei 100°C noch $\sigma = 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$, die mit zunehmender Erwärmung auf bis zu $\sigma = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 700°C anstieg (1. Aufheizen im 1. Zyklus). Das 1. Abkühlen auf 100°C (im 1. Zyklus) verringerte die Leitfähigkeit auf $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, die bei 100°C einer Steigerung der Leitfähigkeit von zwei Dekaden entsprach. Der 2. Zyklus (Wärmebehandlung analog zum 1. Zyklus, dargestellt in Abbildung 27 als unausgefüllte Rauten) zeigte keine weitere Änderung der Leitfähigkeit. Es ist sogar

festzustellen, dass Aufheizen und Abkühlen im 2. Zyklus genau auf der Kurve des Abkühlens im 1. Zyklus verliefen.

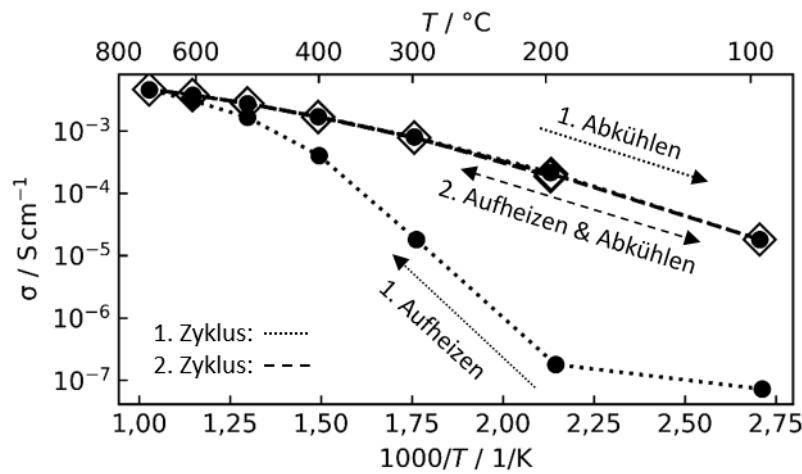


Abbildung 27: Leitfähigkeit einer STF35-DPAD-Schicht auf einer Platin-Interdigitalelektrode unter einer Temperaturvariation von 100 °C bis 700 °C in 100 °C-Schritten. Es erfolgt eine remanente Änderung der Leitfähigkeit von $\sigma = 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ bei 100 °C im abgeschiedenen Zustand zu $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei 100 °C nach Durchlaufen einer Temperaturbehandlung bis 700 °C.

Diese remanente Änderung der Leitfähigkeit ist typisch für PAD-Schichten und konnte auch in der Schicht, die mittels DPAD hergestellt wurde, nachgewiesen werden. Laut Literatur handelt es sich dabei um Gitterverzerrungen, die die Elektronenbeweglichkeit behindern [24,43,58]. Die milde Temperaturbehandlung relaxierte die Gitterverzerrungen und führte zu einer dauerhaften Steigerung der Leitfähigkeit. Die Relaxation nach dem 1. Aufheizen war permanent, weshalb der Prozess nur beim ersten Durchlauf einer Wärmebehandlung zu beobachten war [24,43,58].

In diesem Kapitel wurde nachgewiesen, dass mit der DPAD die Herstellung keramischer Schichten mit Pulvermengen $< 100 \text{ mg}$ möglich ist. Die hergestellten Schichten sind nanokristallin, gut haftend und zeigen die für die PAD-Schichten typische remanente Änderung der Leitfähigkeit nach einer ersten Wärmebehandlung. Die DPAD hat hinsichtlich ihrer Prozesssteuerung einige Vorteile gegenüber der konventionellen PAD. Das Einstellen auf einen definierten Gasdruck in der DPAD ermöglichte die Bestimmung eines angepassten Parametersatzes zur Abscheidung in Abhängigkeit vom Substratmaterial. Sensible Substrate, wie die mit Platin gesputterten IDE, konnten nur beschichtet werden, weil der Gasdruck auf $p = 1,5 \text{ bar}$ in der Gasvordruckkammer reduziert wurde. Beschichtungsversuche mit der konventionellen PAD bzw. der DPAD bei $p > 1,5 \text{ bar}$ haben zu einer vollständigen Abrasion der Platin-Strukturen geführt, weshalb ein erhöhter Gasdruck und damit auch Keramikpartikel mit

höherer kinetischer Energie maßgeblich zur Beschädigung des Substrates beigetragen haben könnten. Zusätzlich ließ sich in der DPAD die ausgetragene Pulvermasse sehr einfach bestimmen. Da in der DPAD stets ein einzelner definierten Schuss beim Öffnen des Magnetventils ausgelöst wurde, konnte die ausgetragene Pulvermasse einfach durch Wiegen vor und nach dem Abscheidungsversuch bestimmt werden. Die ausgetragene Pulvermasse wurde zur Bestimmung der Abscheideeffizienz benötigt und wird im nächsten Kapitel dargestellt.

5.2.4 Abscheideeffizienz der DPAD

Die DPAD bietet zahlreiche Vorteile zur Ermittlung der Abscheideeffizienz der PAD. Als Abscheideeffizienz wird das Verhältnis der Masse der DPAD-Schicht zur Masse des ausgetragenen Pulvers definiert. Die Masse des Pulvers wurde durch Wiegen der Aerosolkammer vor und nach der Abscheidung ermittelt. Voraussetzung für die Ermittlung des Schichtvolumen war die Aufzeichnung eines zweidimensionalen Profils der Schicht durch ein Tastschnittgerät. Das zweidimensionale Profil der Schicht wurde anschließend durch eine gaußsche Glockenkurve angefittet. Das Schichtvolumen konnte nachfolgend als Rotationsintegral der angefitteten gaußschen Glockenkurve um ihren Erwartungswert bestimmt werden. Durch Multiplikation des Schichtvolumens mit der Bulkdichte von STF35 ($\rho_{STF35} = 5120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) konnte die Schichtmasse bestimmt werden.

Um die Abscheideeffizienz in Abhängigkeit vom Druck in der Gasdruckkammer zu quantifizieren, wurden für jeden eingestellten Gasvordruck mindestens 11 Proben untersucht (siehe Tabelle 5), um eine ausreichend große Stichprobenmenge zu erhalten und die ausgetragene Pulvermasse wurde in allen Proben möglichst konstant gehalten.

Tabelle 5: Anzahl der untersuchten Proben bei verschiedenen Vordrucken p in der Gasdruckkammer.¹

p / bar	Anzahl an Proben
1	21
2	11
3	11
4	13

¹ Besonderer Dank gilt an dieser Stelle M. Deichsel. Im Rahmen seiner Bachelorarbeit und nachfolgend als Hiwi hat er unter meiner Betreuung und Anleitung die zahlreichen Beschichtungsversuche durchgeführt.

Der Mittelwert aller ausgetragenen Pulvermassen ist in Abbildung 28 als nicht ausgefülltes Rechteck dargestellt. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung vom Mittelwert und die gepunktete Linie dient als optische Führung. Die ausgetragene Pulvermasse über die Vordrucke von $p = 1 - 4$ bar schwankte zwischen minimal $m_{aus}(p = 1 \text{ bar}) = 6,1 \text{ mg}$ und maximal $m_{aus}(p = 2 \text{ bar}) = 7,2 \text{ mg}$ und war annähernd konstant.

Die Abscheideeffizienz zeigte trotz konstant ausgetragener Pulvermasse einen deutlichen Zusammenhang zum eingestellten Gasvordruck p (siehe Abbildung 28, ausgefüllte Kreise). So stieg ausgehend von einer Abscheideeffizienz von $\eta(p = 1 \text{ bar}) = 0,31\%$ die Abscheideeffizienz kontinuierlich zu $\eta(p = 4 \text{ bar}) = 0,89\%$ an. Analog zur ausgetragenen Pulvermasse stellten die Datenpunkte den Mittelwert, die Fehlerbalken die Standardabweichung vom Mittelwert und die gestrichelte Linie eine optische Führung dar.

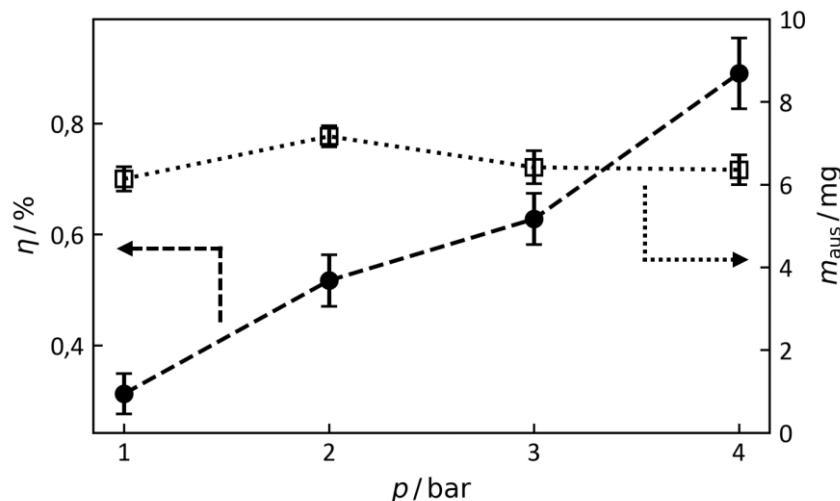


Abbildung 28: Ausgetragene Masse m_{aus} (nicht ausgefüllte Quadrate) und Abscheideeffizienz η (ausgefüllte Kreise) von STF35-Pulver bei verschiedenen Gasvordräcken der DPAD. Die eingezeichneten Linien (gepunktet und gestrichelt) dienen als optische Führung.

Die geringen Standardabweichungen vom Mittelwert bei der ausgetragenen Pulvermenge und besonders bei der Abscheideeffizienz zeigen die sehr gute Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung mittels DPAD. Die Massenbilanz und die Abscheideeffizienz können leicht nachvollzogen werden und der frei einstellbare Vordruck in der Gasdruckkammer ermöglichte darüber hinaus die Beschichtung sensibler Substrate. Die elektrische Steuerung des Beschichtungsvorgangs mittels Magnetventil ermöglichte eine zügige Arbeitsweise und die geringen Pulvermengen machen die DPAD zu einem idealen Prozess, um künftig das

Abscheiden neuartiger Pulver zu testen. Die hergestellten Schichten zeigten die typischen Eigenschaften von PAD-Schichten und deshalb wird die DPAD für weitere Beschichtungsversuche im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

6 Abscheidemechanismus

Der genaue Schichtbildungsmechanismus eines keramischen Ausgangspulvers zu einer dichten und fest haftenden keramischen PAD-Schicht bei Raumtemperatur ist noch nicht vollständig verstanden. Gesichert ist das Aufbrechen der Partikel, da die Kristallitgröße der Ausgangspulver einige 100 nm und die Kristallitgröße in der abgeschiedenen Schicht einige 10 nm beträgt [39]. Unklar ist jedoch, ob das Partikel nach dem Aufbrechen vollständig oder nur teilweise abgeschieden wird. Problematisch für eine direkte Beobachtung ist die hohe Geschwindigkeit der Partikel von mehreren hundert Meter pro Sekunde bei geringer Partikelgröße von typischerweise 500 nm bis 5 µm. Zur Verbesserung des Verständnisses des Abscheidemechanismus wurden deshalb Kern-Schale-Partikel hergestellt und abgeschieden. Die Kern-Schale-Partikel zeichneten sich dadurch aus, dass Kern und Schale aus unterschiedlichen Elementen zusammengesetzt sind. Es wurden zuerst die Elementverhältnisse zwischen Kern- und Schalenelementen der Ausgangspulver bestimmt und anschließend die Elementverhältnisse in den abgeschiedenen Schichten. Die Verschiebung der Elementverhältnisse von Ausgangspulver zu abgeschiedener Schicht erlaubte Rückschlüsse über den Abscheidemechanismus und gestattete die Entwicklung eines qualitativen Modells.

In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Typen von Kern-Schale-Partikel untersucht, nämlich ein System aus Al_2O_3 mit einer SiO_2 -Schale (kurz $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) und ein zweites System aus NMC mit einer LiNbO_3 -Schale (kurz NMC: LiNbO_3). Beide Kern-Schale-Kombinationen wurden als Pulver und als Schicht analysiert und verglichen. Abschließend erfolgt die Einordnung der Ergebnisse und die Entwicklung des qualitativen Modells zum Abscheidemechanismus der PAD.¹

6.1 Abscheidung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel²

Die Herstellung und Abscheidung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel erfolgte in einem kontinuierlichen Prozess, d.h. es wurden Al_2O_3 -Partikel aerosoliert, mit TEOS als Präkursor benetzt und aus dem TEOS in einem nachfolgenden Ofenprozess die SiO_2 -Schale erzeugt. Die so erzeugten $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel wurden anschließend direkt in die Abscheidekammer zur

¹ Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden größtenteils in [48] veröffentlicht.

² Die Vorarbeiten zur Einstellung der passenden Volumenströme und Partikelkonzentrationen erfolgte durch F. Bühner an der Universität Stuttgart im Rahmen eines gemeinsamen, DFG-geförderten Projektes mit PD Dr.-Ing. M. Seipenbusch. Für die Messkampagnen wurden die Anlageteile zur Partikelsynthese an die Universität Bayreuth gebracht, dort mit den bestehenden PAD-Anlagen kombiniert und Schichten erfolgreich hergestellt.

Schichtherstellung geleitet. Eine detaillierte Beschreibung der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikelsynthese findet sich in Kapitel 4.2.3.

Die beschichteten $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel kamen mit einem Stickstoff-Volumenstrom von $2,5 \text{ l min}^{-1}$ aus der kritischen Düse. Dieser Volumenstrom war für eine erfolgreiche Beschichtung mittels PAD noch zu gering, weshalb ein zusätzlicher Sauerstoff-Volumenstrom von $5,3 \text{ l min}^{-1}$ dem Prozess zugeführt wurde (siehe Abbildung 29). Die Vakuumpumpe generierte ein Vakuum in der Abscheidekammer, so dass ein Druckgradient das Aerosol durch die Schlitzdüse in die Abscheidekammer beschleunigte. Die $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel wurden auf einem Edelstahlsubstrat abgeschieden. Die flächige Beschichtung erfolgte durch kontinuierliches Traversieren des Substrates durch den verfahrbaren Substrattisch.

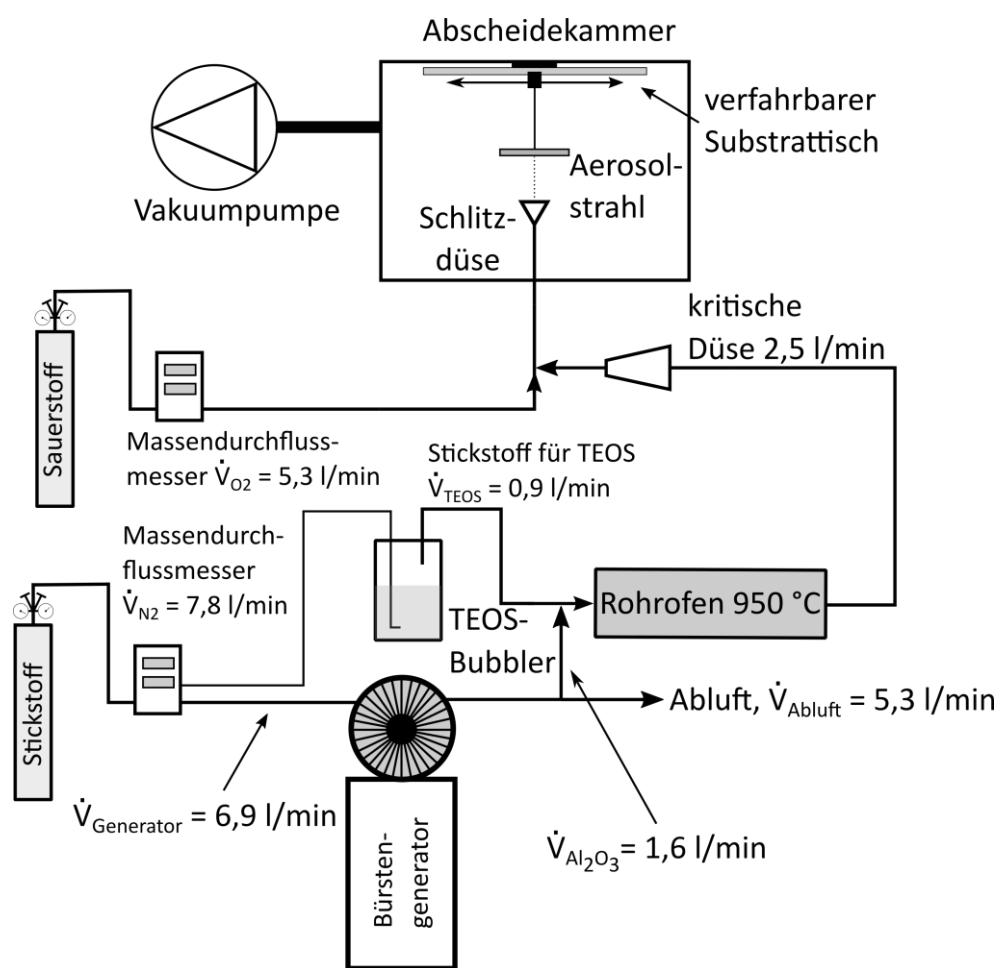


Abbildung 29: Herstellung und Abscheidung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikeln

Eine erzeugte Schicht ist in Abbildung 30 zu sehen. Die Traversierung und die Verwendung einer Schlitzdüse sorgte für das typische Rechteckprofil der PAD-Schicht. Der Verfahrtsweg des Substrathalters wurde bewusst sehr klein gewählt, so dass das dünne Aerosol mit langer

Sprühzeit eine ausreichende Schichtdicke für die nachfolgenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen bildete.

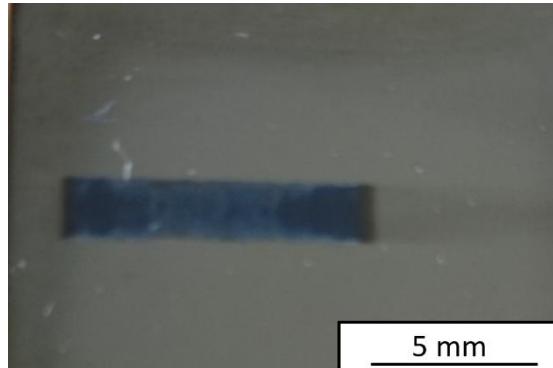


Abbildung 30: Abscheidung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Partikel auf einem Edelstahlsubstrat mittels konventioneller PAD.

6.2 Abscheidung von NMC:LiNbO₃-Partikel

Die Abscheidung der NMC:LiNbO₃-Partikel erfolgte mittels DPAD. Das Funktionsprinzip der DPAD ist in Kapitel 5.2 erklärt und der Aufbau erfolgt identisch zum Anlagenschema in Abbildung 21. Die eingefüllten Pulvermassen betrugen ca. 20 mg. In Kapitel 5.2.4 wurde bereits auf die Druckabhängigkeit in der Abscheideeffizienz eingegangen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde der Vordruck in der Gasdruckkammer mit $p = 4$ bar und Sauerstoff als Trägergas gewählt. Als Substratmaterial wurde ein Silizium-Wafer verwendet, da weder das Kernmaterial noch das Schalenmaterial Silizium beinhaltete. Dadurch konnte nachfolgend Kernmaterial, Schalenmaterial und Substrat im EDX-Spektrum voneinander unterscheiden werden. Eine abgeschiedene Schicht ist in Abbildung 31 zu sehen.

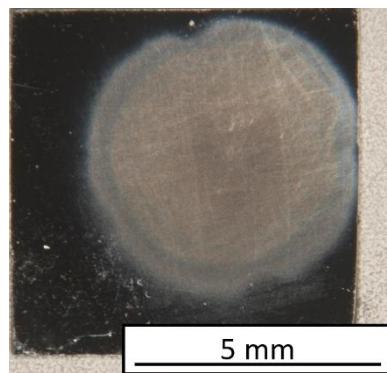


Abbildung 31: Abscheidung von NMC:LiNbO₃-Partikel auf einem Si-Wafer mittels DPAD.

6.3 Analytik der Partikel und Schichten

Die erste Quantifizierung der Elementverhältnisse erfolgte durch standardlose EDX-Analyse der Ausgangspulver (die detaillierte Beschreibung der Pulverpräparation ist in Kapitel 4.1.4 zu

finden). Hierbei wurden mehrere Positionen bei mehreren Partikeln der Ausgangspulver aufgenommen. Die EDX-Quantifizierung ist abhängig von der Orientierung der untersuchten Auftrefffläche der Elektronen zum Detektor. Durch die Untersuchung von vielen Partikeln und vielen Flächen, die vorher auf eine ähnliche Orientierung geprüft wurden, lässt sich ein aussagekräftiges Verhältnis zwischen Kern- und Schalenelementen bestimmen.

Die Schichten, die mit den Kern-Schale-Partikeln erzeugt wurden, wurden ebenfalls mit der standardlosen EDX-Analyse untersucht. Es wurden dazu auf den Proben möglichst große Flächen untersucht. Das Signal wurde über die untersuchte Fläche gemittelt und resultierte in einem aussagekräftigen Elementverhältnis zwischen Kern- und Schalenanteil im abgeschiedenen Zustand.

Die Darstellung der jeweiligen Elementverhältnisse von Schalen- zu Kernelementen findet sich in Abbildung 32 und zeigt als Balkendiagramm den Median der Verhältnisse zwischen Kern- und Schalenelementen an. Die Elementverhältnisse wurden aus den Masseprozenten der jeweiligen Elemente gebildet und die Fehlerbalken zeigen die zugehörigen oberen und unteren Quartile an. Ausgewertet wurden die K-Linien der Elemente Si ($K_{\alpha} = 1,74 \text{ keV}$), Al ($K_{\alpha} = 1,49 \text{ keV}$) und Ni ($K_{\alpha 1} = 7,48 \text{ keV}$) und die L-Linie des Elements Nb ($L_{\alpha 1} = 2,17 \text{ keV}$) bei einer Anregungsspannung von $U = 15 \text{ kV}$. Die Energieniveaus der vier untersuchten Elemente liegen so weit auseinander, dass eine Unterscheidung im jeweiligen EDX-Spektrum möglich war.

Bei beiden Typen von Kern-Schale-Partikeln fanden in der Schicht eine Anreicherung der Schalenelemente im Vergleich zu den Ausgangspulvern statt (siehe Abbildung 32). Das Verhältnis von Si:Al im Ausgangspulver lag bei ca. 0,23 und stieg in der abgeschiedenen Schicht auf ca. 0,39 an. Noch deutlicher war der Unterschied des Elementverhältnisses Nb:Ni bei den NMC:LiNbO₃-Partikeln, da das Verhältnis Nb:Ni im Ausgangspulver bei lediglich 0,07 lag und im abgeschiedenen Zustand 0,64 betrug.

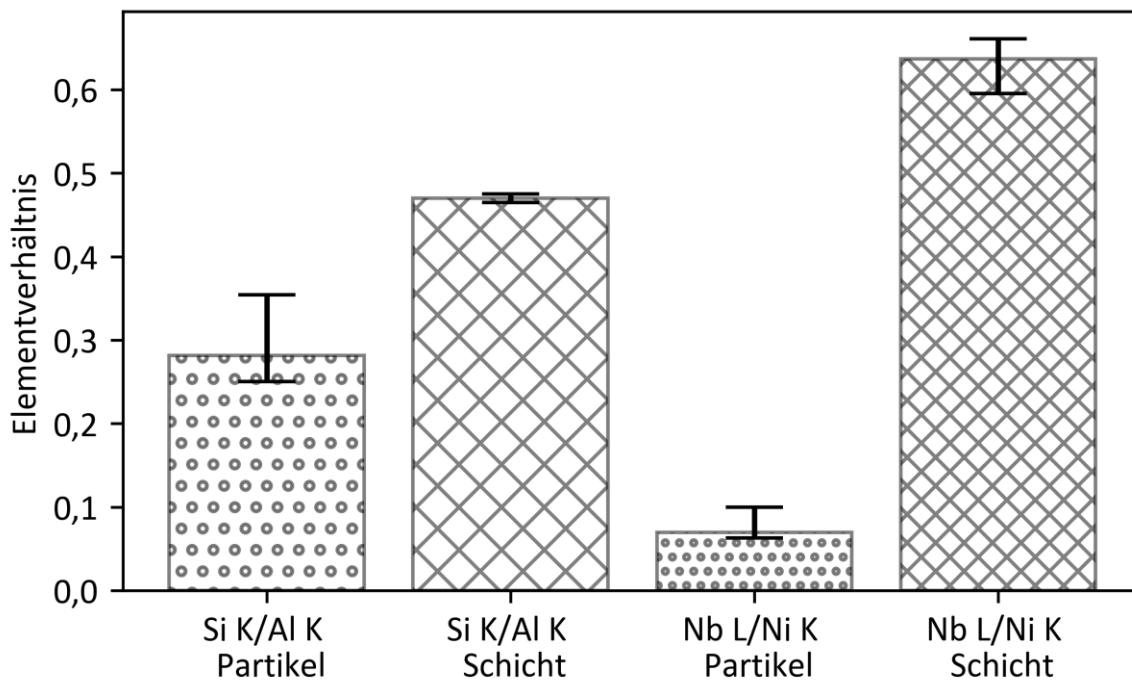


Abbildung 32: Standardlose EDX-Analyse der Kern-Schale-Materialien $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ und NMC: LiNbO_3 der Ausgangspulver und der mittels PAD bzw. DPAD abgeschiedenen Schicht.

Die Anreicherung der Schalenelemente in Abbildung 32 zeigt, dass bevorzugt äußere Teile der Partikel abgeschieden wurden. Weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen validierten die standardlosen EDX-Messungen. Dazu wurden aus der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Schicht und aus der NMC: LiNbO_3 -Schicht je eine Lamelle präpariert und mittels TEM ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$) bzw. EsB (NMC: LiNbO_3) weiter untersucht.

Die Präparation und Analyse der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Schicht erfolgte an der Universität Stuttgart. In Abbildung 33a wird durch das STEM oben das Edelstahlsubstrat, in der Mitte die abgeschiedene $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Schicht und unten die Lamellenhalterung dargestellt. Der variierende Kontrast in der Schicht hebt deutlich die nanokristalline Struktur hervor. Die zur STEM-Messung gehörende STEM-EDX-Messung ist in Abbildung 33b dargestellt. Das Kernelement Al ist grün eingefärbt und korreliert räumlich mit den entsprechenden grauen Strukturen in der STEM-Aufnahme in Abbildung 33a. Die hellen, weißen Strukturen in der STEM-Aufnahme sind in der EDX-STEM-Analyse blau eingefärbt und entsprechen dem Element Si. Sowohl in der STEM-Aufnahme (Abbildung 33a) als auch in der STEM-EDX-Messung (Abbildung 33b) lassen sich die Kern- und die Schalenelemente räumlich getrennt nachweisen.

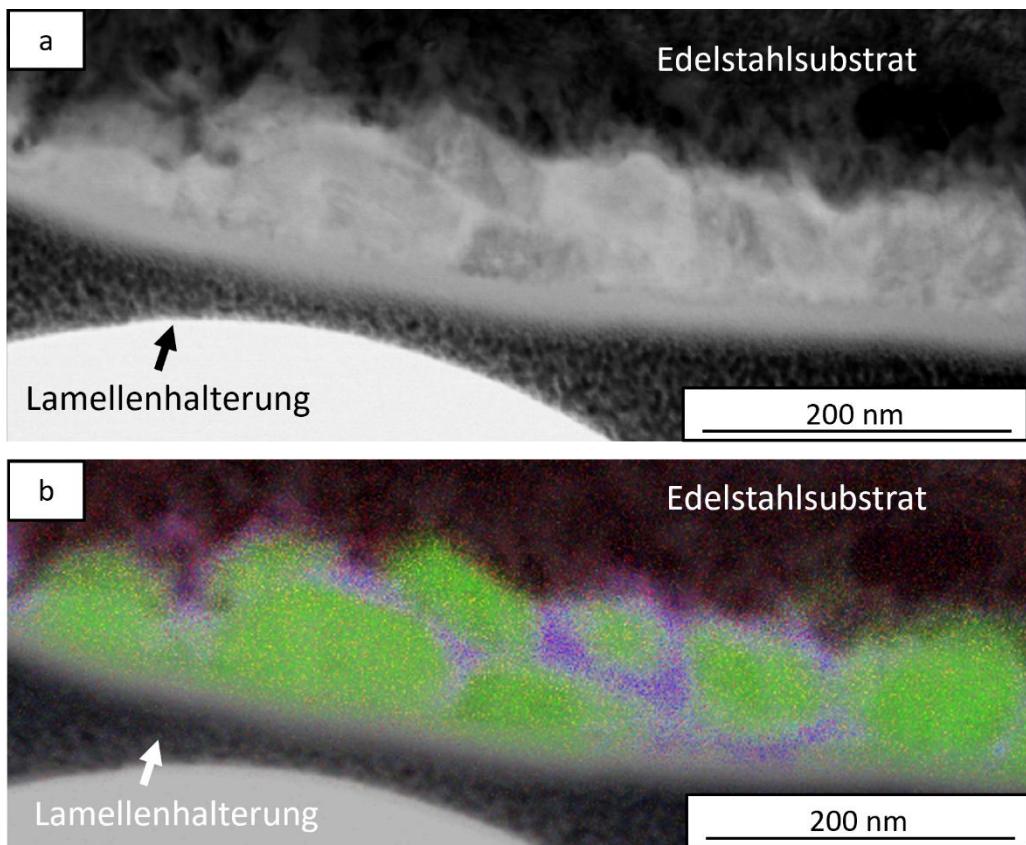


Abbildung 33: STEM-Aufnahme einer $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Schicht (a) mit zugehörigem EDX-Mapping (b). Die jeweiligen Farben repräsentieren unterschiedliche Elemente: Al (grün), Si (blau) und O (rot).

Die größten Strukturen in Abbildung 33a und Abbildung 33b sind Al_2O_3 -Fragmente von etwa 100 nm. Verglichen mit der Ausgangspartikelgröße der Primärpartikel von 500 nm – 1 μm (die Agglomerate können auch im Bereich von 2 μm – 3 μm liegen, siehe Abbildung 8a und Abbildung 8b) weisen die Al_2O_3 -Fragmente deutlich auf den in der Literatur häufig beschriebenen Bruchmechanismus hin [150,157].

Aus Abbildung 33b ließ sich durch Zählen der entsprechend eingefärbten Pixel der Flächenanteil der jeweiligen Elemente bestimmen. Die Teilfläche von Al_2O_3 ist $A_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 24450,25 \text{ px}^2$ und von SiO_2 $A_{\text{SiO}_2} = 9232,36 \text{ px}^2$, womit sich ein Flächenverhältnis von $A_{\text{SiO}_2}/A_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,38$ ergibt. Das Verhältnis der Teilflächen passt zum Elementverhältnis aus der standardlosen EDX-Analyse (siehe Abbildung 32), aus der ein Elementverhältnis von $\text{Si:Al} = 0,39$ berechnet wurde. Das Ergebnis der standardlosen EDX-Messung konnte also auch lokal an einer präparierten Lamelle mittels STEM-EDX nachgewiesen werden.

Für die DPAD-Schicht aus NMC: LiNbO_3 stand die Analysemöglichkeit an der Universität Stuttgart nicht zur Verfügung, weshalb ein EsB-Detektor an einem REM als Alternative eingesetzt wurde. Der EsB-Detektor bildet in einem Graustufenbild den Materialkontrast ab

(siehe Abbildung 34), d.h. schwerere Elemente erscheinen heller (LiNbO_3) und leichtere Elemente erscheinen im Bild dunkler (NMC).

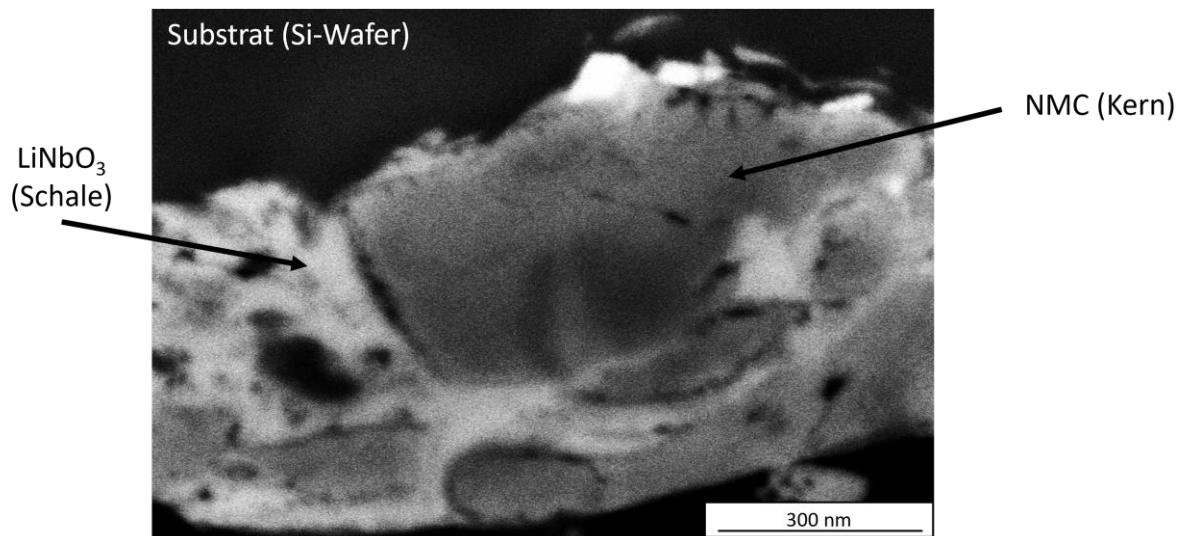


Abbildung 34: REM-Aufnahme einer NMC:LiNbO₃-DPAD-Schicht mittels EsB-Detektor. Der Kontrast ist materialabhängig und zeigt deshalb leichtere Materialien dunkler (NMC) und schwerere Materialien hell (LiNbO₃).

In der Mitte von Abbildung 34 ist das größte Fragment von NMC mit einem Durchmesser von ca. 400 nm zu sehen. Alle weiteren NMC-Fragmente haben einen Durchmesser von ca. 150 nm. Verglichen mit den Durchmessern der Primärpartikel des NMC:LiNbO₃-Pulvers von ca. 1 – 3 μm (siehe Abbildung 10) erfolgte bei diesem Materialsystem ebenfalls die Abscheidung durch einen Bruchmechanismus. In Abbildung 34 entsprechen die weißen Strukturen der Verbindung LiNbO₃. Vergleicht man erneut die Anzahl der dunkelgrauen Pixel, die NMC zugeordnet sind ($A_{\text{NMC}} = 97300 \text{ px}^2$), mit denen von LiNbO₃ ($A_{\text{LiNbO}_3} = 68400 \text{ px}^2$), so ergibt sich ein Schale-Kern-Flächenverhältnis von $A_{\text{LiNbO}_3}/A_{\text{NMC}} = 0,7$. Mit der standardlosen EDX-Messung (siehe Abbildung 32) wurde ein Nb:Ni-Verhältnis von 0,64 ermittelt. Die Abweichung zwischen dem Schale-Kern-Flächenverhältnis und der standardlosen EDX-Messung beruht vermutlich auf der Vermessung einer größeren Fläche mit der standardlosen EDX-Messung im Vergleich zur Analyse eines kleineren Ausschnitts der heterogenen Schicht mit dem EsB-Detektor. Abhängig von der Position des Schliffs bei der Lamellenpräparation für die EsB-Aufnahme wurden die Fragmente in der Schicht an einer zufälligen Stelle durchschnitten. Wurden zufällig die Ränder der NMC-Partikel durchschnitten, führte die Analyse der EsB-Aufnahme zu einem Fehler, da ein höherer Anteil an LiNbO₃ suggeriert wird als eigentlich in der Schicht vorhanden ist. Trotz Abweichung zwischen standardloser EDX-

Messung und dem Flächenverhältnis der EsB-Aufnahme ist die Tendenz zu einem erhöht abgeschiedenen Schalenanteil deutlich erkennbar.

Zusätzlich zum Materialkontrast des EsB-Detektors (siehe Abbildung 34) wurde eine standardlose EDX-Messung des Schliffs durchgeführt. In Abbildung 35a ist die REM-Aufnahme des Schliffs zu sehen und in Abbildung 35b ist die EDX-Messung über die REM-Aufnahme gelegt. Die Elemente Nb (rosa eingefärbt, Schalenelement) und Ni (grün eingefärbt, Kernelement) waren im Schliff nachweisbar (siehe Abbildung 35b). In Abbildung 35 sind zwei weiße Hilfslinien eingezeichnet, um den Bereich der Schicht hervorzuheben. Die Orientierung der Schicht wurde um ca. 45° zum EDX-Detektor für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis gekippt.

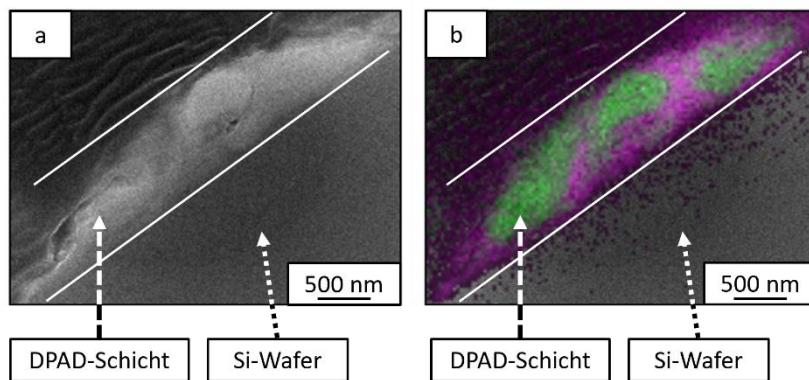


Abbildung 35: REM-Aufnahme einer NMC:LiNbO₃-DPAD-Schicht (a) mit zugehöriger standardloser EDX-Messung (b). Die weißen Hilfslinien dienen der Abgrenzung von Substrat (Si-Wafer) und DPAD-Schicht. Die EDX-Messung weist im Schliff die Elemente Nb (rosa, Schalenelement) und Ni (grün, Kernelement) nach.

Auf eine Auswertung der eingefärbten Teilflächen zwischen Kern- und Schalenelement wurde bei dieser Messung verzichtet. Die Anregungsbirne beträgt 1,3 µm – 1,7 µm bei einer Anregungsspannung von $U = 15$ kV und war damit für eine lokale Auswertung der Elementverhältnisse nicht geeignet. Die Auswertung des Materialkontrastes des EsB-Detektors (siehe Abbildung 34) ist im Vergleich zur lokalen Auswertung der REM-EDX-Analyse deutlich genauer. Trotzdem ließen sich sowohl Kern- als auch Schalenelement zweifelsfrei im Schliff nachweisen, wobei die Variation der räumlichen Verteilung der Elemente die Vermutung einer Unterscheidung in Bereiche von hohem Schalenanteil (rosa) mit nur geringem Kernanteil (grün) und in Bereiche von hohem Kernanteil (grün) mit geringem Schalenanteil (rosa) zulässt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass zwei Materialkombinationen (Al_2O_3 -Kern mit SiO_2 -Schale und NMC-Kern mit LiNbO_3 -Schale) erfolgreich mittels PAD bzw. DPAD abgeschieden

werden konnten. Beide Materialkombinationen hatten im Ausgangspulver eine homogene, dünne Schale mit einem geringen Verhältnis von Schalenelement zu Kernelement. Nach der Abscheidung änderte sich dieses Verhältnis zu einem signifikant höheren Schalenanteil. Dies wurde mittels REM-EDX, TEM-EDX und REM-EsB nachgewiesen. Auf Basis dieser Ergebnisse wird im folgenden Kapitel ein qualitatives Modell zum Abscheidemechanismus entwickelt.

6.4 Modellbildung

Sowohl die Abscheidung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Pulver auf Edelstahlsubstrate als auch die Abscheidung von NMC: LiNbO_3 -Pulver auf Si-Wafer zeigen Gemeinsamkeiten, die zur Modellbildung des Abscheidemechanismus herangezogen werden.

Beide Ausgangspulver bestanden aus Primärpartikeln von $0,5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$, die leicht agglomeriert waren (siehe Abbildung 8a, Abbildung 10a und Abbildung 10b). Strukturen in der Größenordnung der Primärpartikel des Ausgangspulvers fanden sich in den abgeschiedenen Schichten nicht wieder. Die $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Schicht aus Abbildung 33a zeigte Fragmente in der Größenordnung von $50 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$. Die NMC: LiNbO_3 -Schicht aus Abbildung 34 zeigte ein Fragment mit einem Durchmesser von ca. 500 nm , alle weiteren Fragmente sind mit einem Durchmesser von $150 \text{ nm} - 200 \text{ nm}$ aber deutlich kleiner. Der signifikante Unterschied in den Durchmessern zwischen den Primärpartikeln der Ausgangspulver und den Fragmenten, die nach Abscheidung in der Schicht zu finden waren, belegt das Aufbrechen der Partikel bei der Abscheidung.

Eine weitere Gemeinsamkeit beider Materialsysteme lag in der Verschiebung der Elementverhältnisse von Schalen- und Kernelementen vor und nach der Abscheidung. Das Verhältnis aus Schalen- zu Kernelement war bei beiden Ausgangspulvern eher gering ($\text{Si:Al} = 0,23$ und $\text{Nb:Ni} = 0,07$). Nach der Abscheidung erhöhte sich dieses Verhältnis zu $\text{Si:Al} = 0,39$ und $\text{Nb:Ni} = 0,64$.

Da die Partikel brachen und da der Anteil der Schalenelemente in der abgeschiedenen Schicht größer war als im Ausgangspulver, ergibt sich folgende Modellvorstellung: Das Partikel impaktierte mit hoher Geschwindigkeit, brach und nur ein Fragment des Ausgangspartikels trug zur Schichtbildung bei. Dieses Fragment musste aus dem Randbereich des impaktierenden Partikels stammen, da sich sonst das Verhältnis nicht zugunsten der Schalenelemente verschieben würde. Es wurde aber nicht nur das Schalenelement abgeschieden, sondern auch ein Teil des Kernelements. Das bedeutet, dass der Bruch sich

durch die Schale in den Kern fortsetzte und auch aus dem Kernbereich ein gewisser Anteil des Partikels abgeschieden wurde. Das Vorgehen und das Modell des Abscheidemechanismus sind in Abbildung 36 schematisch dargestellt.

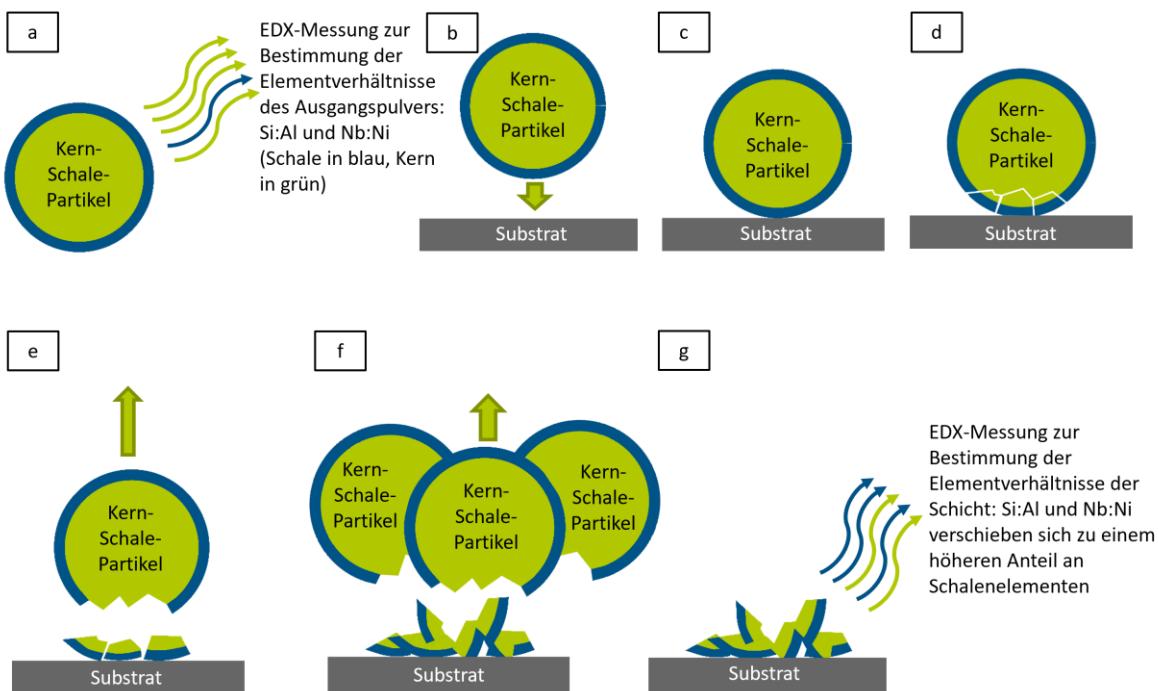


Abbildung 36: Erklärung der Vorgehensweise zur Bestimmung des Abscheidemechanismus. Zuerst wird das Elementverhältnis von Kern- und Schalenelementen des Ausgangspulvers mittels EDX bestimmt (a). Bei der Abscheidung fliegt das Partikel in Richtung Substrat (b), impaktiert auf dem Substrat (c) und es findet ein Bruch im Randbereich des Partikels statt (d). Die Fragmente des Partikels bilden die Schicht und der Rest des Partikels nimmt nicht mehr am weiteren Abscheidungsprozess teil (e). Nachfolgende Partikel verfestigen die Schicht und führen zu einem Schichtwachstum (f). Eine nachfolgende EDX-Analyse der Schicht liefert einen höheren Anteil an Schalenelementen (g).

Das oben vorgeschlagene Modell steht nicht im Widerspruch mit dem Bruch entlang einer Linie maximaler Scherung wie sie von Furuya et al. [118] vorgeschlagen wurde. An der Linie maximaler Scherung brachen die Partikel und es wurde nur ein Teil des Partikels abgeschieden. Während Furuya et al. aus experimentell bestimmten Impaktgeschwindigkeiten der Partikel mittels FE-Rechnung auf die auftretenden mechanischen Spannungen und Deformationen innerhalb des Partikels schlossen, wurden in der vorliegenden Arbeit durch unterschiedliche Typen von Kern-Schale-Partikeln und durch die Verwendung anderer Nachweismethoden (REM-EDX und TEM-EDX) übereinstimmende Ergebnisse erzielt, da die auftreffenden Partikel brachen und nur ein kleiner Teil aus dem Randbereich zur tatsächlichen Schichtbildung beitrug.

7 Anwendung von DPAD-Schichten als resistive Gasdosimeter

Saubere Luft ist ein wesentlicher Baustein für ein gesundes Leben. Aus diesem Grund setzt die Bundesrepublik Deutschland die europäische Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa in nationales Recht durch die 39. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (39. BImSchV) [212] um. Neben dem Grenzwert von $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (Jahresmittel, entspricht 0,02 ppm) existieren in §3 BImSchV [212] weitere NO₂-Grenzwerte. Ein NO₂-Grenzwert von $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (Stundenmittel, entspricht 0,1 ppm) der höchstens 18-mal pro Jahr überschritten werden darf, eine NO₂-Alarmschwelle von $400 \mu\text{g m}^{-3}$ (Stundenmittel, gemessen an drei aufeinanderfolgenden Stunden, entspricht 0,2 ppm) und ein kritischer Wert für Stickoxide im Allgemeinen (NO_x) von $30 \mu\text{g m}^{-3}$ (Jahresmittel, entspricht 0,015 ppm). Die Gesetze dienen dem Schutz der menschlichen Gesundheit, der Ökosysteme und der Vegetation vor der Belastung von Schadstoffen. Stafoggia et al. [213] stellten in einer europäischen Kohortenstudie einen Zusammenhang zwischen der langfristigen Exposition von NO₂-Konzentrationen unterhalb des europäischen Grenzwertes von $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (Jahresmittel, entspricht einer NO₂-Konzentration von 0,02 ppm) und nicht-unfallbedingter, kardiovaskulärer, nicht-maligner Atemwegs- und Lungenkrebssterblichkeit her. Sie wiesen in der Studie deshalb darauf hin, dass die Überwachung der langfristigen und niederschwelligen Exposition von NO₂ notwendig sei und detektiert werden sollte. Integriert man beispielsweise die zulässige NO₂-Konzentration von 0,02 ppm (Jahresmittel) über eine Messdauer von 60 Minuten ergibt sich eine Dosis von 72 ppm s. Gasdosimeter könnten die langfristige Exposition mit geringen Dosen an NO und NO₂ auflösen. In diesem Kapitel wird deshalb zuerst auf die Grundlagen der NO- bzw. NO₂-Dosimetrie eingegangen und nachfolgend werden zwei Anwendungsbeispiele gezeigt, in denen mittels DPAD und zwei unterschiedlichen Materialen funktionierende, resistive NO- bzw. NO₂-Dosimeter hergestellt werden konnten.

7.1 Grundlagen der NO- bzw. NO₂-Dosimetrie

Das Funktionsprinzip eines Gasdosimeters kann zeitlich in zwei Bereiche aufgeteilt werden, den Sorptionsbereich und den Regenerationsbereich [214]. Während des Sorptionsbereichs wird das Dosimeter mit dem Analyten (hier NO oder NO₂) beprobt und ändert dabei remanent den elektrischen Widerstand, der die Messgröße des NO- bzw. NO₂-Dosimeters ist. Deshalb ist der Bereich der linearen Widerstandsänderung zur Dosis des Analyten für die Anwendung der NO- bzw. NO₂-Dosimetrie relevant. Ab einer gewissen Exposition mit dem Analyten kommt

es jedoch zu Sättigungseffekten mit der Folge, dass die Dosis des Analyten und der Widerstand nicht mehr linear in Beziehung stehen. Der Regenerationsbereich beginnt, bevor die Sättigung erreicht wird. Der Sensor wird thermisch (KMnO_4 -imprägnierte Al_2O_3) oder mittels UV-Licht (ZnO) regeneriert, wobei der adsorbierte Analyt aus der Sorptionsphase desorbiert wird. Anschließend liegt das Dosimeter wieder in seiner Ausgangskonfiguration vor und der NO- bzw. NO_2 -Messzyklus kann von vorne beginnen.

Gleichung (7.1) beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Widerstand R , der Dosis D und der Konzentration $c(t)$, aus dem der Vorteil eines Dosimeters ersichtlich wird. Bei konventionellen, resistiven Sensoren ist die Konzentration proportional zum Widerstand ($c(t) \sim R(t)$) und die Auflösung sehr kleiner Konzentrationen $c(t)$ kann deshalb außerhalb der Nachweisgrenze von $R(t)$ liegen. Im Gegensatz zu den konventionellen, resistiven Sensoren kann ein Dosimeter durch eine längere Messdauer auch geringe Analytkonzentrationen nachweisen, da beim Dosimeter der Widerstand R proportional zur Dosis ist. Die Dosis steigt mit zunehmender Messdauer durch die zeitliche Integration der Analytkonzentration $c(t)$. Eine zeitlich ausreichende Messdauer führt damit auch bei kleinen Analytkonzentrationen zu einem detektierbaren Sensorsignal.

$$R \sim D = \int c(t) dt \quad (7.1)$$

Zusätzlich kann durch Ableiten des Widerstands die Analytkonzentration ermittelt werden, da $dR/dt \sim dD/dt = c(t)$ ist.

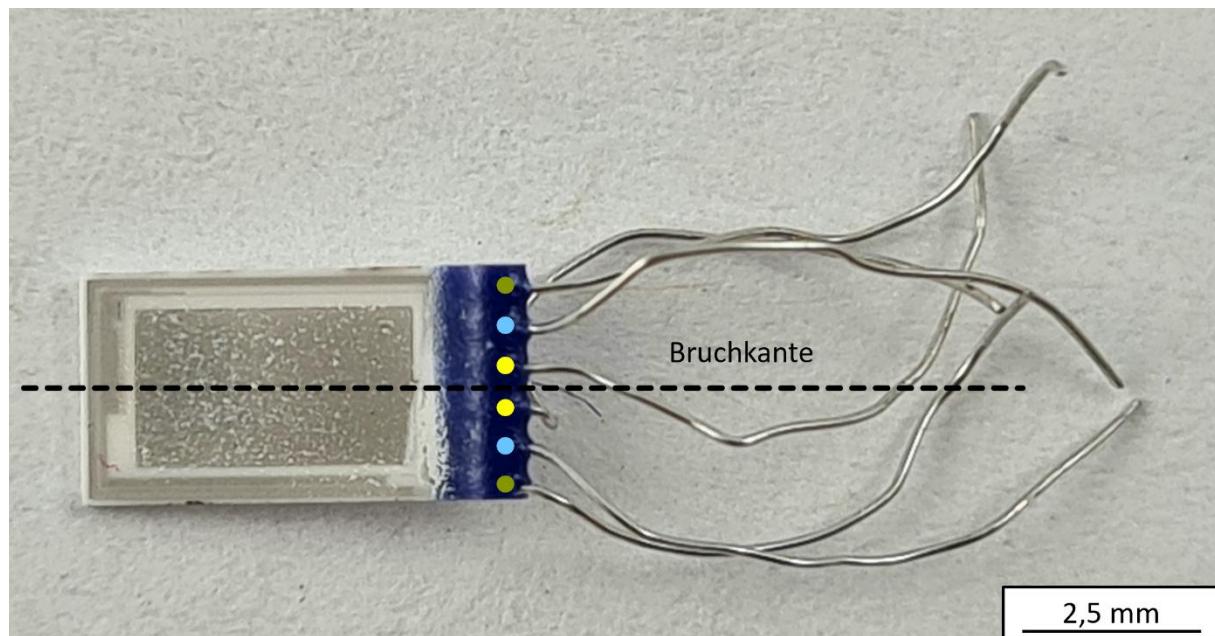
7.2 Das NO_2 -Raumtemperatur-Dosimeter auf Basis von ZnO

Die Detektion von NO_2 mit der Funktionskeramik ZnO wurde bereits in zahlreichen Publikationen untersucht [215–218]. Wagner et al. [219] haben NO_2 -Dosimetern auf ZnO -Basis mittels Siebdruck hergestellt und ihre Funktionsfähigkeit bei Raumtemperatur nachgewiesen. Alternatives Herstellungsverfahren zum Siebdruck ohne Hochtemperaturschritt ist die PAD. Aufgrund der geringen verfügbaren Pulvermenge und des sensiblen zu beschichtenden Substrats wurden die ZnO -Raumtemperatur-Dosimeter mittels DPAD hergestellt. Nachfolgend werden die DPAD-Schichten und ihre Eignung als NO_2 -Dosimeter untersucht.¹

¹ Die Herstellung und Vermessung der ZnO -basierten Dosimeter wurden durch M. Herzig im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter der Anleitung und Betreuung von Dr.-Ing. D. Schönauer-Kamin und mir durchgeführt. Ich möchte mich an dieser Stelle für die großartige Zusammenarbeit bedanken.

7.2.1 Herstellung des NO₂-Raumtemperatur-Dosimeter auf Basis von ZnO

Die Herstellung des ZnO-Raumtemperatur-Dosimeters erfolgte mittels DPAD und dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen ZnO-Pulver aus einer Sol-Gel-Synthese. Als Trägergas wurde Sauerstoff verwendet. Da ein sensibles Substrat vorliegt, wurde ein Vordruck von $p = 1,5$ bar angelegt. Abbildung 37 zeigt das Raumtemperatur-Dosimeter, dass aus einer mit ZnO beschichteten Platin-Interdigitalelektrode, einer Platin-Heizerstruktur zur Untersuchung des Annealing-Verhaltens und einem Pt1000-Widerstand zur Temperaturüberwachung besteht. Es handelt sich um die kommerziell erwerbbare Sensorplattform MSP 632 von Heraeus Nexsensos (Heraeus Nexsensos GmbH, Kleinostheim, Deutschland). Die entsprechenden Anschlüsse sind farblich markiert. Zusätzlich ist in Abbildung 37 die Bruchkante eingezeichnet, die der nachfolgenden Auswertung am REM dient.



- Platinheizerstruktur zur direkten Wärmezufuhr
- Pt1000-Widerstand zur Temperaturmessung
- Interdigitalelektrodenstruktur zur Widerstandsmessung

Abbildung 37: Platin-Interdigitalelektrode mit ZnO-Schicht zur Detektion von NO₂. Zusätzlich sind noch ein Pt1000-Widerstand zur Temperaturmessung und eine Platin-Heizerstruktur zum Beheizen der Schicht im Sensor integriert. Die Bruchkante ist für die nachfolgende Betrachtung im REM eingezzeichnet.

Das ZnO-NO₂-Dosimeter wurde nach seinen elektrischen Messungen auf der Rückseite mittels Laser angeritzt und anschließend gebrochen. Der mit Platin besputterte Bruch ist in Abbildung 38a zu sehen. Die Aufnahmen wurden mittels BSE durchgeführt, um anhand des

Materialkontrasts die Unterschiede zwischen Al_2O_3 -Substrat, der Platin-Interdigitalelektrode und der ZnO-Schicht deutlich zu machen. In einer vergrößerten Aufnahme konnte die Schichtdicke der ZnO-Schicht (siehe Abbildung 38b) im BSE zu $h \approx 235$ nm bestimmt werden.

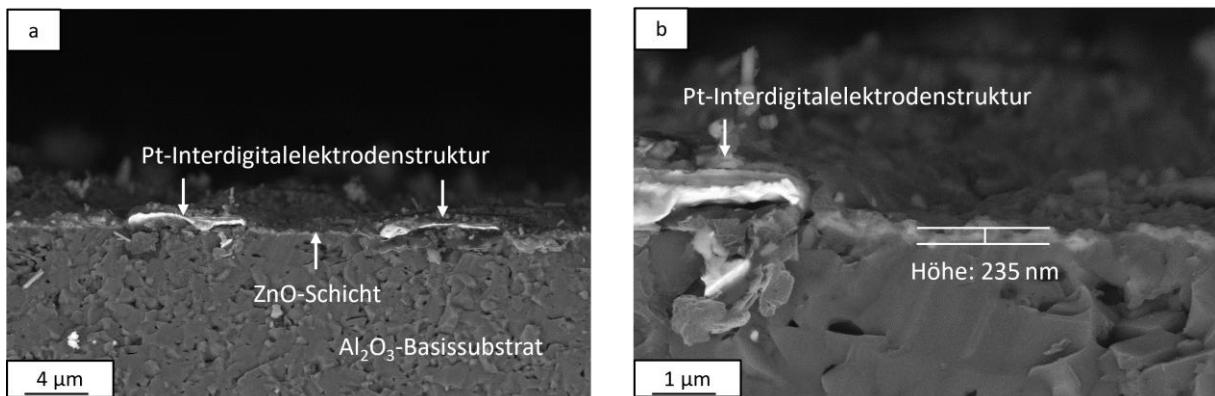


Abbildung 38: REM-BSE-Aufnahme der (a) Bruchkante und (b) vergrößerten Position zur Bestimmung der Schichtdicke.

7.2.2 Elektrische Messungen am NO_2 -Raumtemperatur-Dosimeter auf Basis von ZnO

Der Messzyklus des ZnO-Raumtemperatur- NO_2 -Dosimeters wird beispielhaft in Abbildung 39 erklärt. Während der gesamten Messdauer wurde das Dosimeter in der Messkammer mit trockener, synthetischer Luft bei einem Volumenstrom von 1 l min^{-1} beprobt. Initial wurde der Sensor mit UV-Licht, (LED mit einer Wellenlänge von 385 nm und einer Leistung von $0,45 \text{ mW cm}^{-2}$) regeneriert und anschließend wurde zwei Stunden abgewartet, bis sich das Sensorsignal stabilisiert hatte. Mit Ausnahme des ersten Messdurchgangs bei Raumtemperatur (die ZnO-Schicht befand sich im „as-deposited“-Zustand und ist mit $T_{\text{anneal}} = \text{RT}$ gekennzeichnet), erfolgte je Messzyklus jeweils eine milde thermische Nachbehandlung mit den Annealing-Temperaturen in der Reihenfolge von $T_{\text{anneal}} = 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{anneal}} = 200^\circ\text{C}$, $T_{\text{anneal}} = 300^\circ\text{C}$ und $T_{\text{anneal}} = 400^\circ\text{C}$. Nach dem Annealing-Schritt erfolgte in jedem Messzyklus nach zwei Stunden unter Grundgas zur Stabilisierung des Sensorsignal die erste stufenweise Dosierung von NO_2 in 50 ppb-Schritten. Es wurden dabei pro 50 ppb-Schritt 10 Minuten lang NO_2 zum Grundgas zudosiert und anschließend 10 Minuten abgewartet. Nach der letzten (vierten) Dosierung von 200 ppb NO_2 wurde eine Stunde abgewartet und anschließend mit UV-Licht das Dosimeter regeneriert. Nach der UV-Regeneration wurden Messkammer und Dosimeter weitere 2 Stunden mit dem Grundgas gespült. Der Widerstandswert nach dieser Spülung mit dem Grundgas wurde als R_0 definiert und diente als Referenz für die Auswertung der relativen Widerstandsänderung $\Delta R/R_0 = (R - R_0)/R_0$ in Abbildung 40. Die Widerstandsmessung erfolgte mit einer Impedanzmessbrücke (α High-

Resolution Analyzer, Novocontrol, Montabaur, Deutschland) bei einer Effektivspannung von 100 mV und bei einer Frequenz von 1 Hz. Der Referenzwiderstand R_0 kann der Tabelle 6 im Anhang (siehe Kapitel 9.2.1) entnommen werden. Nach Messung des Referenzwiderstandes R_0 erfolgte analog zur vorher beschriebenen schritt- und stufenweisen NO₂-Beprobung in 50 ppb-Schritten und 10 Minuten-Takten eine erneute Beprobung des Dosimeters. Der Messzyklus war nach der zweiten NO₂-Beprobung abgeschlossen und es konnte nachfolgend ein neuer Messzyklus (bei einer anderen Annealing-Temperatur) durchgeführt werden.

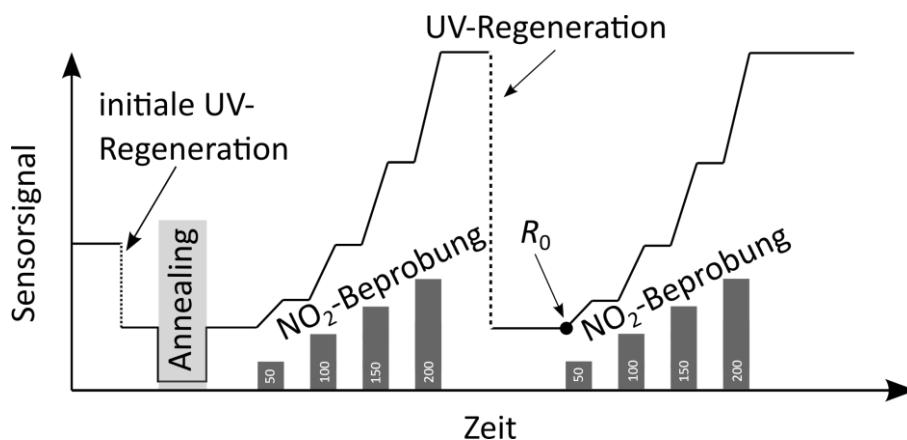


Abbildung 39: Beispieldosimeterzyklus des ZnO-Raumtemperaturdosimeters bei einer Annealing-Temperatur von $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Abbildung 40a – Abbildung 40e zeigen die relativen Widerstandsänderungen bei unterschiedlichen Annealing-Temperaturen T_{anneal} mit den jeweils zugehörigen Gaskonzentrationen, die durch Chemilumineszenzdetektion (CLD) bestimmt wurden. Abbildung 40a stellt die Schicht im „as-deposited“-Zustand, also ohne thermische Nachbehandlung, dar. Das Messsignal war verrauscht und die relative Widerstandsänderung betrug unter 2 %. Die thermische Nachbehandlung bei $T_{\text{anneal}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 40b) führte zu einem weniger verrauschten Signal, allerdings betrug die relative Widerstandsänderung ebenfalls unter 2 %. Trotz der geringen Sensitivität waren erste lineare Bereiche, die mit der Gasdosierung übereinstimmten, und nachfolgende Haltebereiche erkennbar. Bei einer Nachbehandlungstemperatur von $T_{\text{anneal}} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 40c) änderte sich die relative Widerstandsänderung erstmals deutlich und stieg nach der letzten Beprobung auf ca. 7 %. Die Widerstandsänderung stand in einem klaren Zusammenhang mit der Beprobung und die Haltebereiche sind deutlich erkennbar. Dennoch stieg besonders beim ersten Gasbeprobungsschritt ($t = 20\text{ min}$) die relative Widerstandsänderung sichtbar nichtlinear und wich vom idealen Dosimeterverhalten ab. Abbildung 40d und Abbildung 40e zeigen die relativen Widerstandsänderungen bei $T_{\text{anneal}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $T_{\text{anneal}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es

wurden die jeweils höchsten Empfindlichkeiten mit knapp 13 % relativer Widerstandsänderung nach der finalen Beprobung erreicht. Ebenso waren bei beiden Nachbehandlungstemperaturen die Haltezeiten zwischen den Beprobungsschritten annähernd konstant. Abbildung 40f zeigt zusammenfassend die relativen Widerstandsänderungen bei verschiedenen Nachbehandlungstemperaturen in einem Diagramm. Der Unterschied zwischen dem „as-deposited“-Zustand ($T_{anneal} = RT$) und $T_{anneal} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist kaum erkennbar. Ab einer Nachbehandlungstemperatur von $T_{anneal} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ änderte sich die relative Widerstandsänderung deutlich und erreicht bei Nachbehandlungstemperaturen ab $T_{anneal} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ihr Maximum. Die Nachbehandlung bei $T_{anneal} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zu keiner weiteren Verbesserung.

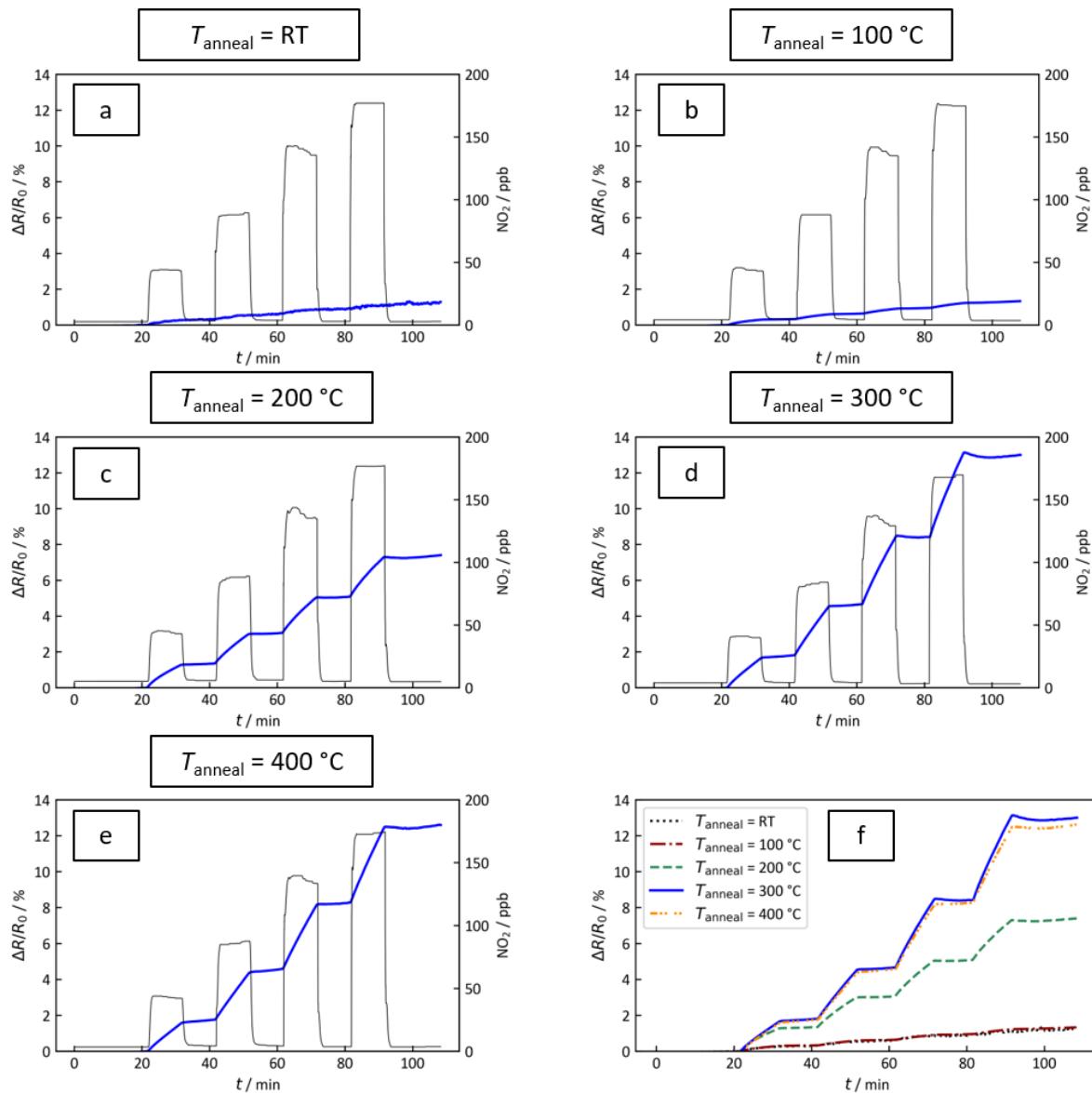


Abbildung 40: Relative Widerstandsänderung des ZnO-Dosimeters bei unterschiedlichen Annealing-Temperaturen: (a) Raumtemperatur („as-deposited“-State, kein Annealing), (b) $T_{\text{anneal}} = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T_{\text{anneal}} = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) $T_{\text{anneal}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (e) $T_{\text{anneal}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und (f) Übersicht über alle Annealing-Temperaturen.

Mittels DPAD konnte ein resistives NO_2 -Dosimeter auf Basis von ZnO hergestellt werden. Eine milde thermische Nachbehandlung von $T_{\text{anneal}} = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ führte zu einer signifikanten Steigerung der relativen Widerstandsänderung von unter 2 % im abgeschiedenen Zustand zu 13 % im nachbehandelten Zustand. Das Dosimeter zeigte annähernd konstante Haltefähigkeit während der Beprobungspausen und einen Anstieg der relativen Widerstandsänderung während der Beprobung. Der Verlauf des Anstiegs zu Beginn der ersten Beprobung ($t = 20 \text{ min}$) war häufig gekrümmt und es lag ein nichtlineares Verhalten vor, das von der Vorstellung eines idealen Dosimeters $dR/dt \sim c(t)$ abwich und Raum für künftige Verbesserungen bietet (siehe Abbildung 45 im Anhang).

7.3 Das NO-Dosimeter auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃

KMnO₄-imprägniertes Al₂O₃ wurde bereits erfolgreich als Dosimeter mit Empfindlichkeiten auf NO getestet [196,214,220]. Als gemeinsame Herstellungsweise aller resistiven Dosimeter wurde bisher das Siebdruckverfahren verwendet. Im Rahmen dieses Kapitels wird überprüft, ob die DPAD ebenfalls ein geeigneter Herstellungsprozess ist.¹

7.3.1 Herstellung des NO-Dosimeters auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃

Die Herstellung des NO-Dosimeters auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ erfolgte mit der Methode der DPAD. Die Synthese des verwendeten Ausgangspulvers ist in Kapitel 4.2.2 beschrieben und der schematische Aufbau des Substrates in Abbildung 4 dargestellt. Die siebgedruckte Gold-Kammelektrode auf einem Al₂O₃-Substrat wurde mit Sauerstoff als Trägergas bei einem Vordruck von $p = 1,5$ bar beschichtet.

7.3.2 Elektrische Messungen am NO-Dosimeter auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃

Im Gegensatz zu den Raumtemperatur-NO₂-Dosimetern auf ZnO-Basis (vergleiche Kapitel 7.2.2) benötigt KMnO₄-imprägniertes Al₂O₃ eine erhöhte Temperatur, um als Dosimeter zu funktionieren. Die Temperatur wurde bei den NO-Dosimetern auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ durch eine Heizerstruktur auf der Rückseite bereitgestellt (vgl. Abbildung 4). Nach der Beschichtung der IDE-Struktur mit KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ erfolgte die Kalibrierung des Heizers, der in 50 °C-Schritten bis auf eine Höchsttemperatur von 650 °C aufgeheizt wurde und dessen Temperatur mit einem Strahlungsthermometer (KT19.82 II, Heitonics, Wiesbaden, Deutschland) überwacht wurde. Die Kalibrierung war für die korrekte Einstellung der Messtemperatur erforderlich. Durch die Kalibrierung auf die Höchsttemperatur von 650 °C wurde die DPAD-Schicht thermisch nachbehandelt (annealt) und ließ deshalb nachfolgende Temperaturvariationen der Annealing-Temperaturen wie beim NO₂-Dosimeter auf ZnO-Basis (vgl. Kapitel 7.2.2) nicht mehr zu. Der Messzyklus des NO-Dosimeters auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ ist schematisch in Abbildung 41 dargestellt. Das NO-Dosimeter wurde während der gesamten Zeitdauer der Messung mit einem Grundgas synthetischer Luft (bestehend aus 80 % N₂, das zu 50 % mit H₂O befeuchtet wurde, und 20 % O₂) von 1 l min^{-1} beaufschlagt. Nach einer ersten Regeneration bei $T = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde bei einer Effektivspannung von 1 V der Widerstand R_0 bestimmt (siehe Tabelle 7 im

¹ Die Herstellung und Vermessung der Dosimeter auf Basis von KMnO₄-imprägnierten Al₂O₃ wurden durch M. Schmitz im Rahmen seiner Masterarbeit unter der Anleitung und Betreuung von Dr.-Ing. D. Schönauer-Kamin und mir durchgeführt. Ich möchte mich an dieser Stelle für die großartige Zusammenarbeit bedanken.

Anhang in Kapitel 9.2.2 für den Widerstand R_0 und die zugehörigen Messfrequenzen). Anschließend wurde der Analyt NO alternierend nicht bzw. mit jeweils 100 ppb zum Grundgas in 5 Minuten-Schritten zudosiert und mit einem CLD überwacht. Gleichzeitig wurde das Sensorsignal des Dosimeters aufgezeichnet. Nach der Messung wurde das Dosimeter erneut bei 650 °C regeneriert.

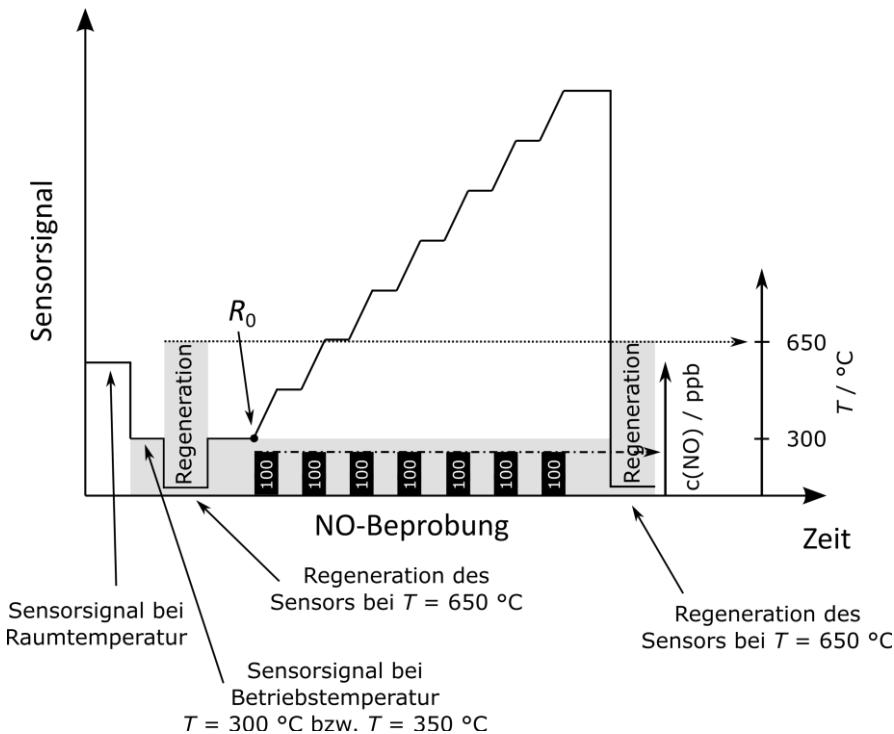


Abbildung 41: Schematische Darstellung des Messzyklus eines NO-Dosimeters auf Basis von KMnO₄-imprägnierten Al₂O₃. Nach der ersten Regeneration wird der Widerstand R_0 bestimmt. Nachfolgend wird das Dosimeter alternierend mit NO beprobt und am Ende der Messung erneut regeneriert.

Abbildung 42a und Abbildung 42c zeigen die relativen Widerstandsänderungen $\Delta R/R_0$ bei $T = 300$ °C und bei $T = 350$ °C. Sowohl bei $T = 300$ °C als auch bei $T = 350$ °C sprachen die Dosimeter auf die Exposition mit NO durch einen Anstieg der relativen Widerstandsänderung an. Sobald die Sensoren nur mit Grundgas, d.h. ohne NO, beprobt wurden, blieb die relative Widerstandsänderung konstant. Besonders der Sensor bei $T = 300$ °C zeigte gegen Ende der NO-Beprobung ($t = 70$ min) noch ein stabiles Signal. Bei $T = 350$ °C fand bereits bei $t = 40$ min eine Desorption des Analyten statt (siehe Abbildung 42c). Die Kurven in Abbildung 42b und Abbildung 42d stellen die zugehörigen Ableitungen $d/dt (\Delta R/R_0)$ bei $T = 300$ °C und bei $T = 350$ °C dar. Bei beiden Temperaturen zeigte sich, dass die Ableitungen der Widerstandsänderungen zu Beginn der NO-Beprobung ($t = 0$ min) niedriger ausfielen als zu späteren Zeitpunkten (z.B. bei $t = 35$ min). Bei einer Sensortemperatur von $T = 300$ °C wurde ab der vierten NO-Zudosierung ein annähernd stabiles Signal erreicht. Die Abwesenheit von

NO zeigte sich in der Ableitung $d/dt (\Delta R/R_0) \approx 0 \text{ s}^{-1}$ und wies auf ein stabiles Speicherverhalten hin. Bei einer Temperatur von $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein stabiles Signal bereits nach der dritten NO-Zudosierung erreicht. Es fand allerdings nach dem vierten Beprobungszyklus schon die Desorption des Analyten statt, die sich an der Ableitung $d/dt (\Delta R/R_0) < 0 \text{ s}^{-1}$ ablesen lässt.

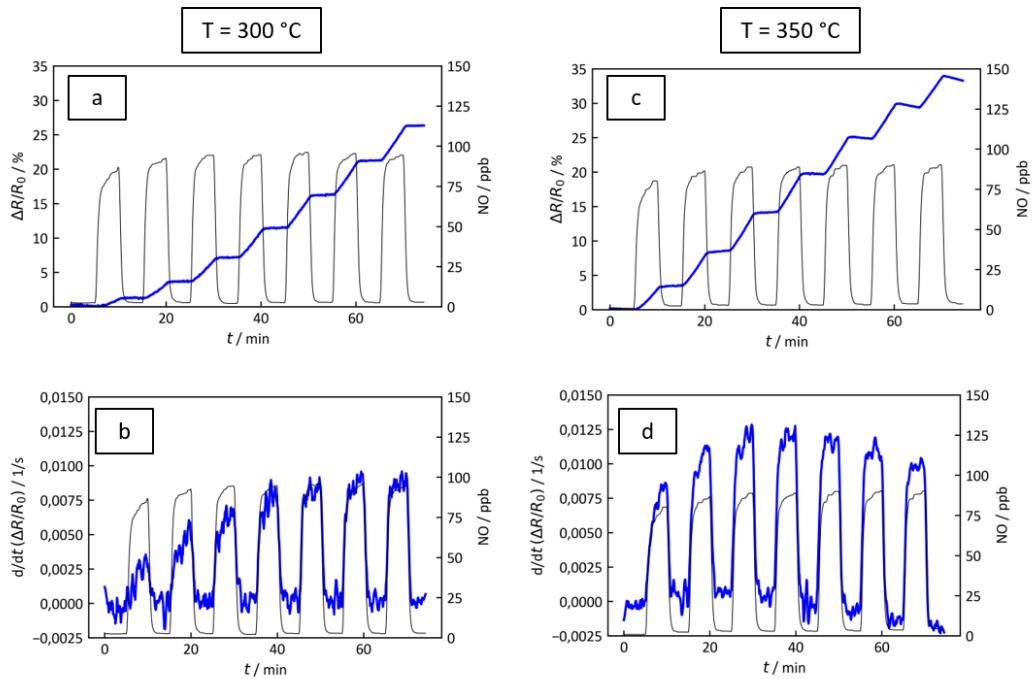


Abbildung 42: Relative Änderung des Widerstands $\Delta R/R_0$ bei (a) $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ mit der (b) zugehörigen zeitlichen Ableitung $d/dt (\Delta R/R_0)$. Im Vergleich dazu die relative Änderung des Widerstands $\Delta R/R_0$ bei (c) $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ mit der (d) ebenfalls zugehörigen zeitlichen Ableitung $d/dt (\Delta R/R_0)$.

Es ist mittels DPAD gelungen, resistive NO-Dosimeter auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ herzustellen. Bei einer Betriebstemperatur von $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ benötigte das Dosimeter 4 NO-Zudosierungen, bis sich ein Signal stabilisierte und bei dem $d/dt (\Delta R/R_0) \sim c(t)$ ist. Dafür wurde bei hohen relativen Widerstandsänderungen $\Delta R/R_0 > 25 \%$ noch ein stabiles Dosimetersignal ohne Desorption des Analyten gemessen. Bei $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden initial weniger Begasungszyklen für ein stabiles $d/dt (\Delta R/R_0) \sim c(t)$ benötigt, dafür desorbierte der Analyt bereits bei $\Delta R/R_0 \approx 20 \%$.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass mittels DPAD die Herstellung funktionierender resistiver NO- bzw. NO₂-Dosimeter sowohl mit KMnO₄-imprägnierten Al₂O₃ als auch mit ZnO gelungen war. Die hergestellten Dosimeter wichen zwar, wie alle bislang in der Literatur beschriebenen Dosimeter (z.B. [196, 214, 218]), vom idealen Dosimeter ab, funktionierten aber für die verwendeten Gase. Naheliegend sind daher künftige Untersuchungen der Querempfindlichkeiten auf andere Gase und der Oberflächenchemie von PAD-Oberflächen,

um einen tieferen Einblick in die Speichereigenschaften der verwendeten Materialien mit diesem Herstellungsverfahren zu erlangen.

8 Fazit und Ausblick

Der erste Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Weiterentwicklung und Prozessanpassung der Pulveraerosol-Depositionsmethode (PAD). In einem ersten Schritt wurde die Düse als ein kritisches Bauteil der Beschichtungsanlage identifiziert. Die Geometrie der Düse beeinflusst maßgeblich die Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Sprühprozess und hat direkten Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeiten bei der Abscheidung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden, ausgehend von rein konvergenten Schlitzdüsen, zwei neue Geometrien für Laval-Düsen entwickelt und mittels FE-Simulation wurden die Geschwindigkeitsfelder der Laval-Düsen berechnet. Verwendet wurden eine runde und eine elliptische Laval-Düse. Mit beiden Düsen konnten zuverlässig Überschallströmungen ($Ma > 1$) erzeugt werden. In einem zweiten Schritt wurden sowohl eine konvergente Schlitzdüse als auch die neu entwickelten Laval-Düsen einem Praxistest unterzogen. Die Schichtdicken ließen sich durch die Düsenwahl nur eingeschränkt beeinflussen. Mit Laval-Düsen erzeugte Schichten besaßen eine etwas höhere, jedoch nicht signifikant erhöhte, Schichtdicke im Vergleich zu mit Schlitzdüsen gesprühten Schichten. Deutliche Unterschiede zwischen den Düsen zeigten sich allerdings bei den Schichtmerkmalen wie dem Mittenrauwert R_a und der gemittelten Rautiefe R_z . Sowohl beim Mittenrauwert als auch bei der gemittelten Rautiefe stellten sich für die elliptische Laval-Düse die geringsten Werte ein, gefolgt von der runden Laval-Düse. Die mit Abstand höchsten Rauheitswerte wurden bei mit der Schlitzdüse gesprühten Schichten gemessen. Ein besonderes Merkmal der elliptischen Laval-Düse war die geringe Streuung der gemittelten Rautiefe, die auf eine besonders homogene Beschichtung hinweist. Es lässt sich festhalten, dass durch die Entwicklung der Laval-Düsen signifikant glattere und homogener Schichten im Vergleich zu den bisher eingesetzten konvergenten Schlitzdüse hergestellt werden konnten.

Der dritte Schritt behandelte die Entwicklung der prozessangepassten, diskontinuierlichen PAD. Ziel war die Weiterentwicklung der bestehenden PAD, um Pulvermengen deutlich unter einem Gramm verarbeiten zu können. Dazu wurde die kontinuierliche Betriebsweise der PAD auf eine diskontinuierliche Betriebsweise, die DPAD, umgestellt. Bei der DPAD wurde das eingesetzte Pulver schussartig mit einem definierten Gasvordruck durch die runde Laval-Düse beschleunigt und auf dem Substrat abgeschieden. Der Pulvereinsatz konnte mit der DPAD im Vergleich zur konventionellen PAD von mehreren zehn Gramm auf deutlich unter 100 mg gesenkt werden. Die geringste eingesetzte Pulvermenge betrug dabei sogar nur 10 mg. Die Geometrie der eingesetzten runden Laval-Düse führte zu einer inhomogenen

Schichtdickenverteilung, da das gesamte Pulver durch den engsten Querschnitt („throat“) geführt werden musste. Die erzeugte Schicht war ein kleiner, runder Fleck mit einem etwa glockenförmigen Schichtprofil. Um ein gleichmäßigeres Schichtprofil zu erhalten, wäre eine weitere Optimierung der Düse sinnvoll. Die erzeugten Schichten waren jedoch für eine vollständige Charakterisierung der Schichten ausreichend. Mit dem Material STF35 wurde nachgewiesen, dass die durch DPAD hergestellten Schichten die gleichen typischen Merkmale konventionell herstellter PAD-Schichten besitzen. Im REM war die typische, nanokristalline Struktur der DPAD-Schichten und im XRD die ebenso typische Reflexverbreiterung von Pulver zu Schicht erkennbar. Durch den Daimler-Benz Rockwell-C Haftfestigkeitstest konnte nachgewiesen werden, dass die hergestellten DPAD-Schichten am Substrat exzellent anhaften. Die remanente Änderung der elektrischen Leitfähigkeit nach einer milden Temperaturnachbehandlung ist typisch für PAD-Schichten und konnte mit den STF35-DPAD-Schichten erfolgreich reproduziert werden.

Prozessbezogen lässt sich festhalten, dass die Entwicklung der Laval-Düsen zu einer Verbesserung der Schichtqualität, insbesondere ihrer Rauheit, führte und unerlässlich für die Entwicklung der DPAD war. Während bei der DPAD das Substrat fixiert und das Schichtprofil deshalb glockenförmig ist, könnte künftig durch geschicktes Verfahren des Substrathalters in der konventionellen PAD sehr homogene und glatte Schichten erzeugt werden.

Die Vordrücke der DPAD konnten in der Arbeit für die Beschichtung sensibler Substrate eingestellt werden. Dies ließ die Beschichtung kleiner, sensibler Substrate zu. Als Ausblick lässt sich festhalten, dass die Weiterentwicklung der DPAD zu einem automatisierten Gesamtsystem mit einer automatisierten Pulverzuführung in kleinen Mengen die Erzeugung zahlreicher nebeneinanderliegender Spots in kurzer Zeitfolge ermöglichen würde. Die Automatisierung würde die flächige Beschichtung sensibler Substrate gestatten. Die Auswahl eines geeigneten Pulvers ist in der konventionellen PAD und in der DPAD ein wesentlicher Faktor für einen erfolgreichen Abscheideprozess. Durch die Automatisierung der Bereitstellung vieler kleiner Pulverproben mit unterschiedlichen Synthesebedingungen könnte eine automatisierte DPAD einen Beitrag zur Identifizierung geeigneter Pulver liefern. Die kurzen Prozesszeiten der DPAD würden im Vergleich zur konventionellen PAD deutlich schnellere Abscheideversuche bei gleichzeitig geringerem Pulvereinsatz ermöglichen.

Der zweite Teil dieser Arbeit diente dem Verständnisgewinn, wie Partikel in der PAD abgeschieden werden. Die direkte Beobachtung der Partikel ist aufgrund ihrer Geschwindigkeit und Größe mit optischen Mitteln kaum möglich, weshalb Schlussfolgerungen über den Abscheidemechanismus aktuell nur über einen Vergleich von Partikeln vor der Abscheidung und nach der Abscheidung als Schicht getroffen werden können. Durch die Verwendung von Kern-Schale-Partikeln konnten Unterschiede zwischen Partikel und Schicht herausgearbeitet werden. Dazu wurde das Elementverhältnis zwischen Kern- und Schalenelementen im Ausgangspulver vor der Abscheidung bestimmt. Nach der Abscheidung wurde erneut das Elementverhältnis zwischen Kern- und Schalenelementen bestimmt und es trat eine signifikante Anreicherung der Schalenelemente in der abgeschiedenen Schicht auf. Der Nachweis der Anreicherung erfolgte unter Verwendung zweier unterschiedlicher Materialkombinationen, nämlich von Al_2O_3 -Primärpartikeln mit einer SiO_2 -Schale und von NMC-Primärpartikeln mit einer LiNbO_3 -Schale. Die Al_2O_3 -Primärpartikel wurden in einem CVD-Prozess mit SiO_2 beschichtet und mittels konventioneller PAD direkt abgeschieden. Der Nachweis einer vollständigen Kern-Schale-Struktur erfolgte mittels TEM-EDX. Die Herstellung der NMC: LiNbO_3 -Partikel erfolgte über eine nasschemische Reaktion und wurde aufgrund der geringen Pulvermenge mittels DPAD abgeschieden. Unabhängig davon, ob die Partikel mittels CVD oder nasschemisch hergestellt wurden oder ob die Schichten mittels konventioneller PAD oder DPAD hergestellt wurden, konnte eine Akkumulation von Schalenelementen in der Schicht festgestellt werden. Daraus ließ sich schließen, dass Partikel nicht vollständig abgeschieden wurden, sondern dass nur der äußere Teil des Partikels ausbrach und zur Schichtbildung beitrug. Die Erkenntnis, dass nur ein kleiner Teil des Partikels zur Schichtbildung beitrug, führt zur Frage, ob dem Prozess eine geringe Abscheideeffizienz inhärent ist. Ist eine geringe Abscheideeffizienz inhärent, dann stellt sich die Frage, wie dieser Prozess künftig unter industriellen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten eingesetzt werden kann. Wenn nur ein kleiner Teil des Partikels ausbricht und zur Schichtbildung beiträgt, dann dürfte sich an der Partikelgrößenverteilung kaum etwas ändern. Es stellt sich daher die Frage, ob das Recycling und die direkte Wiederzuführung der Partikel zum Prozess möglich ist. Der mögliche Bruch des Partikels aufgrund des Aufpralls, das Ausbrechen eines Fragments, die Änderung der Partikelmorphologie oder anderer unbekannter abscheidungsrelevanter Größen führt zur Frage, ob eine Wiederverwendung gänzlich ausgeschlossen ist oder ob eine Nachbehandlung möglich ist. Gleichzeitig könnte der Bruchmechanismus genutzt werden, um

Kostenvorteile durch die gezielte Beschichtung günstiger, gut verfügbarer Primärpartikel mit teuren und seltenen Materialien zu erzielen. Diese Fragen bieten Raum für künftige Arbeiten, um die PAD als Beschichtungsverfahren aus dem Labormaßstab in eine industrielle Anwendung zu führen.

Der dritte Teil der vorliegenden Arbeit umfasste die Herstellung von dosimeterartigen Sensoren zur Detektion von NO oder NO₂ als zusätzliches Anwendungsbeispiel der DPAD. Die Ausgangsmaterialien ZnO und KMnO₄-imprägniertes Al₂O₃ wurden im Milligramm-Maßstab zu Schichten verarbeitet und anschließend mit NO₂ (ZnO) bzw. NO (KMnO₄-imprägniertes Al₂O₃) beprobt. Es wurden gezielt kleine NO- bzw. NO₂-Konzentrationen (Größenordnung 100 ppb) gewählt, die mit beiden Dosimetern aufgelöst werden konnten. Für das auf ZnO-basierende NO₂-Dosimeter, das bei Raumtemperatur betrieben wurde, wurde zusätzlich der Einfluss einer milden thermischen Nachbehandlung untersucht, mit der die relative Widerstandsänderung $\Delta R/R_0$ von weniger als 2 % im abgeschiedenen Zustand im Vergleich zu 13 % nach einer Nachbehandlung bei 300 °C gesteigert werden konnte. Das NO-Dosimeter auf Basis von KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃ wurde unter $T = 300$ °C und $T = 350$ °C untersucht. Besonders bei der Betriebstemperatur von $T = 300$ °C zeigte sich nach einigen initialen Zyklen ein stabiles Dosimetersignal und es ließ sich bei $\Delta R/R_0 \approx 25$ % keine Analytdesorption erkennen. Durch die DPAD konnten prinzipiell dosimeterartige NO- bzw. NO₂-Sensoren hergestellt werden, die jedoch in ihren Messkurven Abweichungen von einem idealen Dosimeterverhalten zeigen. Besonders die Ableitungen der relativen Widerstandsänderung waren nicht immer proportional zur Analytkonzentration und es kam teilweise zur Analytdesorption.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden prozesstechnische, anwendungsorientierte, grundlagenbezogene und mechanistische Aspekte der PAD beleuchtet. Die Entwicklung von Laval-Düsen und die DPAD stellen prozesstechnische Erweiterungen zur konventionellen PAD dar, die ein Feld für künftige Optimierungen bleiben. Angewendet wurde die DPAD auf sensorischer Ebene zur Detektion von NO bzw. NO₂. Eine lebenswerte und gesunde Umwelt bedarf des verbreiteten Einsatzes einer präzisen und kostengünstigen Schadstoffüberwachung, zu der der Einsatz der DPAD künftig beitragen kann. Die Arbeit zeigt, dass bei Verwendung von Kern-Schale-Partikeln nur ein kleiner Teil des impaktierenden Partikels, hauptsächlich aus der Schale, zur Schichtbildung beiträgt. Die gewonnenen Erkenntnisse zum Abscheidemechanismus, zur Abscheideeffizienz, zum Pulverrecycling und

zum Bruchmechanismus werfen neue Fragen zu diesen Themen bei der Herstellung von keramischen Schichten bei Raumtemperatur auf.

9 Anhang

9.1 Modellgleichungen der Düsensimulation

Die Gleichungen und die verwendeten Parameter entstammen den Einstellungen der Simulationen. Diese sind entweder direkt aus dem Simulationsprogramm oder dem Benutzerhandbuch von COMSOL Multiphysics®, Version 5.6, S. 309 ff. (CFD Module User's Guide) entnommen [204].

9.1.1 RANS-Gleichungen und Turbulenz-Modellierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur stationäre Berechnungen durchgeführt. Die Gleichungen sind gemäß der Einstein'schen Summenkonvention für kartesische Koordinatensysteme angegeben.

Massenerhaltung:

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (9.1)$$

Impulserhaltung:

$$\rho \frac{u_j \partial u_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_i} (-p \delta_{ij} + \tau_{ij}) + f_i \quad (9.2)$$

Spannungstensor:

$$\tau_{ij} = (\mu + \mu_T) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} (\mu + \mu_T) \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \quad (9.3)$$

Wirbelviskosität:

$$u_i \frac{\partial v^t}{\partial x_i} = C_{b1} S^t v^t - C_{w1} f_w \left(\frac{v^t}{l_w} \right)^2 + \frac{1}{\sigma_v} \frac{\partial}{\partial x_i} \left((v + v^t) \frac{\partial v^t}{\partial x_i} \right) + \frac{C_{b2}}{\sigma_v} \frac{\partial v^t}{\partial x_i} \frac{\partial v^t}{\partial x_i} \quad (9.4)$$

Reziproker Wandabstand:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} \frac{\partial G}{\partial x_i} + \sigma_w G \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_i} = (1 + \sigma_w) G^4 \quad (9.5)$$

Kopplung zwischen reziprokem Wandabstand und Referenzlängenskala:

$$l_w = \frac{1}{G} - \frac{l_{ref}}{2} \quad (9.6)$$

Kopplung zwischen turbulenter dynamischer Viskosität und turbulenter kinematischer Viskosität:

$$\mu_T = \rho v^t f_{v1} \quad (9.7)$$

Zusammenhang der Modellparameter:

$$C_{w1} = \frac{C_{b1}}{\kappa_v^2} + \frac{1+C_{b2}}{\sigma_{\bar{v}}} \quad (9.8)$$

$$f_{v1} = \frac{\chi^3}{\chi^3 + C_{v1}^3} \quad (9.9)$$

$$f_{v2} = 1 - \frac{\chi}{1 + \chi f_{v1}} \quad (9.10)$$

$$\chi = \frac{v^t}{v} \quad (9.11)$$

$$f_w = g \left(\frac{1+C_{w3}^6}{g^6 + C_{w3}^6} \right)^{1/6} \quad (9.12)$$

$$g = r + C_{w2}(r^6 - r) \quad (9.13)$$

$$r = \min \left(\frac{v^t}{S^t \kappa_v^2 l_w^2}, 10 \right) \quad (9.14)$$

$$S^t = \max \left(\Omega + C_{\text{Rot}} \min(0, S - \Omega) + \frac{v^t}{\kappa_v^2 l_w^2} f_{v2}, 0, 3\Omega \right) \quad (9.15)$$

$$\Omega = \sqrt{2\Omega_{ij}\Omega_{ij}} \quad (9.16)$$

$$S = \sqrt{2S_{ij}S_{ij}} \quad (9.17)$$

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (9.18)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (9.19)$$

$$C_{b1} = 0,1355; C_{b2} = 0,622; C_{v1} = 7,1; \sigma_{\bar{v}} = 2/3; C_{w2} = 0,3; C_{w3} = 2; \kappa_v = 0,41; C_{\text{rot}} = 2$$

Energieerhaltung:

$$\rho c_p u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} = Q + Q_p + Q_{vd} \quad (9.20)$$

Gesetz von Fourier:

$$q_i = -k \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (9.21)$$

Dichte aus dem idealen Gasgesetz:

$$\rho = \frac{p_A}{R_S T} \quad (9.22)$$

Beiträge zur Energieerhaltung:

$$Q_{vd} = \mu \left(\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (9.23)$$

$$Q_p = \alpha_p T u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (9.24)$$

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (9.25)$$

Sutherland-Modell der dynamischen Viskosität:

$$\mu = \mu_{ref} \left(\frac{T}{T_{\mu,ref}} \right)^{3/2} \frac{T_{\mu,ref} + S_{\mu}}{T + S_{\mu}} \quad (9.26)$$

$$\mu_{ref} = 1,716 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}; T_{\mu,ref} = 273 \text{ K}; S_{\mu} = 111 \text{ K}$$

Sutherland-Modell der Wärmeleitfähigkeit:

$$k = k_{ref} \left(\frac{T}{T_{k,ref}} \right)^{3/2} \frac{T_{k,ref} + S_k}{T + S_k} \quad (9.27)$$

$$k_{ref} = 0,0241 \text{ W } (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}; T_{k,ref} = 273 \text{ K}; S_k = 194 \text{ K}$$

9.1.2 Vernetzung der simulierten Gebiete

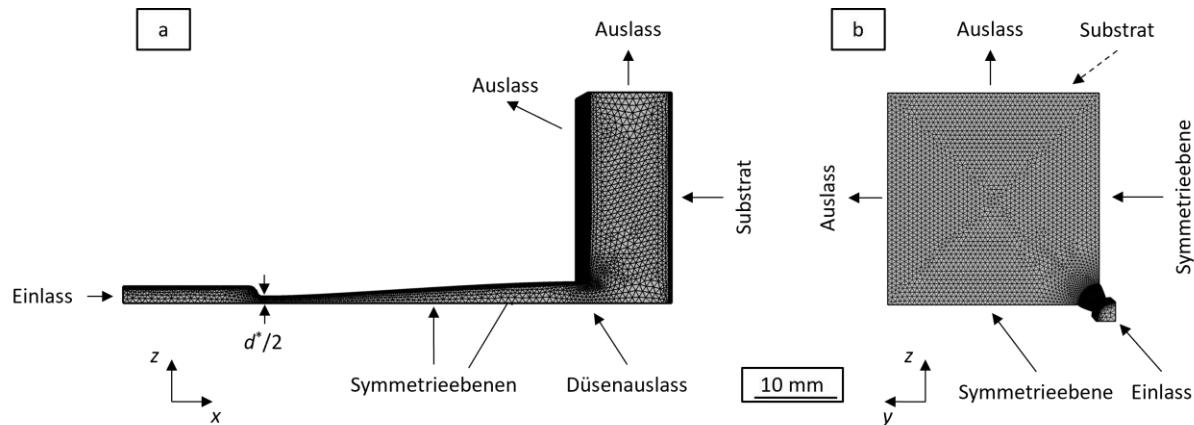


Abbildung 43: Vernetzung eines Viertels der elliptischen Düse in der (a) xz-Ebene (Seitenansicht) und (b) yz-Ebene (Frontalansicht). Das Modell ist in insgesamt 340532 Elemente aufgeteilt, was zu einem Element-Volumenverhältnis von $4,5 \cdot 10^{-4}$ führt.

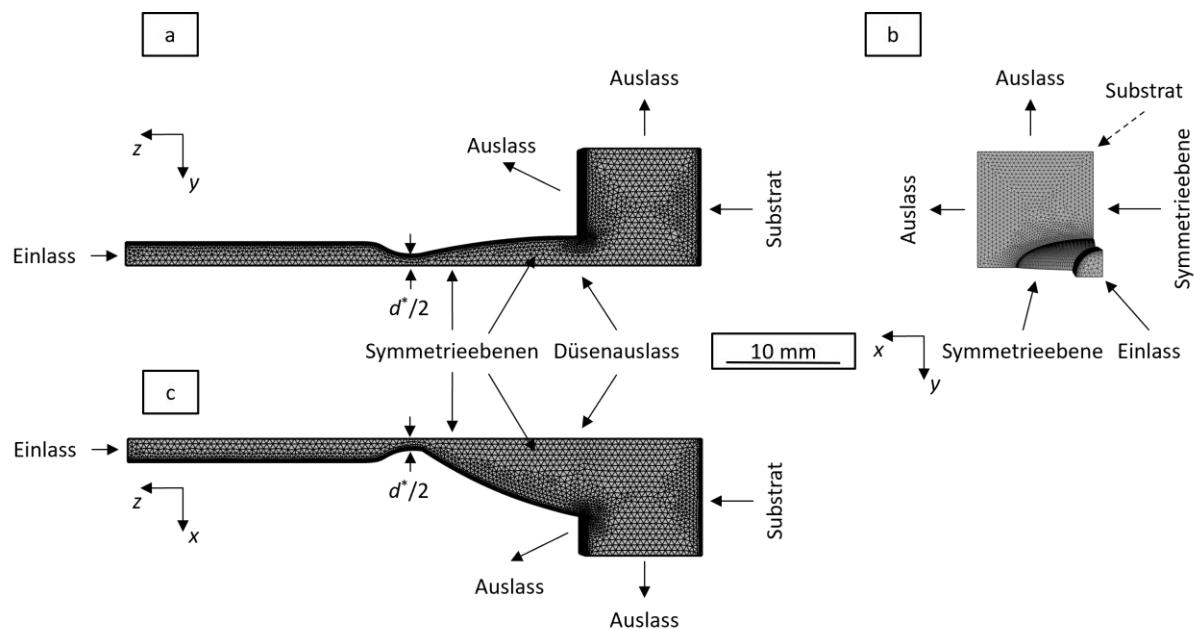


Abbildung 44: Vernetzung eines Viertels der elliptischen Laval-Düse in der (a) yz-Ebene (Seitenansicht der kleinen Halbachse), (b) xy-Ebene (Frontalansicht) und (c) xz-Ebene (Seitenansicht der großen Halbachse). Das Modell ist in insgesamt 251894 Elemente aufgeteilt, was zu einem Element-Volumenverhältnis von $1,2 \cdot 10^{-3}$ führt.

9.2 Ergänzende Informationen zu den dosimeterartigen Sensoren

9.2.1 Parameter und Ableitungen der Signale der ZnO-basierten NO₂-Dosimeter

Die Referenzwiderstände R_0 wurden mit einer Effektivspannung von 100 mV bei einer Messfrequenz von 1 Hz bestimmt.

Tabelle 6: Referenzwiderstände R_0 zur Bestimmung der relativen Widerstandsänderung.

$T_{\text{anneal}} / ^\circ\text{C}$	$R_0 / \text{M}\Omega$
RT	32,30
100	4,79
200	17,13
300	10,84
400	4,12

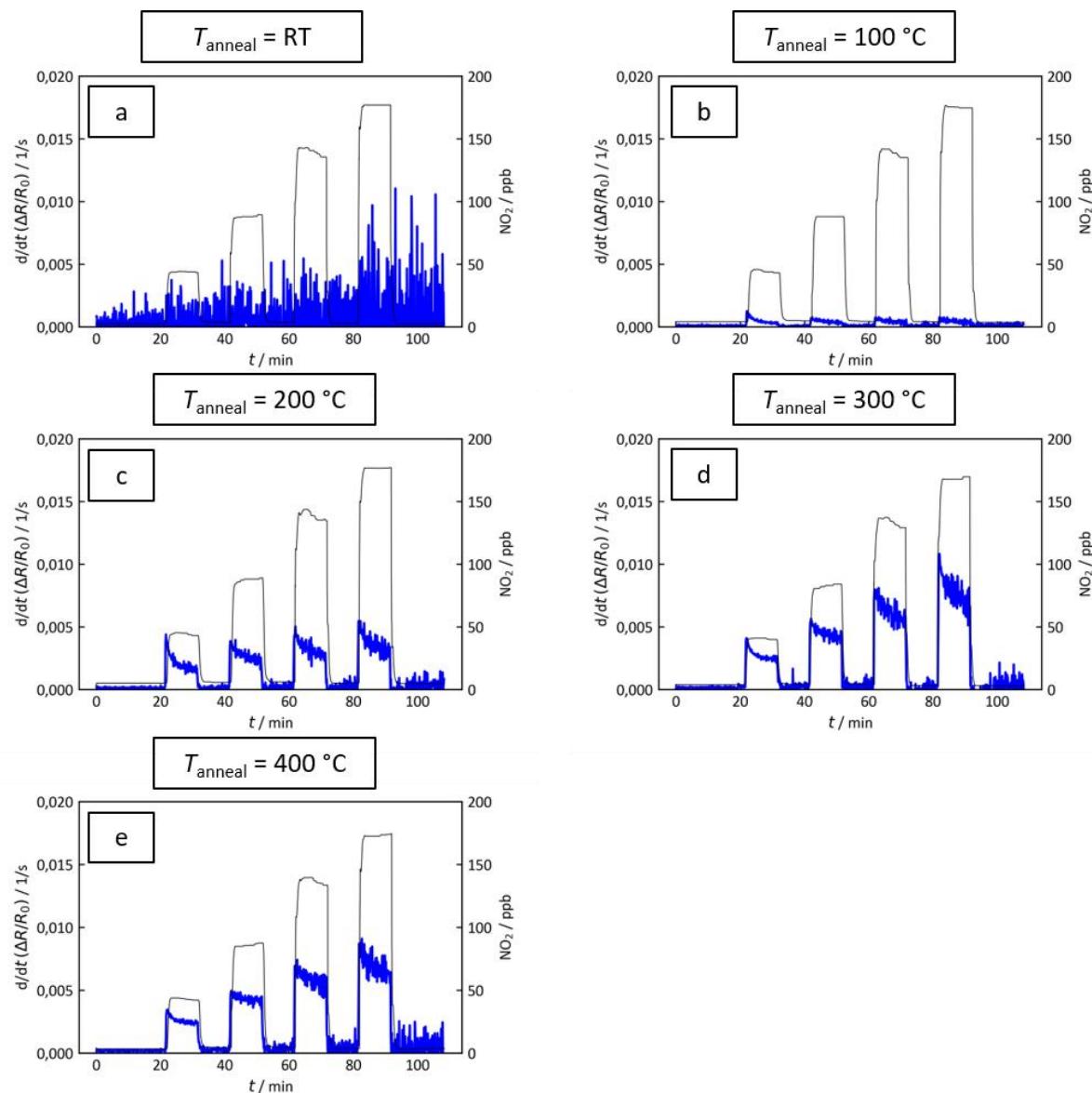


Abbildung 45: Ableitung der relativen Widerstandsänderung bei unterschiedlichen Annealing-Temperaturen: (a) Raumtemperatur („as-deposited“-State, kein Annealing), (b) $T_{\text{anneal}} = 100^\circ\text{C}$, (c) $T_{\text{anneal}} = 200^\circ\text{C}$, (d) $T_{\text{anneal}} = 300^\circ\text{C}$ und (e) $T_{\text{anneal}} = 400^\circ\text{C}$. Die Kurven in den Abbildungen wurden aus den zeitl. Ableitungen der Messkurven in Abbildung 40 gewonnen.

9.2.2 Parameter der Signale KMnO₄-imprägniertem Al₂O₃-basierten NO-Dosimeter

Die Referenzwiderstände R_0 wurden bei einer Effektivspannung von 1 V bei den in Tabelle 7 aufgeführten Messfrequenzen gemessen. Die Messfrequenzen sind Ergebnis einer vorherigen Impedanzmessung, bei denen ein Frequenzspektrum von 10⁷ Hz bis 0,1 Hz abgetastet wurde. Als Messfrequenz für die Widerstandsbestimmung wurde diejenige Frequenz aus dem Impedanzspektrum ausgewählt, die möglichst nahe an der Realteilachse lag.

Tabelle 7: Referenzwiderstände R_0 zur Bestimmung der relativen Widerstandsänderung.

$T / ^\circ\text{C}$	$R_0 / \text{M}\Omega$	Messfrequenz / Hz
300	8,5	2222
350	2,2	6097

Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
AAS	Atmospheric Aerosol Spray
ADM	Aerosol-Depositionsmethode
BSE	RückstreuElektronen
CLD	Chemilumineszenzdetektion
CVD	Chemical Vapor Deposition
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DLP	Digital Light Processing (3D-Druck Methode)
DPAD	Diskontinuierliche Pulveraerosol-Depositionsmethode
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie
EsB	Energiegefilterte RückstreuElektronen
FE	Finite Elemente
FIB	Ionenfeinstrahlen
GSV	Granule Spray in Vacuum
HAD	Hybrid Aerosol Deposition
IDE	Interdigitalelektrode
LSM	Laserscanning-Mikroskop
MD	Molecular Dynamics
PAD	Pulveraerosol-Depositionsmethode
PGV	Partikelgrößenverteilung
PVD	Physical Vapor Deposition
RANS-Gleichungen	Reynolds-gemittelte Navier-Stokes-Gleichungen
REM	Rasterelektronen-Mikroskopie
RTIC	Room Temperature Impact Consolidation
SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronen-Mikroskopie
UV	Ultraviolett
VCS	Vacuum Cold Spray
VKS	Vacuum Kinetic Spray
Abkürzung	Bedeutung

XRD	Röntgenbeugung	
Chemische Verbindung	Bedeutung	
ABS	Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer	
Al_2O_3	Aluminiumoxid	
KMnO_4	Kaliumpermanganat	
LiNbO_3	Lithiumniobat	
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxid	
NO	Stickstoffmonoxid	
NO_2	Stickstoffdioxid	
NO_x	Stickstoffoxide	
STF	Eisensubstituiertes Strontiumtitanat	
$\text{SrTi}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35)	Eisensubstituiertes Strontiumtitanat mit 35 % Eisenanteil	
TEOS	Tetraethylorthosilikat	
TiO_2	Titanoxid	
ZnO	Zinkoxid	
Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeit
a_t	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeit im Ruhezustand
$a_{\text{He}}, a_{\text{Luft}}, a_{\text{N}_2}, a_{\text{O}_2}$	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeiten der zugehörigen Gase
a_{Ar}		Helium, Luft, Stickstoff, Sauerstoff
A	mm^2	Beschichtungsfläche
A^*	mm^2	Kritische Querschnittsfläche der Laval-Düse
A_{aus}	mm^2	Auslassfläche einer Düse
$A_{\text{SiO}_2}, A_{\text{Al}_2\text{O}_3}, A_{\text{LiNbO}_3}, A_{\text{NMC}}$	px^2	Fläche eines zugeordneten Elements (SiO_2 , Al_2O_3 , LiNbO_3 oder NMC) auf einem Digitalbild
c	ppb	Konzentration
c_p	$\text{J} (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
C_{b1}, C_{b2}	1	Konstanten zur Berechnung der Wirbelviskosität

Symbol	Einheit	Bedeutung
$C_{\text{rot}}, C_{v1}, C_{w1}, C_{w2}, C_{w3}$	1	Konstanten in den Modellparametern der Spalart-Allmaras-Gleichungen
d	μm	Fingerdicke der IDE-Struktur
d_{aus}	mm	Auslassdurchmesser der Düse
$d_{\text{aus,a}}$	mm	Große Halbachse des Auslasses der ellipt. Düse
$d_{\text{aus,b}}$	mm	Kleine Halbachse des Auslasses der ellipt. Düse
D	$\text{ppb}\cdot\text{s}$	Dosis
d^*	mm	Kritischer Durchmesser der Laval-Düse
d_p	μm	Partikeldurchmesser
f_i	$\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$	i-te Komponente der volumenbezogenen Volumenkräfte
f_{v1}, f_{v2}, f_w	1	Konstanten in den Modellparametern der Spalart-Allmaras-Gleichungen
F_{geo}	1	Geometriefaktor
g	1	Dämpfungsfaktor
G	m^{-1}	Reziproker Wandabstand
h	nm	Schichtdicke
k	$\text{W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
k_{ref}	$\text{W} (\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	Referenzwärmeleitfähigkeit
l	μm	Fingerlänge der IDE-Struktur
l_w	m	Wandabstand
L	m	Charakteristische Länge
Ma	1	Mach-Zahl
Ma_{ein}	1	Mach-Zahl am Einlass
m_{aus}	mg	Ausgetragene Pulvermasse
n	1	Fingerpaare der IDE-Struktur
p	bar	Druck
p_A	bar	Umgebungsdruck
p_{aus}	bar	Auslassdruck
p_{ein}	bar	Einlassdruck
p_i	bar	Druck an der Stelle i entlang der Stromlinie

Symbol	Einheit	Bedeutung
p_t	bar	Druck im Ruhezustand
q_i	W m^{-2}	i-te Komponente der Wärmestromdichte
Q	J	Wärme
Q_p	J	Volumenänderungsarbeit
Q_{vd}	J	Volumendissipation
r	1	Dämpfungsfaktor
R	Ω	Widerstand
R_0	Ω	Referenzwiderstand
R_a	μm	Mittenrauwert
R_s	$\text{J} (\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	Spezifische Gaskonstante
R_z	μm	Gemittelte Rautiefe
Re	1	Reynolds-Zahl
RT	K	Raumtemperatur
S	N m^{-2}	Dehnrate
S_{ij}	N m^{-2}	Einträge des Dehnratentensors
S^t	N m^{-2}	Skalare Kenngröße zur Abschätzung der Beiträge zwischen Turbulenztransport und Dissipation
S_k	K	Sutherland-Konstante zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit
S_μ	K	Sutherland-Konstante zur Berechnung der dynamischen Viskosität
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
T_{ein}	K	Einlasstemperatur
$T_{k,\text{ref}}$	K	Temperatur zur Referenzwärmeleitfähigkeit
$T_m, T_{m,Cu}, T_{m,Al_2O_3},$ $T_{m,SiO_2}, T_{m,TiO_2},$ T_{m,ZrO_2}	K	Schmelztemperaturen von Cu, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 und TiO_2
T_t	K	Temperatur im Ruhezustand
$T_{\mu,\text{ref}}$	K	Referenztemperatur zur dynamischen Referenzviskosität

Symbol	Einheit	Bedeutung
$ \vec{u} , \vec{u}_{\max} $	m s^{-1}	Betrag der (maximalen) Gasgeschwindigkeit
u_i, u_j, u_k	m s^{-1}	i-te, j-te bzw. k-te Komponente des Geschwindigkeitsvektors
U	V	Spannung
$\dot{V}, \dot{V}_{\text{TEOS}}, \dot{V}_{\text{Al}_2\text{O}_3},$ $\dot{V}_{\text{Generator}}, \dot{V}_{\text{Düse}}$	l min^{-1}	Volumenströme zur Einstellung der Abscheideparameter und der Pulversynthese der Kern-Schale-Partikel
w	μm	Fingerabstand der IDE-Struktur
x_i	m	i-te Komponente des Ortsvektors
x, y, z	m	Raumrichtungen des dreidimensionalen, kartesischen Koordinatensystems
α_p	K^{-1}	Raumausdehnungskoeffizient
γ	1	Isentropenexponent
δ_{ij}	1	Kronecker-Delta
η	%	Abscheideeffizienz
ϑ	°	Bragg-Winkel
K_v	1	Konstante in den Modellparametern der Spalart-Allmaras-Gleichungen
μ	Pa s	Dynamische Viskosität
μ_{ref}	Pa s	Dynamische Referenzviskosität
μ_t	Pa s	Turbulente, dynamische Viskosität
ν	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Kinematische Viskosität
ν^t	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Turbulente, kinematische Viskosität
ν_{ein}^t	$\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$	Turbulente, kinematische Viskosität am Einlass
ρ_{STF35}	kg m^{-3}	Dichte von STF35
ϱ	kg m^{-3}	Dichte
ϱ_i	kg m^{-3}	Dichte an der Stelle i entlang der Stromlinie
ϱ_t	kg m^{-3}	Dichte im Ruhezustand
σ	S cm^{-1}	Elektrische Leitfähigkeit
σ_m	GPa	Mechanische (Druck-) Spannung
σ_w	N m^{-2}	Wandschubspannung

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\sigma_{\bar{v}}$	1	Konstante zur Berechnung der Wirbelviskosität
τ_{ij}	N m ⁻²	Elemente des Spannungstensors
χ	1	Verhältnis zwischen turbulenter kinematischer Viskosität und der kinematischen Viskosität
Ω	N m ⁻²	Rotationsrate
Ω_{ij}	N m ⁻²	Einträge des Rotationstensors

Urheberrechtshinweise

In dieser Arbeit werden eigene Daten, Tabellen und Abbildungen verwendet, die z.T. in ähnlicher Form in begutachteten Zeitschriften publiziert wurden. Zusätzlich werden Abbildungen aus fremden Quellen in teils veränderter Form zum besseren Verständnis nachgedruckt. Allen Abbildungen ist gemein, dass entweder eine schriftliche Genehmigung des Rechteinhabers zum Nachdruck vorliegt oder diese unter CC BY 4.0 Lizenz veröffentlicht und kenntlich gemacht wurden. Nachfolgende Auflistung fasst diese nochmals zusammen:

Fremdquellen:

Kapitel 2.2

Abbildung 2 entnommen aus [22] und angepasst von M. Linz (CC BY 4.0 Lizenz).

Abbildung 3 entnommen aus [25] und angepasst von M. Linz (CC BY 4.0 Lizenz).

Kapitel 4.1

Abbildung 4 entnommen aus [186]. Mit freundlicher Genehmigung des Shaker-Verlags.

Kapitel 5.1

Abbildung 11 und Abbildung 12 entnommen aus [203]. Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature.

In dieser Arbeit sind Abbildungen eigener Publikationen in Teils abgeänderter Form zu finden. Nachfolgend die Auflistung eigener Abbildungen, sortiert nach den Publikationen. Auf eine gesonderte Kenntlichmachung unter den jeweiligen Abbildungen wurde verzichtet.

Abbildung 1, Abbildung 21, Abbildung 22, Abbildung 23, Abbildung 24, Abbildung 25, Abbildung 26 und Abbildung 27 entnommen aus [49] und angepasst von M. Linz (CC BY 4.0 Lizenz).

Abbildung 7, Abbildung 8, Abbildung 9, Abbildung 10, Abbildung 29, Abbildung 30, Abbildung 31, Abbildung 32, Abbildung 33, Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36 entnommen aus [48] und angepasst von M. Linz (CC BY 4.0 Lizenz).

Literaturverzeichnis

- [1] F. Izzo, A. Ciotola, V. Guarino, M. Verde, A. de Bonis, C. Germinario, C. Capaldi, V. Morra: Focusing on red and black engobes in Roman pottery from Cumae (southern Italy): Pompeian Red Ware and Graue Platten ceramic productions, *J. Archaeol. Sci. Rep.*, **47**, 103778 (2023), doi: 10.1016/j.jasrep.2022.103778
- [2] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz: Moderne Beschichtungsverfahren, Wiley-VCH, Weinheim (2005), doi: 10.1002/3527604278
- [3] V.S.K.G. Kelekanjeri, W.B. Carter, J.M. Hampikian: Deposition of α -alumina via combustion chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, **515**, 1905–1911 (2006), doi: 10.1016/j.tsf.2006.07.033
- [4] A. Aryasomayajula, N.X. Randall, M.H. Gordon, D. Bhat: Tribological and mechanical properties of physical vapor deposited alpha alumina thin film coating, *Thin Solid Films*, **517**, 819–823 (2008), doi: 10.1016/j.tsf.2008.06.019
- [5] T.I. Selinder, E. Coronel, E. Wallin, U. Helmersson: α -Alumina coatings on WC/Co substrates by physical vapor deposition, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **27**, 507–512 (2009), doi: 10.1016/j.ijrmhm.2008.10.007
- [6] E. Irissou, J.-G. Legoux, B. Arsenault, C. Moreau: Investigation of Al-Al₂O₃ Cold Spray Coating Formation and Properties, *J Therm Spray Tech*, **16**, 661–668 (2007), doi: 10.1007/s11666-007-9086-8
- [7] Y. Zhao, Y. Wang, Z. Yu, M.-P. Planche, F. Peyraud, H. Liao, A. Lasalle, A. Allimant, G. Montavon: Microstructural, mechanical and tribological properties of suspension plasma sprayed YSZ/h-BN composite coating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 4512–4522 (2018), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.007
- [8] A. Billard, F. Maury, P. Aubry, F. Balbaud-Célérier, B. Bernard, F. Lomello, H. Maskrot, E. Meillot, A. Michau, F. Schuster: Emerging processes for metallurgical coatings and thin films, *C. R. Phys.*, **19**, 755–768 (2018), doi: 10.1016/j.crhy.2018.10.005
- [9] J. Akedo, I. Masaaki, R. Maeda: New functional ceramic deposition method for MEMS, *Ferroelectrics*, **224**, 331–337 (1999), doi: 10.1080/00150199908210584
- [10] J. Akedo, M. Lebedev: Microstructure and Electrical Properties of Lead Zirconate Titanate (Pb(Zr₅₂/Ti₄₈)O₃) Thick Films Deposited by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 5397–5401 (1999), doi: 10.1143/JJAP.38.5397

- [11] J. Akedo, M. Lebedev: Piezoelectric properties and poling effect of Pb(Zr, Ti)O₃ thick films prepared for microactuators by aerosol deposition, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1710 (2000), doi: 10.1063/1.1309029
- [12] J. Akedo, M. Lebedev: Influence of Carrier Gas Conditions on Electrical and Optical Properties of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films Prepared by Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 5528–5532 (2001), doi: 10.1143/JJAP.40.5528
- [13] S. Kashu, E. Fuchita, T. Manabe, C. Hayashi: Deposition of Ultra Fine Particles Using a Gas Jet, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L910-L912 (1984), doi: 10.1143/JJAP.23.L910
- [14] R. Werner, J.S. Matejka, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: From Thermoelectric Powder Directly to Thermoelectric Generators: Flexible Bi₂Te₃ Films on Polymer Sheets Prepared by the Powder Aerosol Deposition Method at Room Temperature, *Energy Technol.*, **10**, 2101091 (2022), doi: 10.1002/ente.202101091
- [15] Y. Taira, H. Hatono, M. Mizukane, M. Tokita, M. Atsuta: Effect of ceramic coating by aerosol deposition on abrasion resistance of a resin composite material, *Dent. Mater. J.*, **25**, 700–705 (2006)
- [16] H. Kim, Y.J. Yoon, J. Kim, S. Nam: Application of Al₂O₃-based polyimide composite thick films to integrated substrates using aerosol deposition method, *Mater. Sci. Eng., B*, **161**, 104–108 (2009), doi: 10.1016/j.mseb.2008.12.041
- [17] M.-Y. Cho, D.-W. Lee, P.-J. Ko, S.-M. Koo, J. Kim, Y.-K. Choi, J.-M. Oh: Adhesive Mechanism of Al₂O₃/Cu Composite Film via Aerosol Deposition Process for Application of Film Resistor, *Electron. Mater. Lett.*, **32**, 11 (2019), doi: 10.1007/s13391-018-00111-w
- [18] M.-Y. Cho, D.-W. Lee, I.-S. Kim, W.-H. Lee, J.-W. Yoo, P.-J. Ko, S.-M. Koo, Y.-K. Choi, J.-M. Oh: Formation of silver films for advanced electrical properties by using aerosol deposition process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF05 (2018), doi: 10.7567/JJAP.57.11UF05
- [19] D.-W. Lee, M.-Y. Cho, I.-S. Kim, Y.-N. Kim, D. Lee, S.-M. Koo, C. Park, J.-M. Oh: Experimental and numerical study for Cu metal coatings at room temperature via powder spray process, *Surf. Coat. Technol.*, **353**, 66–74 (2018), doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.075
- [20] D.-W. Lee, O.-Y. Kwon, W.-J. Cho, J.-K. Song, Y.-N. Kim: Characteristics and Mechanism of Cu Films Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 162 (2016), doi: 10.1186/s11671-016-1378-9

- [21] N. Leupold, S. Denneler, G. Rieger, R. Moos: Powder Treatment for Increased Thickness of Iron Coatings Produced by the Powder Aerosol Deposition Method and Formation of Iron–Alumina Multilayer Structures, *J. Therm. Spray Technol.*, **30**, 480–487 (2021), doi: 10.1007/s11666-020-01098-3
- [22] D. Hanft, J. Exner, M. Schubert, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **6**, 147–182 (2015), doi: 10.4416/JCST2015-00018
- [23] M. Schubert, D. Hanft, T. Nazarenus, J. Exner, M. Schubert, P. Nieke, P. Glosse, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: Powder aerosol deposition method - novel applications in the field of sensing and energy technology, *Funct. Mater. Lett.*, **12**, 1930005 (2019), doi: 10.1142/S1793604719300056
- [24] J. Exner, T. Nazarenus, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: What Happens during Thermal Post-Treatment of Powder Aerosol Deposited Functional Ceramic Films? Explanations Based on an Experiment-Enhanced Literature Survey, *Adv. Mater.*, **32**, 1908104 (2020), doi: 10.1002/adma.201908104
- [25] J. Akedo: Room temperature impact consolidation and application to ceramic coatings: aerosol deposition method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 101–116 (2020), doi: 10.2109/jcersj2.19196
- [26] X. Wang, R.A. Paredes Camacho, X. Xu, Y. Wang, Y. Qiang, H. Kungl, R.-A. Eichel, Y. Zhang, L. Lu: Aerosol deposition technology and its applications in batteries, *Nano Mater. Sci.*, **6** (2023), doi: 10.1016/j.nanoms.2023.11.002
- [27] J. Iwasawa, R. Nishimizu, M. Tokita, M. Kiyohara, K. Uematsu: Plasma-Resistant Dense Yttrium Oxide Film Prepared by Aerosol Deposition Process, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2327–2332 (2007), doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01738.x
- [28] K. Sahner, M. Kaspar, R. Moos: Assessment of the novel aerosol deposition method for room temperature preparation of metal oxide gas sensor films, *Sens. Actuators, B*, **139**, 394–399 (2009), doi: 10.1016/j.snb.2009.03.011
- [29] J. Exner, G. Albrecht, D. Schönauer-Kamin, J. Kita, R. Moos: Pulsed Polarization-Based NO_x Sensors of YSZ Films Produced by the Aerosol Deposition Method and by Screen-Printing, *Sensors*, **17**, 1715 (2017), doi: 10.3390/s17081715

- [30] M. Bektas, T. Stöcker, A. Mergner, G. Hagen, R. Moos: Combined resistive and thermoelectric oxygen sensor with almost temperature-independent characteristics, *J. Sens. Sens. Syst.*, **7**, 289–297 (2018), doi: 10.5194/jsss-7-289-2018
- [31] M. Bektas, D. Hanft, D. Schönauer-Kamin, T. Stöcker, G. Hagen, R. Moos: Aerosol-deposited BaFe_{0.7}Ta_{0.3}O_{3-δ} for nitrogen monoxide and temperature-independent oxygen sensing, *J. Sens. Sens. Syst.*, **3**, 223–229 (2014), doi: 10.5194/jsss-3-223-2014
- [32] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol Codeposition of Ceramics: Mixtures of Bi₂O₃-TiO₂ and Bi₂O₃-V₂O₅, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 717–723 (2014), doi: 10.1111/jace.13364
- [33] J. Exner, P. Fuierer, R. Moos: Aerosol deposition of (Cu,Ti) substituted bismuth vanadate films, *Thin Solid Films*, **573**, 185–190 (2014), doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.037
- [34] J. Exner, M. Hahn, M. Schubert, D. Hanft, P. Fuierer, R. Moos: Powder requirements for aerosol deposition of alumina films, *Adv. Powder Technol.*, **26**, 1143–1151 (2015), doi: 10.1016/j.apt.2015.05.016
- [35] J. Exner, J. Kita, R. Moos: In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition, *J. Mater. Sci.*, **54**, 13619–13634 (2019), doi: 10.1007/s10853-019-03844-7
- [36] J. Exner, M. Linz, J. Kita, R. Moos: Making Powder Aerosol Deposition accessible for small amounts: A novel & modular approach to produce dense ceramic films, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **18**, 2178-2196 (2021), doi: 10.1111/ijac.13841
- [37] J. Exner, T. Nazarenus, J. Kita, R. Moos: Dense Y-doped ion conducting perovskite films of BaZrO₃, BaSnO₃, and BaCeO₃ for SOFC applications produced by powder aerosol deposition at room temperature, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **45**, 10000-10016 (2020), doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.164
- [38] J. Exner, H. Pöpke, F.-M. Fuchs, J. Kita, R. Moos: Annealing of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Films Produced by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **11**, 2072 (2018), doi: 10.3390/ma11112072
- [39] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, J. Kita, R. Moos: How to treat powders for the room temperature aerosol deposition method to avoid porous, low strength ceramic films, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **39**, 592-600 (2019), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.08.008
- [40] J. Exner, M. Schubert, D. Hanft, T. Stöcker, P. Fuierer, R. Moos: Tuning of the electrical conductivity of Sr(Ti,Fe)O₃ oxygen sensing films by aerosol co-deposition with Al₂O₃, *Sens. Actuators, B*, **230**, 427–433 (2016), doi: 10.1016/j.snb.2016.02.033

- [41] P. Glosse, S. Denneler, O. Stier, R. Moos: Investigation of the Powder Aerosol Deposition Method Using Shadowgraph Imaging, *Materials*, **14** (2021), doi: 10.3390/ma14102502
- [42] D. Hanft, M. Bektas, R. Moos: Powder Pre-Treatment for Aerosol Deposition of Tin Dioxide Coatings for Gas Sensors, *Materials*, **11**, 1342 (2018), doi: 10.3390/ma11081342
- [43] D. Hanft, J. Exner, R. Moos: Thick-films of garnet-type lithium ion conductor prepared by the Aerosol Deposition Method: The role of morphology and annealing treatment on the ionic conductivity, *J. Power Sources*, **361**, 61–69 (2017), doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.06.061
- [44] D. Hanft, P. Glosse, S. Denneler, T. Berthold, M. Oomen, S. Kauffmann-Weiss, F. Weis, W. Häßler, B. Holzapfel, R. Moos: The Aerosol Deposition Method: A Modified Aerosol Generation Unit to Improve Coating Quality, *Materials*, **11**, 1572 (2018), doi: 10.3390/ma11091572
- [45] S. Kauffmann-Weiss, W. Hässler, E. Guenther, J. Scheiter, S. Denneler, P. Glosse, T. Berthold, M. Oomen, T. Arndt, T. Stöcker; *et al.*: Superconducting Properties of Thick Films on Hastelloy Prepared by the Aerosol Deposition Method With *Ex Situ* MgB₂ Powder, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, **27**, 6200904 (2017), doi: 10.1109/TASC.2017.2669479
- [46] N. Leupold, M. Schubert, J. Kita, R. Moos: Influence of High Temperature Annealing on the Dielectric Properties of Alumina Films Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850022 (2018), doi: 10.1142/S1793604718500224
- [47] N. Leupold, A.L. Seibel, R. Moos, F. Panzer: Electrical Conductivity of Halide Perovskites Follows Expectations from Classical Defect Chemistry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2882–2889 (2021), doi: 10.1002/ejic.202100381
- [48] M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, R. Moos: Revealing The Deposition Mechanism of The Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles, *Adv. Mater.*, **36**, 2308294 (2023), doi: 10.1002/adma.202308294
- [49] M. Linz, J. Exner, J. Kita, F. Bühner, M. Seipenbusch, R. Moos: Discontinuous Powder Aerosol Deposition: An Approach to Prepare Films Using Smallest Powder Quantities, *Coatings*, **11**, 844 (2021), doi: 10.3390/coatings11070844

- [50] M. Linz, J. Exner, T. Nazarenus, J. Kita, R. Moos: Mobile sealing and repairing of damaged ceramic coatings by powder aerosol deposition at room temperature, *Open Ceram.*, **10**, 100253 (2022), doi: 10.1016/j.oceram.2022.100253
- [51] T. Nazarenus, K. Schlesier, F. Lebeda, M. Retsch, R. Moos: Microstrain release decouples electronic and thermal conductivity in powder aerosol deposited films, *Mater. Lett.*, **322**, 132461 (2022), doi: 10.1016/j.matlet.2022.132461
- [52] T. Nazarenus, J. Kita, R. Moos, J. Exner: Laser-Annealing of Thermoelectric CuFe_{0.98}Sn_{0.02}O₂ Films Produced by Powder Aerosol Deposition Method, *Adv. Mater. Interfaces*, **7**, 2001114 (2020), doi: 10.1002/admi.202001114
- [53] T. Nazarenus, K. Schlesier, S. Biberger, J. Exner, J. Kita, A. Köhler, R. Moos: Posttreatment of powder aerosol deposited oxide ceramic films by high power LED, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **19**, 1–14 (2022), doi: 10.1111/ijac.13977
- [54] T. Nazarenus, J. Schneider, L. Hennerici, R. Moos, J. Kita: Energy estimation of the post-treatment process for powder aerosol deposited solid electrolyte films, *Funct. Mater. Lett.*, **16** (2023), doi: 10.1142/S1793604723500145
- [55] T. Nazarenus, Y. Sun, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition as a Method to Produce Garnet-Type Solid Ceramic Electrolytes: A Study on Electrochemical Film Properties and Industrial Applications, *Energy Technol.*, **9**, 2100211 (2021), doi: 10.1002/ente.202100211
- [56] P. Nieke, J. Kita, M. Häming, R. Moos: Manufacturing Dense Thick Films of Lunar Regolith Simulant EAC-1 at Room Temperature, *Materials*, **12**, 487 (2019), doi: 10.3390/ma12030487
- [57] F. Panzer, D. Hanft, T.P. Gujar, F.-J. Kahle, M. Thelakkat, A. Köhler, R. Moos: Compact Layers of Hybrid Halide Perovskites Fabricated via the Aerosol Deposition Process—Uncoupling Material Synthesis and Layer Formation, *Materials*, **9**, 277 (2016), doi: 10.3390/ma9040277
- [58] D. Paulus, J. Kita, R. Moos: Relaxation behavior of intrinsic compressive stress in powder aerosol co-deposited films: Rethinking PAD films as nanomaterials, *Ceram. Int.*, **49**, 38375–38381 (2023), doi: 10.1016/j.ceramint.2023.09.065
- [59] M. Schubert, J. Exner, R. Moos: Influence of Carrier Gas Composition on the Stress of Al₂O₃ Coatings Prepared by the Aerosol Deposition Method, *Materials*, **7**, 5633–5642 (2014), doi: 10.3390/ma7085633

- [60] M. Schubert, M. Hahn, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Effect of substrate hardness and surface roughness on the film formation of aerosol-deposited ceramic films, *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750045 (2017), doi: 10.1142/S179360471750045X
- [61] M. Schubert, N. Leupold, J. Exner, J. Kita, R. Moos: High-Temperature Electrical Insulation Behavior of Alumina Films Prepared at Room Temperature by Aerosol Deposition and Influence of Annealing Process and Powder Impurities, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 870–879 (2018), doi: 10.1007/s11666-018-0719-x
- [62] M. Schubert, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: Oxygen partial pressure dependency of the electrical conductivity of aerosol deposited alumina films between 650 °C and 900 °C, *Mater. Lett.*, **245**, 208–210 (2019), doi: 10.1016/j.matlet.2019.02.094
- [63] M. Schubert, J. Kita, C. Münch, R. Moos: Analysis of the characteristics of thick-film NTC thermistor devices manufactured by screen-printing and firing technique and by room temperature aerosol deposition method (ADM), *Funct. Mater. Lett.*, **10**, 1750073 (2017), doi: 10.1142/S1793604717500734
- [64] M. Schubert, J. Kita, C. Münch, R. Moos: Investigation of the *in situ* calcination of aerosol co-deposited NiO-Mn₂O₃ films, *Funct. Mater. Lett.*, **12**, 1950039 (2019), doi: 10.1142/S1793604719500395
- [65] M. Schubert, C. Münch, S. Schuurman, V. Poulaïn, J. Kita, R. Moos: Characterization of nickel manganite NTC thermistor films prepared by aerosol deposition at room temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 613–619 (2018), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.005
- [66] M. Schubert, C. Münch, S. Schuurman, V. Poulaïn, J. Kita, R. Moos: Thermal Treatment of Aerosol Deposited NiMn₂O₄ NTC Thermistors for Improved Aging Stability, *Sensors*, **18**, 3982 (2018), doi: 10.3390/s18113982
- [67] M. Schubert, C. Münch, S. Schuurman, V. Poulaïn, J. Kita, R. Moos: Novel Method for NTC Thermistor Production by Aerosol Co-Deposition and Combined Sintering, *Sensors*, **19**, 1632 (2019), doi: 10.3390/s19071632
- [68] T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos: Influence of Oxygen Partial Pressure during Processing on the Thermoelectric Properties of Aerosol-Deposited CuFeO₂, *Materials*, **9**, 227 (2016), doi: 10.3390/ma9040227

- [69] N. Donker, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: Mixed-Potential Ammonia Sensor Based on a Dense Yttria-Stabilized Zirconia Film Manufactured at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition, *Sensors*, **24**, 811 (2024), doi: 10.3390/s24030811
- [70] D. Paulus, S. Bresch, R. Moos, D. Schönauer-Kamin: Powder aerosol deposited calcium cobaltite as textured P-type thermoelectric material with power factors approaching single crystal values, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **44**, 116717 (2024), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116717
- [71] M. Sozak, T. Nazarenus, J. Exner, J. Kita, R. Moos: Room temperature manufacture of dense NaSICON solid electrolyte films for all-solid-state-sodium batteries, *J. Mater. Sci.*, **58**, 10108–10119 (2023), doi: 10.1007/s10853-023-08642-w
- [72] L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos: Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet-Type Electrolyte and Graded Composite Cathode, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2400745 (2024), doi: 10.1002/admt.202400745
- [73] M.A. Piechowiak, J. Henon, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, V. Coudert, P. Marchet, F. Rossignol: Growth of dense Ti_3SiC_2 MAX phase films elaborated at room temperature by aerosol deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1063–1072 (2014), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.019
- [74] J. Henon, M.A. Piechowiak, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, O. Masson, C. Dublanche-Tixier, P. Marchet, B. Lucas, F. Rossignol: Dense and highly textured coatings obtained by aerosol deposition method from Ti_3SiC_2 powder: Comparison to a dense material sintered by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **35**, 1179–1189 (2015), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.10.012
- [75] M. Isaza-Ruiz, J. Henon, O. Durand-Panteix, G. Etchegoyen, F. Rossignol, P. Marchet: Elaboration of lead-free $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ – $BaTiO_3$ (NBT-BT) thick films by aerosol deposition method (ADM), *Ceram. Int.*, **42**, 14635–14641 (2016), doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.084
- [76] A. Chrir, O. Rojas, L. Boyer, O. Durand-Panteix, P. Marchet: Effect of post-annealing on microstructure and electrical properties of $BaTiO_3$ thick films grown by aerosol deposition (AD), *J. Eur. Ceram. Soc.*, **44**, 3965–3984 (2024), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2024.01.073

- [77] I. Nomel, J. Lelievre, L. Boyer, O. Durand-Panteix, P. Marchet: Synthesis of 0.94 $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.06 BaTiO_3 (NBT-6BT) lead-free piezoelectric powder suitable for aerosol deposition (AD), *Ceram. Int.*, **48**, 14697–14707 (2022), doi: 10.1016/j.ceramint.2022.02.005
- [78] M.R. Cicconi, N.H. Khansur, U.R. Eckstein, F. Werr, K.G. Webber, D. Ligny: Determining the local pressure during aerosol deposition using glass memory, *J. Am. Ceram. Soc.*, **6**, 149 (2019), doi: 10.1111/jace.16947
- [79] U. Eckstein, J. Exner, A. Bencan Golob, K. Ziberna, G. Drazic, H. Ursic, H. Wittkämper, C. Papp, J. Kita, R. Moos; *et al.*: Temperature-dependent dielectric anomalies in powder aerosol deposited ferroelectric ceramic films, *J. Mater.*, **8**, 1239–1250 (2022), doi: 10.1016/j.jmat.2022.05.001
- [80] U. Eckstein, N.H. Khansur, M. Bergler, D. Urushihara, T. Asaka, K. Kakimoto, M. Sadl, M. Dragomir, H. Uršič, D. de Ligny; *et al.*: Room temperature deposition of freestanding BaTiO_3 films: temperature-induced irreversible structural and chemical relaxation, *J. Mater. Sci.*, **57**, 13264–13286 (2022), doi: 10.1007/s10853-022-07467-3
- [81] U.R. Eckstein, N.H. Khansur, R. Detsch, M. Brehl, U. Deisinger, D. de Ligny, A.R. Boccaccini, K.G. Webber: Bioactive glass coating using aerosol deposition, *Ceram. Int.*, **45**, 14728–14732 (2019), doi: 10.1016/j.ceramint.2019.04.197
- [82] N.H. Khansur, U. Eckstein, L. Benker, U. Deisinger, B. Merle, K.G. Webber: Room temperature deposition of functional ceramic films on low-cost metal substrate, *Ceram. Int.*, **44**, 16295–16301 (2018), doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.027
- [83] N.H. Khansur, U. Eckstein, Y. Li, D.A. Hall, J. Kaschta, K.G. Webber: Revealing the effects of aerosol deposition on the substrate-film interface using NaCl coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, **102**, 5763–5771 (2019), doi: 10.1111/jace.16489
- [84] N.H. Khansur, U. Eckstein, K. Riess, A. Martin, J. Drnec, U. Deisinger, K.G. Webber: Synchrotron x-ray microdiffraction study of residual stresses in BaTiO_3 films deposited at room temperature by aerosol deposition, *Scr. Mater.*, **157**, 86–89 (2018), doi: 10.1016/j.scriptamat.2018.07.045
- [85] N.H. Khansur, U. Eckstein, M. Sadl, H. Ursic, K.G. Webber: Fabrication of porous thick films using room temperature aerosol deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **103**, 43–47 (2019), doi: 10.1111/jace.16772

- [86] A. These, N.H. Khansur, O. Almora, L. Luer, G.J. Matt, U. Eckstein, A. Barabash, A. Osvet, K.G. Webber, C.J. Brabec: Characterization of Aerosol Deposited Cesium Lead Tribromide Perovskite Films on Interdigitated ITO Electrodes, *Adv. Electron. Mater.*, **7**, 2001165 (2021), doi: 10.1002/aelm.202001165
- [87] F. Zhuo, U.R. Eckstein, N.H. Khansur, C. Dietz, D. Urushihara, T. Asaka, K. Kakimoto, K.G. Webber, X. Fang, J. Rödel: Temperature-induced changes of the electrical and mechanical properties of aerosol-deposited BaTiO₃ thick films for energy storage applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, **105**, 4108–4121 (2022), doi: 10.1111/jace.18377
- [88] J.G. Maier, M. Kuhfuß, D. Urushihara, A. Gadelmawla, N.H. Khansur, D. Hall, M. Algueró, A. Martin, K. Kakimoto, K.G. Webber: Influence of grain size on electromechanical properties of (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃: A multiscale analysis using spark plasma sintering and aerosol deposition, *Ceram. Int.*, **50**, 26780–26791 (2024), doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.406
- [89] J.G. Maier, T. Fuggerer, D. Urushihara, A. Martin, N.H. Khansur, K. Kakimoto, K.G. Webber: The Impact of Grain Growth on the Functional Properties in Room-Temperature Powder Aerosol Deposited Free-Standing (Ba,Ca)(Zr,Ti)O₃ Thick Films, *Crystals*, **14**, 296 (2024), doi: 10.3390/crust14040296
- [90] U. Eckstein, N.H. Khansur, D. Urushihara, T. Asaka, K. Kakimoto, T. Fey, K.G. Webber: Defect modulated dielectric properties in powder aerosol deposited ceramic thick films, *Ceram. Int.*, **48**, 33082–33091 (2022), doi: 10.1016/j.ceramint.2022.07.241
- [91] Aerosol Deposition wird industriell einsetzbar, *JOT J. fuer Oberflaechentechnik*, **61**, 34–35 (2021), doi: 10.1007/s35144-021-1449-2
- [92] J. Exner: Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Funktionskeramiken für neuartige Anwendungen im Bereich der Sensorik und Energiewandlung, Dissertation, Shaker Verlag, Aachen (2019), ISBN 978-3-8440-6399-8
- [93] N. Leupold: Aerosolbasierte Kaltabscheidung von Halogenidperowskiten: Vom Pulver zur Solarzelle, Dissertation, Shaker Verlag, Düren (2024), ISBN 978-3-8440-9480-0
- [94] T. Nazarenus: Aerosolbasierte Kaltabscheidung zur industriellen Produktion von oxidkeramischen Festelektrolyten für metallische Lithiumakkumulatoren, Dissertation, Shaker Verlag, Düren (2022), ISBN 978-3-8440-9142-7

- [95] J. Adamczyk, P. Sarobol, A. Vackel, T. Holmes, P.A. Fuierer: Aerosol Deposition as a Method of Room Temperature Thick-Film Deposition: Sandia Report SAND2017-4196C, 2017
- [96] J.-G. Liang, E.-S. Kim, C. Wang, M.-Y. Cho, J.-M. Oh, N.-Y. Kim: Thickness effects of aerosol deposited hygroscopic films on ultra-sensitive humidity sensors, *Sens. Actuators, B*, **265**, 632–643 (2018), doi: 10.1016/j.snb.2018.03.093
- [97] J. Akedo, J. Ryu, D.-Y. Jeong, S.D. Johnson: Aerosol Deposition (AD) and Its Applications for Piezoelectric Devices, Published in: *Advanced Piezoelectric Materials*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK (2017); Volume 4, 575–614, doi: 10.1016/B978-0-08-102135-4.00015-1
- [98] T. Goto, Y. Matsubayashi, J. Akedo: Ceramic coating on rubber by aerosol deposition with cryogenic substrate cooling, *Ceram. Int.* (2023), doi: 10.1016/j.ceramint.2023.10.173
- [99] Y. Hasegawa, Y. Sato, S. Yoshikado: Fabrication of Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Using Aerosol Deposition, *J. Ceram. Sci. Technol.*, **7**, 429–432 (2016), doi: 10.4416/JCST2016-00067
- [100] M. Sakakura, Y. Iriyama: Development of oxide-based all-solid-state batteries using aerosol deposition, *J. Asian Ceram. Soc.*, **11**, 1–10 (2022)
- [101] J.-M. Oh, S.-M. Nam: Possibility of BaTiO₃ thin films prepared on Cu substrates for embedded decoupling capacitors by an aerosol deposition method, *J. Ceram. Process. Res.*, **10**, 674–678 (2009)
- [102] F. Cao, H. Park, G. Bae, J. Heo, C. Lee: Microstructure Evolution of Titanium Nitride Film during Vacuum Kinetic Spraying, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 40–43 (2013), doi: 10.1111/jace.12101
- [103] H. Park, J. Kim, C. Lee: Dynamic fragmentation process and fragment microstructure evolution of alumina particles in a vacuum kinetic spraying system, *Scr. Mater.*, **108**, 72–75 (2015), doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.020
- [104] Y. Kim, H. Kwon, H. Park, C. Lee: Correlation of Plasma Erosion Resistance and the Microstructure of YF₃ Coatings Prepared by Vacuum Kinetic Spray, *J. Therm. Spray Technol.*, **29**, 1016–1026 (2020), doi: 10.1007/s11666-020-01019-4
- [105] H. Kwon, Y. Kim, H. Park, S. Jeong, C. Lee: Promotion of the fragmentation and densification for a dense vacuum kinetic-sprayed Y₂O₃ coating by heat-treatment of

- feedstock powder, *Ceram. Int.*, **46**, 9016–9024 (2019), doi:
10.1016/j.ceramint.2019.12.149
- [106] C. Lee, J. Kim, H. Park, J. Nam, K.S. Son, Y.T. Im, J.W. Lee, B.G. Chung: Effect of Microstructural Features on Optical Transmittance Mechanism in Vacuum Kinetic Sprayed Al₂O₃ Film, *Korean J. Met. Mater.*, **54**, 15–21 (2016), doi:
10.3365/KJMM.2016.54.1.15
- [107] H. Park, H. Kwon, T.-H. Lee, C. Lee: Deposition mechanism in vacuum-kinetic-sprayed alumina film: First weak bonding and bonding consolidation, *Ceram. Int.*, **50**, 15577–15590 (2024), doi: 10.1016/j.ceramint.2024.02.037
- [108] S.-Q. Fan, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Liu, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang: Preliminary Study of Performance of Dye-Sensitized Solar Cell of Nano-TiO₂ Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying, *Mater. Trans.*, **47**, 1703–1709 (2006), doi: 10.2320/matertrans.47.1703
- [109] S.-Q. Fan, C.-J. Li, G.-J. Yang, L.-Z. Zhang, J.-C. Gao, Y.-X. Xi: Fabrication of Nano-TiO₂ Coating for Dye-Sensitized Solar Cell by Vacuum Cold Spraying at Room Temperature, *J. Therm. Spray Technol.*, **16**, 893–897 (2007), doi: 10.1007/s11666-007-9090-z
- [110] S.-Q. Fan, G.-J. Yang, C.-J. Li, G.-J. Liu, C.-X. Li, L.-Z. Zhang: Characterization of Microstructure of Nano-TiO₂ Coating Deposited by Vacuum Cold Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **15**, 513–517 (2006), doi: 10.1361/105996306X146901
- [111] D. Li, X. Chen, Y. Gong, B. Zhang, Y. Liu, P. Jin, H. Li: Synthesis and Vacuum Cold Spray Deposition of Biofunctionalized Nanodiamond/Hydroxyapatite Nanocomposite for Biomedical Applications, *Adv. Eng. Mater.*, **34**, 1700363 (2017), doi:
10.1002/adem.201700363
- [112] J. Li, Y. Zhang, K. Ma, X.-D. Pan, C.-X. Li, G.-J. Yang, C.-J. Li: Microstructure and Transparent Super-Hydrophobic Performance of Vacuum Cold-Sprayed Al₂O₃ and SiO₂ Aerogel Composite Coating, *J. Therm. Spray Technol.*, **27**, 471–482 (2018), doi:
10.1007/s11666-017-0677-8
- [113] L.-S. Wang, C.-X. Li, K. Ma, S.-L. Zhang, G.-J. Yang, C.-J. Li: La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ Electrolytes Prepared by Vacuum Cold Spray Under Heated Gas for Improved Performance of SOFCs, *Ceram. Int.*, **44**, 13773–13781 (2018), doi:
10.1016/j.ceramint.2018.04.220

- [114] Z. Wang, X. Chen, Y. Gong, B. Zhang, H. Li: Superhydrophobic nanocoatings prepared by a novel vacuum cold spray process, *Surf. Coat. Technol.*, **325**, 52–57 (2017), doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.044
- [115] S. Baba, J. Akedo, M. Tsukamoto, N. Abe: Effect of Carrier Gas Species on Ferroelectric Properties of PZT/Stainless-Steel Fabricated by CO₂ Laser-Assisted Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1736–1738 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.00943.x
- [116] E. Fuchita, E. Tokizaki, Y. Sakka: Formation of zirconia films by the aerosol gas deposition method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **118**, 767–770 (2010), doi: 10.2109/jcersj2.118.767
- [117] F. Cao, H. Park, J. Heo, J. Kwon, C. Lee: Effect of Process Gas Flow on the Coating Microstructure and Mechanical Properties of Vacuum Kinetic-Sprayed TiN Layers, *J. Therm. Spray Technol.*, **22**, 1109–1119 (2013), doi: 10.1007/s11666-013-9963-2
- [118] Y. Furuya, S. Konuma, M. Hasegawa: Deposition mechanism of alumina particles in aerosol deposition based on the kinetic energy of particles, *Surf. Coat. Technol.*, **458**, 129362 (2023), doi: 10.1016/j.surfcoat.2023.129362
- [119] Y. Imanaka, M. Takenouchi, J. Akedo: Ceramic dielectric film for microwave filter deposited at room temperature, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1313-e1319 (2005), doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.107
- [120] H. Usui, Y. Kiri, H. Sakaguchi: Effect of carrier gas on anode performance of Si thick-film electrodes prepared by gas-deposition method, *Thin Solid Films*, **520**, 7006–7010 (2012), doi: 10.1016/j.tsf.2012.07.093
- [121] E. Meister: Grundpraktikum Physikalische Chemie: Theorie und Experimente, UTB GmbH; vdf Hochsch.-Verl. an der ETH, Stuttgart, Zürich (2012), doi: 10.36198/9783838584898
- [122] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-N. Kim, M.-S. Jeon, S.-M. Nam: Substrate hardness dependency on properties of Al₂O₃ thick films grown by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **209**, 160–168 (2012), doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.012
- [123] L.-S. Wang, H.-F. Zhou, K.-J. Zhang, Y.-Y. Wang, C.-X. Li, X.-T. Luo, G.-J. Yang, C.-J. Li: Effect of the Powder Particle Structure and Substrate Hardness during Vacuum Cold Spraying of Al₂O₃, *Ceram. Int.*, **43**, 4390-4398 (2016), doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.085

- [124] J. Akedo: Aerosol Deposition Method for Fabrication of Nano Crystal Ceramic Layer, *Mater. Sci. Forum*, **449-452**, 43–48 (2004), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.43
- [125] H.M. Cho, H.J. Kim: Metal-Core Printed Circuit Board With Alumina Layer by Aerosol Deposition Process, *IEEE Electron Device Lett.*, **29**, 991–993 (2008), doi: 10.1109/LED.2008.2001633
- [126] O.-Y. Kwon, D.-W. Lee, J.-M. Oh, J. Cai, B.-S. Kim: Characterization of broadband dielectric properties of aerosol-deposited Al_2O_3 thick films, *J. Ceram. Process. Res.*, **19**, 290–295 (2018), doi: 10.36410/jcpr.2018.19.4.290
- [127] J.-G. Lee, Y.-H. Cha, D.-Y. Kim, J.-H. Lee, T.-K. Lee, W.-Y. Kim, J. Park, D. Lee, S.C. James, S.S. Al-Deyab; *et al.*: Robust Mechanical Properties of Electrically Insulative Alumina Films by Supersonic Aerosol Deposition, *J. Therm. Spray Technol.*, **24**, 1046–1051 (2015), doi: 10.1007/s11666-015-0257-8
- [128] S.-M. Nam, N. Mori, H. Kakemoto, S. Wada, J. Akedo, T. Tsurumi: Alumina Thick Films as Integral Substrates Using Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 5414–5418 (2004), doi: 10.1143/JJAP.43.5414
- [129] K. Naoe, K. Sato, M. Nishiki: Effect of process for producing Al_2O_3 particles on deposition efficiency in aerosol deposition method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **122**, 110–116 (2014), doi: 10.2109/jcersj2.122.110
- [130] N. Seto, K. Endo, N. Sakamoto, S. Hirose, J. Akedo: Hard α - Al_2O_3 Film Coating on Industrial Roller Using Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1373–1381 (2014), doi: 10.1007/s11666-014-0135-9
- [131] J.-H. Park, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, S.-Y. Choi, J. Kim, W.-H. Yoon, C. Park: Effect of raw powder particle size on microstructure and light transmittance of α -alumina films deposited by granule spray in vacuum, *Ceram. Int.*, **42**, 3584–3590 (2015), doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.009
- [132] B. Xie, Y. Li, J. Pan, D.A. Hall: Process optimisation of alumina coatings by modification of powder characteristics in the aerosol deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **44**, 3147–3157 (2023), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.085
- [133] J. Adamczyk, P. Fuierer: Compressive stress in nano-crystalline titanium dioxide films by aerosol deposition, *Surf. Coat. Technol.*, **350**, 542-549 (2018), doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.07.015

- [134] D.-L. Cheng, C.-Y. Lin, C.-S. Liu, K.S. Kao, C.-M. Wang: Fabrication of Nanocrystalline TiO₂ Films by Aerosol Deposition Method for Dye-Sensitized Solar Cells, *Mater. Sci. Forum*, **654-656**, 2807–2810 (2010), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.654-656.2807
- [135] J.O. Kim, W.Y. Choi, B.K. Choi, J.T. Jeong: Fabrication of Photocatalytic TiO₂ Thin Film Using Innovative Aerosol Deposition Method, *Mater. Sci. Forum*, **510-511**, 1–4 (2006), doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.510-511.1
- [136] J.-J. Park, D.-Y. Kim, J.-G. Lee, Y.-H. Cha, M.T. Swihart, S. Yoon: Supersonic aerosol-deposited TiO₂ photoelectrodes for photoelectrochemical solar water splitting, *RSC Adv.*, **4**, 8661–8670 (2014), doi: 10.1039/C3RA47998F
- [137] J.-J. Park, J.-G. Lee, D.-Y. Kim, J.-H. Hong, J.-J. Kim, S. Hong, S.S. Yoon: Antibacterial and Water Purification Activities of Self-Assembled Honeycomb Structure of Aerosol Deposited Titania Film, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 12510–12518 (2012), doi: 10.1021/es3037252
- [138] J. Ryu, K.-Y. Kim, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park, C. Park: Photocatalytic nanocomposite thin films of TiO₂-β-calcium phosphate by aerosol-deposition, *Catal. Commun.*, **10**, 596–599 (2009), doi: 10.1016/j.catcom.2008.10.045
- [139] H.S. Ryu, T.S. Lim, J. Ryu, S.-H. Hong: Corrosion Protection Performance of YSZ Coating on AA7075 Aluminum Alloy Prepared by Aerosol Deposition, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, C42-C47 (2012), doi: 10.1149/2.038302jes
- [140] I. Erilin, D. Agarkov, I. Burmistrov, V. Pukha, D. Yalovenko, N. Lyskov, M. Levin, S. Bredikhin: Aerosol deposition of thin-film solid electrolyte membranes for anode-supported solid oxide fuel cells, *Mater. Lett.*, **266**, 127439 (2020)
- [141] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, J.-H. Choi, D.-S. Park: Oxidation behavior of ferritic steel alloy coated with LSM–YSZ composite ceramics by aerosol deposition, *J. Alloys Compd.*, **492**, 488–495 (2010), doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.146
- [142] J.-J. Choi, C.-W. Ahn, J.-W. Kim, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Anode-supported Type SOFCs based on Novel Low Temperature Ceramic Coating Process, *J. Korean Ceram. Soc.*, **52**, 338–343 (2015), doi: 10.4191/kcers.2015.52.5.338
- [143] S.I. Bredikhin, D.A. Agarkov, E. Agarkova, I. Burmistrov, A. Cherkasov, V. Pukha, D. Yalovenko, N. Lyskov: Aerosol Deposition as a Promising Technique to Fabricating a Thin-Film Solid Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells, *ECS Trans.*, **91**, 403–413 (2019), doi: 10.1149/09101.0403ecst

- [144] J.-J. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, C.-W. Ahn, J.-W. Kim, W.-H. Yoon, D.-S. Park: Low temperature preparation and characterization of solid oxide fuel cells on FeCr-based alloy support by aerosol deposition, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **39**, 12878–12883 (2014), doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.070
- [145] T. Kato, S. Iwasaki, Y. Ishii, M. Motoyama, W.C. West, Y. Yamamoto, Y. Iriyama: Preparation of thick-film electrode-solid electrolyte composites on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and their electrochemical properties, *J. Power Sources*, **303**, 65–72 (2016), doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.101
- [146] T. Iida, T. Hirono, N. Shibamura, H. Sakaguchi: Mg₂Ge/Si Composite Electrodes Prepared by Gas-Deposition as Anodes for Lithium Rechargeable Battery, *Electrochemistry*, **76**, 644–648 (2008), doi: 10.5796/electrochemistry.76.644
- [147] Y. Kawakami, S. Aisawa, J. Akedo: Annealing Effect on 0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.5Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ Thick Film Deposited By Aerosol Deposition Method, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 6934–6937 (2005), doi: 10.1143/JJAP.44.6934
- [148] Y.-H. Kim, H.-J. Kim, J.-H. Koh, J.-G. Ha, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Fabrication of BaTiO₃-PTFE composite film for embedded capacitor employing aerosol deposition, *Ceram. Int.*, **37**, 1859–1864 (2011), doi: 10.1016/j.ceramint.2011.02.014
- [149] M.-Y. Cho, S.-J. Park, S.-M. Kim, D.-W. Lee, H.-K. Kim, S.-M. Koo, K.-S. Moon, J.-M. Oh: Hydrophobicity and transparency of Al₂O₃-based poly-tetra-fluoro-ethylene composite thin films using aerosol deposition, *Ceram. Int.*, **44**, 16548–16555 (2018), doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.076
- [150] J. Akedo: Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834–1839 (2006), doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x
- [151] Y. Furuya, M. Tanaka, S. Kitaoka, M. Hasegawa: Method for determining particle velocity during aerosol deposition by impact pressure of the particles, *Surf. Coat. Technol.*, **443**, 128616 (2022), doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128616
- [152] K. Naoe, M. Nishiki, A. Yumoto: Relationship Between Impact Velocity of Al₂O₃ Particles and Deposition Efficiency in Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **22**, 1267–1274 (2013), doi: 10.1007/s11666-013-0031-8

- [153] C. Nishikawa, N. Mizukuchi, A. Tomie, K. Shimada, M. Mizutani, T. Kuriyagawa: Characteristics of Thick Film Deposition in Powder Jet Machining, *Int. J. Automation Technol.*, **7**, 630–637 (2013), doi: 10.20965/ijat.2013.p0630
- [154] K. Naoe, M. Nishiki, K. Sato: Microstructure and Electron Energy-Loss Spectroscopy Analysis of Interface Between Cu Substrate and Al₂O₃ Film Formed by Aerosol Deposition Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **23**, 1333–1338 (2014), doi: 10.1007/s11666-014-0172-4
- [155] J. Kim, J.I. Lee, D.S. Park, E.S. Park: Enhancement of interface anchoring and densification of Y₂O₃ coating by metal substrate manipulation in aerosol deposition process, *J. Appl. Phys.*, **117**, 14903 (2015), doi: 10.1063/1.4905241
- [156] D.-Y. Wi, G.-S. Ham, S.-H. Kim, K.-A. Lee: Manufacturing and Macroscopic Properties of Y₂O₃ Coating Layer on Ceramic (AlN) Substrate Fabricated by Aerosol Deposition, *Arch. Metall. Mater.*, **63**, 1463–1466 (2018), doi: 10.24425/123829
- [157] J. Akedo: Room Temperature Impact Consolidation (RTIC) of Fine Ceramic Powder by Aerosol Deposition Method and Applications to Microdevices, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181–198 (2008), doi: 10.1007/s11666-008-9163-7
- [158] D.-W. Lee, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y.-H. Yun, S.-M. Nam: Growth Process of α-Al₂O₃ Ceramic Films on Metal Substrates Fabricated at Room Temperature by Aerosol Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131–3138 (2011), doi: 10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x
- [159] I.-S. Kim, P.-J. Ko, M.-Y. Cho, Y.-S. Lee, H. Sohn, C. Park, W.H. Shin, S.-M. Koo, D.-W. Lee, J.-M. Oh: Fabrication of high-quality alumina coating through novel, dual-particle aerosol deposition, *Ceram. Int.*, **46**, 23686–23694 (2020), doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.142
- [160] H.-K. Kim, S.-H. Lee, S.-G. Lee, Y.-H. Lee: Densification mechanism of BaTiO₃ films on Cu substrates fabricated by aerosol deposition, *Electron. Mater. Lett.*, **11**, 388–397 (2015), doi: 10.1007/s13391-015-4419-0
- [161] C. Lee, M.-Y. Cho, M. Kim, J. Jang, Y. Oh, K. Oh, S. Kim, B. Park, B. Kim, S.-M. Koo; et al.: Applicability of Aerosol Deposition Process for flexible electronic device and determining the Film Formation Mechanism with Cushioning Effects, *Sci. Rep.*, **9**, 2166 (2019), doi: 10.1038/s41598-019-38477-y

- [162] H. Kwon, Y. Kim, H. Park, C. Lee: Impact Behavior for Successful Particle–Particle Bonding in Vacuum Kinetic Spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, **30**, 542–557 (2020), doi: 10.1007/s11666-020-01078-7
- [163] B. Daneshian, F. Gärtner, H. Assadi, M.V. Vidaller, D. Höche, T. Klassen: Features of ceramic nanoparticle deformation in aerosol deposition explored by molecular dynamics simulation, *Surf. Coat. Technol.*, **429**, 127886 (2022), doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127886
- [164] H. Ogawa: Molecular Dynamics Simulation on the Single Particle Impacts in the Aerosol Deposition Process, *Mater. Trans.*, **46**, 1235–1239 (2005), doi: 10.2320/matertrans.46.1235
- [165] S.D. Johnson, F.J. Kub, C.R. Eddy Jr.: ZnS/Diamond Composite Coatings for Infrared Transmission Applications Formed by the Aerosol Deposition Method, *Proc. SPIE*, **8708**, 87080T (2013), doi: 10.1117/12.2029717
- [166] K. Mihara, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi: Controlling factors of film-thickness in improved aerosol deposition method, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 868–872 (2009), doi: 10.2109/jcersj2.117.868
- [167] S. Biberger, N. Leupold, C. Witt, C. Greve, P. Markus, P. Ramming, D. Lukas, K. Schötz, F.-J. Kahle, C. Zhu; *et al.*: First of Their Kind: Solar Cells with a Dry-Processed Perovskite Absorber Layer via Powder Aerosol Deposition and Hot-Pressing, *Solar RRL*, **7**, 2300261 (2023), doi: 10.1002/solr.202300261
- [168] S. Takai, H. Sakaguchi, K. Tanaka, Y. Nagao, T. Esaka: Cathode Performance of LiMn₂O₄ Thick Films Prepared by Gas-Deposition for Lithium Rechargeable Battery, *Electrochemistry*, **76**, 293–296 (2008), doi: 10.5796/electrochemistry.76.293
- [169] T. Esaka, H. Sakaguchi, Y. Miyashita: High Rate Performance of Aerosol-deposited Mg₂Ge Alloy Anode in Lithium Batteries, *Electrochemistry*, **78**, 611–614 (2010), doi: 10.5796/electrochemistry.78.611
- [170] H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao, T. Esaka: Anode Properties of Lithium Storage Alloy Electrodes Prepared by Gas-Deposition, *Electrochim. Solid-State Lett.*, **10**, J146 (2007), doi: 10.1149/1.2772409
- [171] H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, T. Hirono: Anode properties of LaSi₂/Si Composite Thick-Film Electrodes for Lithium Secondary Batteries, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 12030 (2009), doi: 10.1088/1757-8981/1/1/012030

- [172] S. Baba, J. Akedo: Damage-Free and Short Annealing of Pb(Zr,Ti)O₃ Thick Films Directly Deposited on Stainless Steel Sheet by Aerosol Deposition with CO₂ Laser Radiation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 1407–1410 (2005), doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00269.x
- [173] N. Leupold, F. Panzer: Recent Advances and Perspectives on Powder-Based Halide Perovskite Film Processing, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2007350 (2021), doi: 10.1002/adfm.202007350
- [174] S.-J. Yun, J.H. Kim, J. Jang, C.-W. Ahn, W.-H. Yoon, Y. Min, J.-J. Choi, B.-D. Hahn: Granule spray process for fabrication of adherent, low thermal conductivity ceramic coatings, *Ceram. Int.*, **47**, 17921–17929 (2021), doi: 10.1016/j.ceramint.2021.03.105
- [175] Y. Park, D.-S. Park, S.D. Johnson, W.-H. Yoon, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, J. Ryu, J.-W. Kim, C. Park: Effect of gas flow rates and nozzle throat width on deposition of α -alumina films of granule spray in vacuum, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 2667–2672 (2017), doi: 10.1016/j.eurceramsoc.2017.02.021
- [176] D.R. Patil, V. Annapureddy, J. Kaarthik, A. Thakre, J. Akedo, J. Ryu: Piezoelectric Thick Film Deposition via Powder/Granule Spray in Vacuum: A Review, *Actuators*, **9**, 59 (2020), doi: 10.3390/act9030059
- [177] K. Sanami, M. Shahien, A. Yumoto, J. Akedo, K. Shinoda: Evaluating the Mechanical Properties of Dense Hybrid Aerosol Deposition Alumina Coatings Using the Nanoindentation Method, *J. Therm. Spray Technol.*, **32**, 729–736 (2023), doi: 10.1007/s11666-022-01518-6
- [178] K. Shinoda, J. Akedo: Dense ceramic coatings deposited by aerosol deposition for multilayered architecture towards thermal/enviromental barrier coatings, *Thermal Barrier Coatings V*, 24.-29.06.2018, Kloster Irsee, 60-15
- [179] S.O. Jang, C. Cho, J.H. Kim, I.J. Kang, H. Chang, H. Park, K. Lee, D.G. Kim, H.W. Seok: Microwave Plasma Assisted Aerosol Deposition (μ -PAD) for Ceramic Coating Applications, *Ceramics*, **5**, 1174–1184 (2022), doi: 10.3390/ceramics5040083
- [180] M. Shahien, M. Suzuki, K. Shinoda, J. Akedo: Ceramic Coatings Deposited from Fine Particles by Different Spraying Processes, *J. Therm. Spray Technol.*, **29**, 2033–2047 (2020), doi: 10.1007/s11666-020-01095-6

- [181] H. Choi, K. Kim, H. Choi, S. Kang, J. Yun, Y. Shin, T. Kim: Plasma resistant aluminum oxide coatings for semiconductor processing apparatus by atmospheric aerosol spray method, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, S125-S128 (2010), doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.046
- [182] DIN EN ISO 21920-2:2022-12, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Profile - Teil 2: Begriffe und Kenngrößen für die Oberflächenbeschaffenheit (ISO 21920-2:2021, korrigierte Fassung 2022-06); Deutsche Fassung EN ISO 21920-2:2022, DIN Media GmbH, Berlin, doi: 10.31030/3294017
- [183] B. Bhushan: Encyclopedia of nanotechnology, Springer, Dordrecht, Heidelberg (2012), doi: 10.1007/978-90-481-9751-4
- [184] R. Leach: Optical Measurement of Surface Topography, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2011), doi: 10.1007/978-3-642-12012-1
- [185] J. Ryu, K.-Y. Kim, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park, C. Park: Highly Dense and Nanograined NiMn₂O₄ Negative Temperature coefficient Thermistor Thick Films Fabricated by Aerosol-Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 3084–3087 (2009), doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03300.x
- [186] D. Hanft: Aerosolbasierte Kaltabscheidung Lithium-Ionen leitender Festelektrolytschichten mit Granatstruktur, Dissertation, Shaker Verlag, Düren (2019), ISBN 978-3-8440-7044-6
- [187] J.H. Shu, H.C. Wikle, B.A. Chin: Passive chemiresistor sensor based on iron (II) phthalocyanine thin films for monitoring of nitrogen dioxide, *Sens. Actuators, B*, **148**, 498–503 (2010), doi: 10.1016/j.snb.2010.05.017
- [188] J. Exner, R. Moos: Ermittlung spezifischer Materialkennwerte von Schichten mittels Interdigital-Elektroden, In G. Gerlach, A. Schütze (Hrsg.), *12. Dresden Sensor-Symposium*, 7.-9.12.2015, Dresden, 256–259, doi: 10.5162/12dss2015/P7.10
- [189] M.-Y. Cho, S. Kim, I.-S. Kim, E.-S. Kim, Z.-J. Wang, N.-Y. Kim, S.-W. Kim, J.-M. Oh: Perovskite-Induced Ultrasensitive and Highly Stable Humidity Sensor Systems Prepared by Aerosol Deposition at Room Temperature, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1907449 (2019), doi: 10.1002/adfm.201907449
- [190] R. Egerton: Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer, New York, NY (2005), doi: 10.1007/b136495
- [191] P.W. Hawkes, J.C.H. Spence: Science of Microscopy, Springer New York, New York, NY (2007), doi: 10.1007/978-0-387-49762-4

- [192] K. Sahner, R. Moos, N. Izu, W. Shin, N. Murayama: Response kinetics of temperature-independent resistive oxygen sensor formulations, A comparative study, *Sens. Actuators, B*, **113**, 112–119 (2006), doi: 10.1016/j.snb.2005.02.035
- [193] R. Moos, N. Izu, F. Rettig, S. Reiss, W. Shin, I. Matsubara: Resistive oxygen gas sensors for harsh environments, *Sensors*, **11**, 3439–3465 (2011), doi: 10.3390/s110403439
- [194] D.-W. Lee, H.-J. Kim, S.-M. Nam: Effects of Starting Powder on the Growth of Al_2O_3 Films on Cu Substrates Using the Aerosol Deposition Method, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1115–1121 (2010), doi: 10.3938/jkps.57.1115
- [195] L. Vogel, R. Wagner, R. Moos, D. Schönauer-Kamin: Investigations on the crystal growth mechanism of one-pot-synthesized Al-doped ZnO and its UV-enhanced room temperature NO₂ gas sensing characteristics, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850087 (2018), doi: 10.1142/S179360471850087X
- [196] A. Groß, M. Kremling, I. Marr, D.J. Kubinski, J.H. Visser, H.L. Tuller, R. Moos: Dosimeter-type NO_x sensing properties of KMnO₄ and its electrical conductivity during temperature programmed desorption, *Sensors*, **13**, 4428–4449 (2013), doi: 10.3390/s130404428
- [197] GESTIS-Stoffdatenbank: Sicherheitsdatenblatt Tetraethylorthosilikat (TEOS); 2024 (28 April, 2024)
- [198] V. Mereacre, P. Stüble, A. Ghalmouche, J.R. Binder: Enhancing the Stability of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by Coating with LiNbO₃ Solid-State Electrolyte: Novel Chemically Activated Coating Process versus Sol-Gel Method, *Nanomaterials*, **11**, 548 (2021), doi: 10.3390/nano11020548
- [199] F.E. Ames, C. Tang: An introduction to compressible flow, CRC Press, Boca Raton (2022), doi: 10.1201/9781003042945
- [200] F. Edward Ehlers: The Method of Characteristics for Isoenergetic Supersonic Flows Adapted to High-Speed Digital Computers, *SIAM J. Appl. Math.*, **7**, 85–100 (1959), doi: 10.1137/0107006
- [201] R. Courant, K.O. Friedrichs: Supersonic flow and shock waves, Springer, New York, Heidelberg (1999), ISBN 0387902325
- [202] B.R. Rowe, A. Canosa, D.E. Heard (ed.): Uniform supersonic flows in chemical physics, World Scientific, New Jersey, London, Singapore (2022), doi: 10.1142/q0324

- [203] J.H. Spurk, N. Aksel: *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*, Springer Vieweg, Berlin, Germany (2019), doi: 10.1007/978-3-662-58764-5
- [204] COMSOL: The CFD Module User's Guide (4 Juli, 2024)
- [205] A. Balabel, A.M. Hegab, M. Nasr, S.M. El-Behery: Assessment of turbulence modeling for gas flow in two-dimensional convergent–divergent rocket nozzle, *Appl. Math. Model.*, **35**, 3408–3422 (2011), doi: 10.1016/j.apm.2011.01.013
- [206] H. Katanoda, M. Fukuhara, N. Iino: Numerical Simulation on Impact Velocity of Ceramic Particles Propelled by Supersonic Nitrogen Gas Flow in Vacuum Chamber, *Mater. Trans.*, **48**, 1463–1468 (2007), doi: 10.2320/matertrans.T-MRA2007833
- [207] M. Lee, J. Park, D. Kim, S. Yoon, H. Kim, D. Kim, S. James, S. Chandra, T. Coyle, J. Ryu; *et al.*: Optimization of supersonic nozzle flow for titanium dioxide thin-film coating by aerosol deposition, *J. Aerosol Sci.*, **42**, 771–780 (2011), doi: 10.1016/j.jaerosci.2011.07.006
- [208] S.G. Bierschenk, M.F. Becker, D. Kovar: Gas and ceramic particle velocities for micro-cold spray, *J. Aerosol Sci.*, **169**, 106113 (2023), doi: 10.1016/j.jaerosci.2022.106113
- [209] Z. Yao, C. Wang, Y. Li, H.-K. Kim, N.-Y. Kim: Effects of starting powder and thermal treatment on the aerosol deposited BaTiO₃ thin films toward less leakage currents, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 435 (2014), doi: 10.1186/1556-276X-9-435
- [210] Verein Deutscher Ingenieure e.V.: *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren*, Beuth Verlag, Berlin (1992)
- [211] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: *Hochleistungskeramik - Rockwell-Eindringprüfung zur Bewertung der Haftung von keramischen Schichten (ISO 26443:2023)*, Beuth Verlag GmbH, Berlin (2024), doi: 10.31030/3507393 (10 Juni, 2024)
- [212] Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes*) (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen - 39. BImSchV): 39. BImSchV (2020)
- [213] M. Stafoggia, B. Oftedal, J. Chen, S. Rodopoulou, M. Renzi, R.W. Atkinson, M. Bauwelinck, J.O. Klompmaker, A. Mehta, D. Vienneau; *et al.*: Long-term exposure to low ambient air pollution concentrations and mortality among 28 million people: results from seven large European cohorts within the ELAPSE project, *Lancet Planet. Health*, **6**, e9-e18 (2022), doi: 10.1016/S2542-5196(21)00277-1

- [214] I. Marr, R. Moos: Resistive NO_x dosimeter to detect very low NO_x concentrations—Proof-of-principle and comparison with classical sensing devices, *Sens. Actuators, B*, **248**, 848–855 (2017), doi: 10.1016/j.snb.2016.12.112
- [215] M.A. Chougule, S.R. Nalage, S. Sen, V.B. Patil: Development of nanostructured ZnO thin film sensor for NO₂detection, *J. Exp. Nanosci.*, **9**, 482–490 (2012), doi: 10.1080/17458080.2012.670275
- [216] S.C. Navale, V. Ravi, I.S. Mulla, S.W. Gosavi, S.K. Kulkarni: Low temperature synthesis and NO_x sensing properties of nanostructured Al-doped ZnO, *Sens. Actuators, B*, **126**, 382–386 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2007.03.019
- [217] S.K. Shaikh, V.V. Ganbavale, S.V. Mohite, U.M. Patil, K.Y. Rajpure: ZnO nanorod based highly selective visible blind ultra-violet photodetector and highly sensitive NO₂ gas sensor, *Superlattices Microstruct.*, **120**, 170–186 (2018), doi: 10.1016/j.supmi.2018.05.021
- [218] L. Vogel, R. Wagner, R. Moos, D. Schönauer-Kamin: Investigations on the crystal growth mechanism of one-pot-synthesized Al-doped ZnO and its UV-enhanced room temperature NO₂ gas sensing characteristics, *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1850087 (2018), doi: 10.1142/S179360471850087X
- [219] R. Wagner, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: Novel Operation Strategy to Obtain a Fast Gas Sensor for Continuous ppb-Level NO₂ Detection at Room Temperature Using ZnO-A Concept Study with Experimental Proof, *Sensors*, **19**, 4104 (2019), doi: 10.3390/s19194104
- [220] D. Schönauer-Kamin, I. Marr, M. Zehentbauer, C. Zängle, R. Moos: Characterization of the sensitive material for a resistive NO_x gas dosimeter by DRIFT spectroscopy, *Sens. Actuators, B*, **320**, 128568 (2020), doi: 10.1016/j.snb.2020.128568

Verzeichnis eigener Publikationen

Begutachtete Artikel (Erstautor):

M. Linz, J. Exner, J. Kita, F. Bühner, M. Seipenbusch, R. Moos: Discontinuous Powder Aerosol Deposition: An Approach to Prepare Films Using Smallest Powder Quantities, *Coatings*, **11**, 844 (2021), doi: 10.3390/coatings11070844

M. Linz, J. Exner, T. Nazarenus, J. Kita, R. Moos: Mobile sealing and repairing of damaged ceramic coatings by powder aerosol deposition at room temperature, *Open Ceramics*, **10**, 100253 (2022), doi: 10.1016/j.oceram.2022.100253

M. Linz, F. Bühner, D. Paulus, L. Hennerici, Y. Guo, V. Mereacre, U. Mansfeld, M. Seipenbusch, J. Kita, R. Moos: Revealing The Deposition Mechanism of The Powder Aerosol Deposition Method Using Ceramic Oxide Core-Shell Particles, *Adv. Mater.*, **36**, 2308294 (2023), doi: 10.1002/adma.202308294

Begutachtete Artikel (Koautor):

D. Paulus, M. Linz, A.-L. Hansen, S. van Smaalen, R. Moos, A. S. Ulrich, D. Schönauer-Kamin: Structure matters: A synchrotron study reveals how crystallite structure influences the deposition mechanism for the powder aerosol deposition method, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **46**, 118127 (2026), doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2026.118127

S.Lang, L. Hennerici, D. Kramer, D. Avadanii, S. Mück, M. Linz, J. Kita, R. Moos, R. Mönig: Formation, Growth, and Shrinkage of Voids in Lithium Metal in Contact With an LLZO Electrolyte, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, 56980-56990 (2025), doi: 10.1021/acsami.5c09594

L. Hennerici, P. Ficht, M. Schamel, U. Mansfeld, M. Linz, D. Paulus, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos: Lithium All-Solid-State Batteries Fabricated at Room Temperature by the Powder Aerosol Deposition Method with Garnet-Type Electrolyte and Graded Composite Cathode, *Adv. Mater. Technol.*, **10**, 2400745 (2024), doi: 10.1002/admt.202400745

J. Exner, M. Linz, J. Kita, R. Moos: Making Powder Aerosol Deposition accessible for small amounts: A novel & modular approach to produce dense ceramic films, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **18**, 2178-2196 (2021), doi: 10.1111/ijac.13841

Tagungsbeiträge (Erstautor):

M. Linz, D. Paulus, J. Kita, R. Moos: Discontinuous Powder Aerosol Deposition Method: Formation of ceramic films at room temperature using small powder quantities, *Ceramics in Europe*, 10.07. – 14.07.2022, Krakau, Polen, Poster

M. Linz, L. Hennerici, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition – A Technique to Manufacture Ceramic Coatings at Room Temperature, *FestBatt 2 Retreat*, 08.03. – 10.03.2023, Kloster Schöntal, Deutschland, Vortrag

M. Linz, L. Hennerici, J. Kita, R. Moos: Deposition of Core-Shell-Particles by Powder Aerosol Deposition – Unraveling the Deposition Mechanism, *Cluster Meeting 4 FestBatt 2 – CAM Network Meeting*, 10.05. – 12.05.2023, Jülich, Deutschland, Vortrag

Tagungsbeiträge (Koautor):

J. Exner, M. Linz, T. Nazarenus, N. Leupold, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition – How to Spray Dense Functional Ceramic Films at Room Temperature without any Sintering, *Electroceramics XVII*, 24.08. – 28.08.2020, Darmstadt, Deutschland, Vortrag (virtuell)

J. Exner, M. Linz, T. Nazarenus, D. Hanft, N. Leupold, P. Glosse, J. Kita, R. Moos: Powder aerosol deposition – dense ceramic thick films without any heat treatment, *young Ceramists Additive Manufacturing Forum (yCAM) 2020*, 28.10. – 30.10.2020, Toulouse, Frankreich, Vortrag (virtuell)

J. Exner, M. Linz, J. Kita, R. Moos: μPAD makes Powder Aerosol Deposition accessible: A modular and inexpensive approach to produce dense ceramic films at room temperature, *PACRIM 14, The 14th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies*, 13.12. – 16.12.2021, Vancouver, Kanada, Vortrag (virtuell)

J. Kita, T. Nazarenus, D. Paulus, N. Leupold, M. Linz, M. Sozak, L. Hennerici, R. Moos: The Powder Aerosol Deposition Method – Possibilities and Actual Limitations, *Ceramics in Europe*, 10.07. – 14.07.2022, Krakau, Polen, Vortrag

L. Hennerici, M. Sozak, M. Linz, J. Kita, M.A. Danzer, R. Moos, S. Lang, D. Kramer, R. Mönig: Powder Aerosol Deposition, a Novel Way to Manufacture All-Solid-State Batteries, *Solid-State*

Batteries V, an International Bunsen Discussion Meeting, 22.11. – 24.11.2022, Frankfurt am Main, Deutschland, Poster

J. Kita, T. Nazarenus, L. Hennerici, N. Leupold, M. Linz, D. Paulus, M. Sozak, R. Moos: The Powder Aerosol Deposition Method as Supplementary Process for Additive Manufacturing, *CICMT 2022 – Ceramic Interconnect and Ceramic Microsystems Technologies*, 13.07. – 15.07.2022, Wien, Österreich, Vortrag

L. Hennerici, M. Linz, J. Kita, R. Moos: Powder Aerosol Deposition – An Innovative Fabrication Method for All-Solid-State-Batteries, *FestBatt 2 Retreat*, 08.03. – 10.03.2023, Kloster Schöntal, Deutschland, Vortrag

R. Moos, L. Hennerici, E. Kita, N. Leupold, M. Linz, D. Paulus, J. Schneider, D. Schönauer-Kamin, M. Sozak, R. Werner, J. Kita: Powder aerosol deposition (PAD): a promising coating tool (not only) for functional ceramics, *98. DKG-Jahrestagung*, 27.03. – 30.03.2023, Jena, Deutschland, Vortrag

D. Schönauer-Kamin, M. Linz, M. Herzing, R. Moos: Zinc Oxide Dosimeter-type NO₂ Sensor Prepared by Discontinuous Powder Aerosol Deposition, *SMSI 2023 Sensor and Measurement Science International*, 08.05. – 11.05.2023, Nürnberg, Deutschland, Poster (doi: 10.5162/SMSI2023/P29)

L. Hennerici, M. Linz, M. Schamel, T. Nazarenus, M. A. Danzer, R. Moos: Powder Aerosol Deposition, a Novel Way for processing Garnet Solid Electrolytes to fabricate All-Solid-State Batteries, *The 4th World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors*, 04.09. – 07.09.2023, Tromsø, Norwegen, Poster

S. Lang, L. Hennerici, M. Linz, D. Avadanii, J. Kita, D. Kramer, R. Moos, R. Mönig: Characterisation of Electrodes, Electrolyte and Electrode/Electrolyte Stacks Obtained by Powder Aerosol Deposition, *The 4th World Conference on Solid Electrolytes for Advanced Applications: Garnets and Competitors*, 04.09. – 07.09.2023, Tromsø, Norwegen, Poster

M. Sozak, L. Hennerici, M. Schamel, M. Linz, S. Knies, J. Kita, M. Bianchini, M. A. Danzer, R. Moos: Room temperature fabrication of battery components via Powder Aerosol Deposition, *16th International Battery Conference*, 09.04. – 11.04.2024, Münster, Deutschland, Poster

R. Moos, L. Hennerici, E. Kita, N. Leupold, M. Linz, D. Paulus, J. Schneider, D. Schönauer-Kamin, M. Sozak, R. Werner, J. Kita: Novel applications of the powder aerosol deposition method in the field of energy conversion and energy storage, *14th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Systems*, 18.08. – 22.08.2024, Budapest, Ungarn, Vortrag

Patentanmeldungen:

J. Exner, J. Kita, N. Leupold, M. Linz, R. Moos, T. Nazarenus: Vorrichtung für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM) zur Verwendung in flüssigen Umgebungen, Deutsche Offenlegungsschrift, DE102020005726A1, Prioritätsdatum 18.09.2020

J. Exner, J. Kita, N. Leupold, M. Linz, R. Moos, T. Nazarenus: Vorrichtung für die aerosolbasierte Kaltabscheidung (Aerosol-Depositions-Methode, ADM) zur Aufbereitung beschädigter Oberflächen, Deutsche Offenlegungsschrift, DE102020005738A1, Prioritätsdatum 18.09.2020