

Justus-Liebig-Universität Gießen

Konzeption eines miniaturisierten Ionenantriebs für Raumfahrtanwendungen auf Basis ionenleitender Oxide

Dissertation von Daniel Reppin

geboren am 12.06.1986
in Weilburg an der Lahn

17.08.2015

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Konzeption und Entwicklung eines neuen miniaturisierten Ionentriebwerks auf der Basis ionenleitender Oxide. Dazu wurde ein Probendesign auf Dünnschichtbasis erstellt und ein Messaufbau realisiert. Das Probendesign mit einer lateralen Größe von $1,2 \times 1,6 \text{ cm}^2$ besteht dabei aus einem mikrostrukturierten Heizer und einer darauf deponierten ionenleitenden Dünnschicht. Als Ionenleiter kamen die Sauerstoffionenleiter Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) und Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC) in Frage. Die elektrische Charakterisierung der Sauerstoffionenleiter ergab, dass die GDC Dünnschichten die höhere Ionenleitfähigkeit ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ im GDC gegen $9,1 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ im YSZ) aufwiesen, und so wurden diese für die Extraktionsexperimente ausgewählt. Die Homogenität des Heizers wurde mittels IR-Thermographie untersucht, hier zeigte das gewählte Design aus zehn parallelen $200 \text{ }\mu\text{m}$ breiten und 100 bis 350 nm dicken Stegen eine gute Wärmeverteilung. Mittels Massenspektrometrie wurde das Verhalten der Proben beim Aufheizen untersucht. Die Analyse ergab, dass sich das Restgas im Rezipienten durch das Heizen der Probe ändert. Da sich nicht nur die Probe sondern auch der Messaufbau erwärmt, gibt auch dieser adsorbierte Gasmoleküle in das Restgas ab. Die Beiträge von Probe und Messaufbau konnten durch zeit- und temperaturabhängige Messungen getrennt werden. In Heizzyklen ließ sich nachweisen, dass das Sauerstoffsignal (O_2) direkt der Heizertemperatur folgt und hier Sauerstoff aus der ionenleitenden Schicht ausgebaut wird. Ein weiteres Indiz dafür war eine blaue bis schwarze Einfärbung der GDC Schichten, diese sind ansonsten vollständig farblos und transparent. Für die Reduktion des GDC wurde dabei eine Temperatur von ca. 740 K benötigt, um den Einfluss des Messaufbaus klein zu halten, wurde diese Temperatur nicht länger als fünf Minuten gehalten. Beim Anlegen einer positiven Spannung von 200 V an ein Kupferblech, das sich ca. 3 mm über der ionenleitenden Schicht befand, konnte bei einer Temperatur von 873 K ein Strom von 14 nA gemessen werden, der innerhalb von zwei Minuten auf 2 nA abfiel. Der gemessene Strom entsprach negativen Ladungsträgern (O^- oder Elektronen) und zeigte eine Spannungs- und Temperaturabhängigkeit. Aus den temperaturabhängigen Messungen ließ sich mit der Richardson-Dushman Gleichung eine Aktivierungsenergie von $1,87 \text{ eV}$ für die Extraktion bestimmen. Die gesammelten Indizien legen nahe, dass es sich bei dem gemessenen Strom um Sauerstoffionen handelt, ein Beitrag durch Elektronen konnte mit den vorhandenen Messmethoden aber nicht vollkommen ausgeschlossen werden. Für weitere Messungen müssen das Konzept und der Messaufbau überarbeitet werden, da diese an ihre technischen Grenzen stoßen. Heizer und ionenleitende Schicht müssen elektrisch getrennt werden um Störeinflüsse bei der Strommessung zu minimieren. Der Messaufbau sollte eine Einhausung der Probe vermeiden, damit die Messungen nicht durch die Emission von adsorbierten Gasen des Messaufbaus gestört werden. Weiterhin kann durch die Einstrukturierung von Spitzen auf der Oberfläche des Ionenleiters lokal das elektrische Feld erhöht werden, wodurch die benötigten Spannungen weiter reduziert werden könnten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ).....	3
2.2	Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC)	4
2.3	Bewertung von YSZ und GDC	6
2.4	Sauerstoffionenextraktion aus YSZ und GDC	7
3	Triebwerkskonzept und Messaufbau	11
3.1	Aufbau des miniaturisierten Triebwerks.....	11
3.2	Theoretische Kennzahlen des Triebwerks.....	12
3.3	Messaufbau.....	15
3.3.1	Konfiguration des Messaufbaus und der Vakuumkammer.....	15
3.3.2	Aufbau der verwendeten Massenspektrometer.....	20
3.4	Simulation des Messaufbaus.....	24
3.4.1	Einfaches Extraktionsgitter.....	24
3.4.2	Doppelgitter	26
3.4.3	Extraktionsnadel.....	28
3.4.4	Lochelektrode.....	30
3.4.5	Vergleich der Simulationsergebnisse	32
4	Experimentelles.....	33
4.1	Herstellung und Eigenschaften der YSZ-Schichten	33
4.2	Herstellung und Eigenschaften der GDC-Schichten	37
4.3	Vergleich der YSZ und GDC Dünnschichten	41
4.4	Herstellung des Heizers und Schichtdeposition	43
4.4.1	Herstellung der Heizerstruktur.....	43
4.4.2	Deposition der Ionenleiter YSZ und GDC	44
4.4.3	Messung der Homogenität der Heizertemperatur mittels Infrarotkamera.....	49
4.4.4	Elektrische Kenndaten der Heizer	53
4.5	Thermisches Austreiben von Sauerstoff	57
4.6	Raman-Untersuchungen an reduzierten Schichten	70
4.7	Extraktionsexperimente	74
5	Zusammenfassung und Ausblick	81

6	Literatur	85
7	Anhang.....	89
7.1	Detaillierte Darstellung der Verstärkerschaltung.....	89
7.2	Massenspektrometrie an einem RIT-4 mit 1 mm Extraktionsöffnung.....	91
8	Eidesstattliche Erklärung	95
9	Danksagung	97

1 Einleitung

Durch aktuelle Projekte in der Raumfahrt, wie Galileo [1] und Cubesats [2,3], und deren Anforderungen an die Antriebe werden neue Triebwerkskonzepte benötigt. So müssen für die genaue Positionierung der Satelliten Schübe im Submikronewton-Bereich geregelt werden, des Weiteren ist der Platz für die Triebwerke im Bereich der Kleinstsatelliten (z.B. Cubesats mit einer Größe von $10 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$) sehr eingeschränkt. Durch die notwendige Miniaturisierung stoßen bisher verwendete Triebwerkskonzepte wie RIT (**R**adiofrequenz **I**onen**T**riebwerk), HEMP-T (**H**igh **E**fficient **M**ultistage **P**lasma **T**hruster) oder Hall-Effekt Triebwerke an ihre physikalischen Grenzen. Alle diese Konzepte benötigen einen Brennraum für ein Plasma und sind daher durch das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis in ihrer Möglichkeit zur Miniaturisierung eingeschränkt. Um diese Problematik zu umgehen, gibt es verschiedene Ansätze, die auf elektrischen Antriebskonzepten basieren. Hier seien Kolloidemitter und „Vacuum Arc Thruster“ genannt. Bei Ersteren wird ein flüssiges Metall oder eine ionische Flüssigkeit durch ein elektrisches Feld extrahiert und so ein Vorschub generiert. Beim „Vacuum Arc Thruster“ wird durch eine Hochspannungsentladung ein Materialabtrag von der Kathode erzielt und damit ein Vortrieb realisiert.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem neuen Weg, um einen elektrischen Ionenantrieb zu realisieren. Dabei soll sich die Sauerstoffionenleitung in oxidischen Keramiken zu Nutze gemacht werden. Typische Vertreter dieser Keramiken sind Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) und Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC). Diese Materialien haben ein ausgeprägtes Sauerstoffdefizit, über die Sauerstoffleerstellen im Gitter kann sich dann der vorhandene Sauerstoff bewegen. Dazu kann man eine Spannung an den Kristall anlegen und so Sauerstoff von einer Seite des Kristalls auf die andere „pumpen“, dieser Prozess findet bei Temperaturen zwischen 600 und 1200 K statt, da der Transport des Sauerstoffs thermisch aktiviert werden muss. Platziert man eine Elektrode nicht direkt auf der Oberfläche, sondern in einiger Entfernung (wenige Millimeter), so ist es möglich, Sauerstoffionen (genauer: O^-) aus dem Material zu extrahieren. Dies wurde erstmals 1997 von der Gruppe von Sadakata an YSZ-Volumenmaterial demonstriert [4]. Für die Verwendung als Triebwerk ist es nun nötig, die benötigten Komponenten, Ionenleiter, Heizer und Extraktionssystem, zu miniaturisieren und zu kombinieren. Dazu kommen Methoden der Dünnschichtherstellung und Mikrostrukturierung zum Einsatz.

In Kapitel 2 werden dazu die Grundlagen gelegt und die verwendeten Materialien vorgestellt sowie der Stand der Literatur zum Thema Sauerstoffionenextraktion wiedergegeben. Kapitel 3 stellt das Triebwerkskonzept und den Messaufbau vor. Dort werden auch Computersimulationen zur Verteilung des elektrischen Feldes diskutiert, anhand derer die grundlegende Funktion des Konzepts geprüft wurde. Kapitel 4 beinhaltet die experimentellen Arbeiten zur Herstellung der ionenleitenden Schichten und zu deren Eigenschaften sowie die Ergebnisse der Extraktionsexperimente. Eine Zusammenfassung der Arbeit gibt Kapitel 5.

2 Grundlagen

2.1 Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ)

Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid ist der wohl bekannteste Vertreter der Sauerstoffionenleiter. Es handelt sich dabei um einen weißen Feststoff, der in unterschiedlichen Kristallstrukturen kristallisieren kann. Bis ca. 1370 K liegt ZrO_2 in einer monoklinen Struktur („m- ZrO_2 “) vor, die bei höheren Temperaturen in eine tetragonale Struktur („t- ZrO_2 “) übergeht. Bei ungefähr 2670 K kommt es zur Umwandlung in die kubische Fluoritstruktur („c- ZrO_2 “), ab ca. 3070 K beginnt das Material zu schmelzen [5,6]. Für die Sauerstoffionenleitung ist die Fluoritstruktur von großer Relevanz, diese ist zusammen mit einem binären Phasendiagramm von ZrO_2 und $YO_{1,5}$ in Abbildung 2.1 dargestellt. Wie man im Phasendiagramm sieht lässt sich durch die Zugabe von Yttriumoxid (Y_2O_3) die Fluoritstruktur von ZrO_2 schon bei niedrigeren Temperaturen stabilisieren.

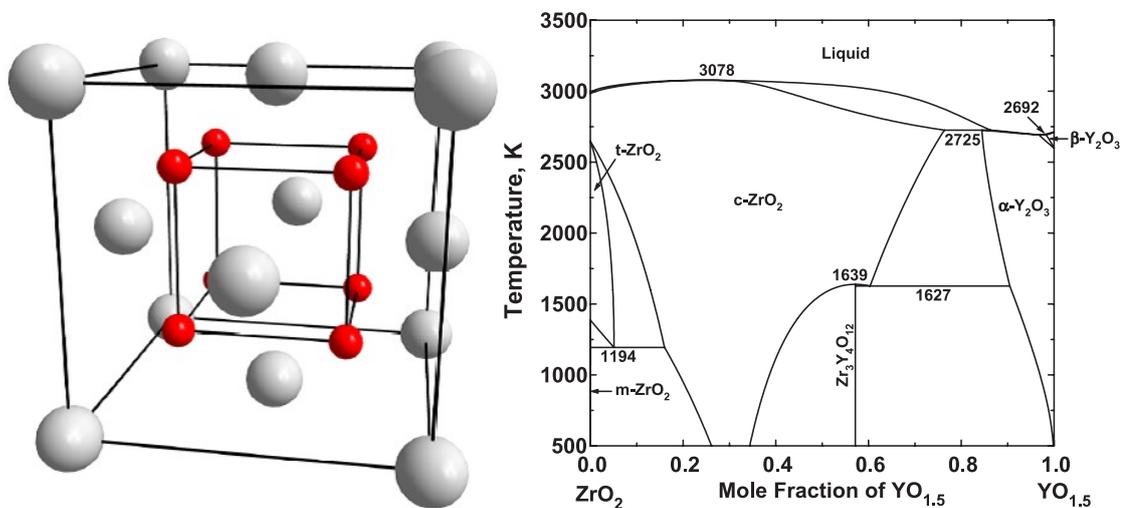
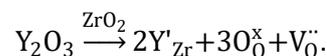


Abbildung 2.1: Darstellung der Fluoritstruktur (links, Metallatome in Grau, Sauerstoff in Rot) und binäres Phasendiagramm von Zirkoniumdioxid und Yttriumoxid aus Chen et al. [7] (rechts). Nachgedruckt mit Erlaubnis von Elsevier, Copyright (2004).

Neben der Stabilisierung der kubischen Kristallstruktur werden durch die Beimischung von Yttriumoxid auch zusätzliche Sauerstofflücken erzeugt, die für die Sauerstoffionenleitung wichtig sind. Dieser Vorgang lässt sich in der Kröger-Vink-Notation wie folgt ausdrücken:



Für die Summenformel des dotierten Systems ergibt sich dabei $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$.

Der Transport der Sauerstoffionen läuft über einen Hopping-Mechanismus ab, der thermisch aktiviert werden kann, die Aktivierungsenergie ist dabei auch von der Yttriumkonzentration abhängig. Sie liegt dabei bei etwa 0,8 eV für Volumenmaterial mit 8 mol% Y_2O_3 und bei etwa 1,1 eV für Volumenmaterial mit 9,5 mol% Y_2O_3 [5,8]. Für Dünnschichten finden sich, je nach Yttriumgehalt, Aktivierungsenergien zwischen 0,9 und 1,3 eV [6,9]. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Yttriumgehalt in gesputterten Dünnschichten ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Dort sind auch die mittels Impedanzspektroskopie ermittelten Leitfähigkeiten dargestellt. Diese liegen für Yttriumoxidanteile von 3,2 bis 9,1 mol% über der des mit 9 mol% Yttriumoxid-stabilisierten

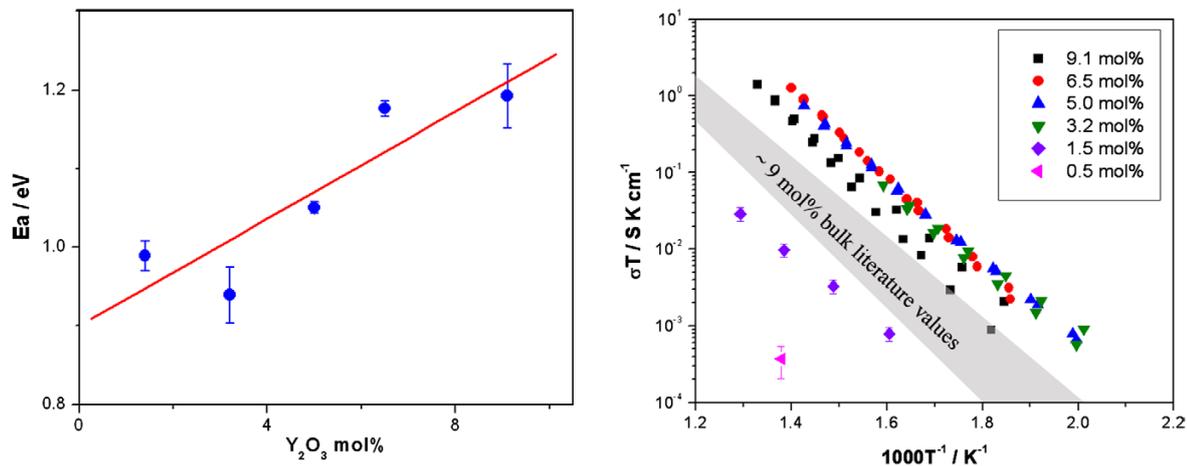


Abbildung 2.2: Verlauf der Aktivierungsenergie E_A mit steigendem Y_2O_3 -Anteil in gesputterten Dünnschichten (links) und temperaturabhängige Leitfähigkeit der Schichten (rechts). Der Graue Bereich markiert dabei die Leitfähigkeiten von YSZ-Volumenmaterial. Grafiken aus Jung et al. [6]. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Elsevier, Copyright (2009).

Volumenmaterials. Die Korngrößen lagen zwischen 30 und 50 nm. Bei 773 K hat die 6,5 mol% YSZ Dünnschicht mit $7 \cdot 10^{-3} S/cm$ die höchste Leitfähigkeit der untersuchten Zusammensetzungen [6]. Diese Messungen wurden in lateraler Geometrie ausgeführt. Da aber in YSZ-Dünnschichten kolumnares Wachstum vorliegen kann, ist auch die Leitfähigkeit durch die Schicht von Interesse. So liegen bei kolumnarem Wachstum entlang der Wachstumsrichtung weniger Korngrenzen vor. Die cross-plane Leitfähigkeit von mittels PLD und CVD kolumnar gewachsenen 8 mol% YSZ-Schichten betragen $1,2 \cdot 10^{-3}$ und $0,7 \cdot 10^{-3} S/cm$ bei 773 K, die Aktivierungsenergie beträgt 0,95 eV [9]. Mittels CVD hergestellte nanokristalline Proben mit einer Korngröße von 3 bis 8 nm zeigen bei der cross-plane Messung eine Leitfähigkeit von $0,03 \cdot 10^{-3} S/cm$ bei 773 K und eine Aktivierungsenergie von 1,23 eV [9]. Bei gleicher Yttriumkonzentration und Wachstumsmethode (CVD) zeigt sich so ein deutlicher Unterschied zwischen nanokristallinem und kolumnarem Wachstum in der cross-plane Messung.

2.2 Gadolinium-dotiertes Ceroxid (GDC)

Eine Alternative zu YSZ stellt der gemischte Leiter Ceroxid (CeO_2) dar. Dieser kristallisiert bereits undotiert in der Fluoritstruktur. Zur Verbesserung der Ionenleitfähigkeit wird dem Ceroxid Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) beigemischt. Eine detaillierte Diskussion zu undotiertem und dotiertem Ceroxid findet sich bei Mogensen et al. [10]. Für das mit Gadolinium dotierte System gilt die Summenformel: $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}$. Der Einbau des Gd_2O_3 verläuft dabei analog wie bei ZrO_2 und Y_2O_3 .

Bis zu einem Gadoliniumgehalt von $x=0,4$ liegt, abhängig vom Temperaturbereich, die Fluoritstruktur vor. Ab einem Gadoliniumgehalt von $x=0,5$ liegt das System in der C-Typ-Sesquioxidstruktur (Sesqui = eineinhalbfach vom Verhältnis Metall zu Sauerstoff 1:1,5 wie bei Gd_2O_3) vor [11–15]. Die Sesquioxidstruktur ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

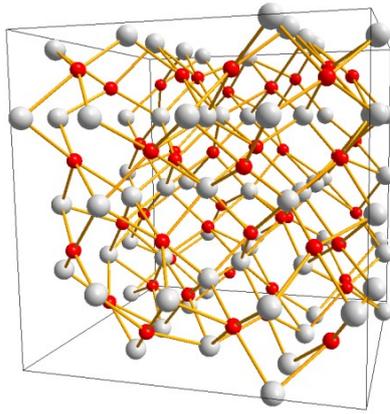


Abbildung 2.3: Sesquioxidstruktur, Metallatome in Grau, Sauerstoff in Rot.

In der Arbeit von Solak [16] findet sich ein berechnetes binäres Phasendiagramm von CeO_2 und $\text{GdO}_{1,5}$. Aus diesem ist zu entnehmen, dass bei 1000 K bis zu einem Gehalt von ca. 20 mol% $\text{GdO}_{1,5}$ die Fluoritstruktur vorliegt, ab ca. 60 mol% bildet sich die C-Typ-Sesquioxidstruktur, dazwischen befindet sich eine Mischungslücke. Die Molfraktion an Gadolinium, bis zu der noch die Fluoritstruktur vorliegt, ist temperaturabhängig und wird mit steigender Temperatur größer. So liegt bei ca. 2400 K noch bei 60 mol% $\text{GdO}_{1,5}$ die Fluoritstruktur vor.

Eine Betrachtung der Ionenleitfähigkeit an Sinterpellets in Abhängigkeit der Gadoliniumkonzentration nach der Summenformel $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ wurde von Tianshu et al. [12] durchgeführt. Nach den Ergebnissen, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind, dieser Autoren erreicht die Leitfähigkeit bei einem Gd-Anteil von $x = 0,1$ bis $0,2$ ein Maximum von ca. $1 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$ bei 1073 K. Die Aktivierungsenergie hat in diesem Bereich ein Minimum von ca. 0,9 eV und steigt mit höheren Konzentrationen schnell auf ca. 1,3 eV für $x = 0,4$ an. YSZ-Sinterpellets erreichen diese Leitfähigkeit erst bei ca. 1273 K [5].

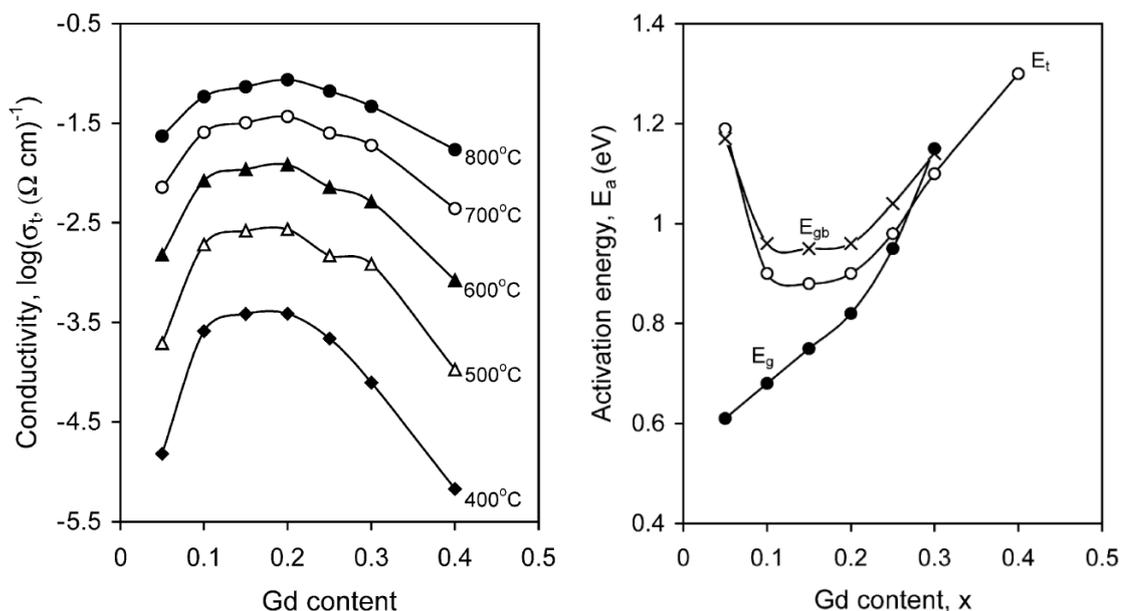


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit in Volumen-GDC von dem Gd-Gehalt (links), Verlauf der Aktivierungsenergie (rechts). Aktivierungsenergie für die Kornleitfähigkeit (E_g), für die Korngrenzen (E_{gb}) und die Gesamtleitfähigkeit (E_t) [12]. Für die Zusammensetzung gilt: $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$. Nachgedruckt mit Erlaubnis von Elsevier, Copyright (2002).

Leitfähigkeitsuntersuchungen anderer Autoren an ebenfalls gesinterten Pellets zeigten, dass die Leitfähigkeit mit steigender Korngröße abnimmt und in der Zusammensetzung $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_y$ bei 300 – 500 nm ein Maximum erreicht [17].

Bei GDC-Dünnschichten zeichnet sich ein ähnliches Bild ab, dort liegt die Leitfähigkeit um einen Faktor zwei bis fünf über der von YSZ-Volumenmaterial, bleibt jedoch auf dem Niveau von GDC-Volumenmaterial [18–23]. So liegt die Leitfähigkeit von Dünnschicht- und Volumen-GDC mit einem Anteil von 20 mol% $GdO_{1,5}$ bei 773 K bei ca. $3,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm, während Volumen-YSZ eine Leitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm aufweist [5,19,20,22]. Die Leitfähigkeiten von YSZ- und GDC-Dünnschichten liegen dabei auf einem Niveau im Bereich von 10^{-3} S/cm.

2.3 Bewertung von YSZ und GDC

Ein direkter Vergleich von YSZ und GDC auf Basis der Literatur ist auf Grund der Vielzahl von möglichen Zusammensetzungen, Morphologievariationen und Korngrößen durch die Herstellungsmethoden schwierig. Beide Materialien haben Aktivierungsenergien im Bereich 0,8 bis 1,3 eV. Die Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 10^{-3} S/cm bei 773 K. Im Falle von Dünnschichten ist bei YSZ ein Anteil von 6,5 mol% Y_2O_3 zu bevorzugen, im Falle von GDC ein Anteil von 20 mol% $GdO_{1,5}$. Hier werden für Dünnschichten die jeweils höchsten Leitfähigkeiten erreicht, dabei liegt YSZ mit ca. $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm [6] etwas über dem GDC mit ca. $3,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm [19]. Bei Volumenmaterial liegt 8 mol% YSZ bei 773 K mit ca. $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm etwas unter dem 20 mol% GDC mit $3,2 \cdot 10^{-3}$ S/cm [5,12].

Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, wurden in der Literatur beide Materialien für Extraktionsexperimente verwendet und eignen sich damit als Sauerstoffionenquelle, dabei wurde ausschließlich Volumenmaterial verwendet. Für die Verwendung von Dünnschichten muss daher eine Charakterisierung und Auswahl der Materialien experimentell durchgeführt werden, dies ist in den Kapitel 4.1 bis 4.3 dargestellt.

2.4 Sauerstoffionenextraktion aus YSZ und GDC

Die Extraktion von Sauerstoffionen (O^-) aus YSZ wurde 1997 erstmals von Sadakata et al. demonstriert [4]. Die Gruppe verwendete dafür ein gesintertes YSZ-Rohr, das mit einem Rohrfen aufgeheizt wurde. Durch die Verwendung eines Rohres war es möglich, kontinuierlich Sauerstoff zur Extraktion zur Verfügung zu stellen. Im Abstand von 15 mm zum Rohr wurde eine Extraktionselektrode positioniert, an die eine Spannung von 100 V angelegt wurde. Die Extraktion von Ionen wurde über eine Strommessung und über ein modifiziertes Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt. Mit letzterem war es möglich, die Masse des extrahierten Ions auf 16 amu zu bestimmen, was O^- entspricht. In einigen weiterführenden Arbeiten [24–31] wurden die Messungen mittels Massenspektrometern durchgeführt. Abbildung 2.5 zeigt ein Beispiel für einen experimentellen Aufbau zur Sauerstoffionenextraktion und Messung mittels Massenspektrometer. Diese Konzepte werden in der Literatur als Feststoffsauerstoffionenquellen (SOIS, Solid Oxygen Ion Source) bezeichnet [27].

Für die Extraktion von Sauerstoffionen wurden dabei Temperaturen von 743-1198 K und elektrische Feldstärken von 66 bis 1500 V/cm verwendet. Tabelle 2.1 listet die verschiedenen Extraktionsparameter und die gegebenenfalls gemessenen Extraktionsströme auf.

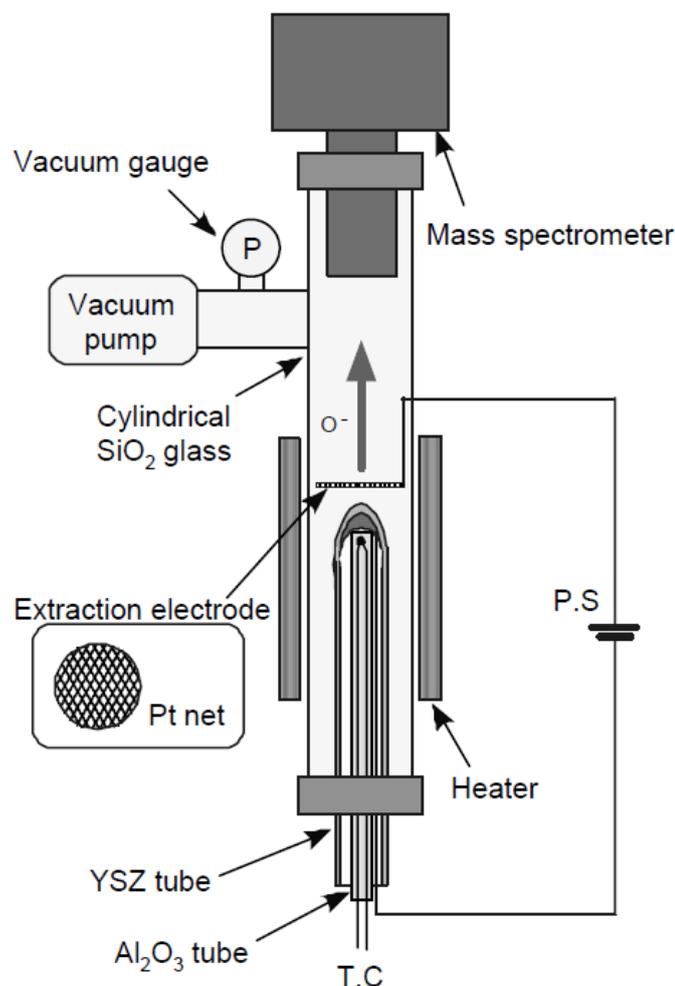


Abbildung 2.5: Beispiel für den experimentellen Aufbau zur Ionenextraktion aus einem YSZ-Rohr. „P.S“ bezeichnet die Stromquelle und „T.C“ ein Thermoelement. Nach Referenz [27]. Copyright 2002, Japan Society of Applied Physics.

Tabelle 2.1: Extraktionsparameter für O⁻ aus verschiedenen Quellen von einem 8 mol% YSZ-Rohr ins Vakuum.

Extraktionsspannung (V)	Elektrodenabstand (mm)	E-Feld (V/cm)	Temperatur (K)	Extraktionsstrom (A)	Quelle
100	15	66,6	743	~100·10 ⁻⁹	[4]
250	4	625	837	150·10 ⁻¹²	[24]
200-300	15	133-200	748-798	k. A.	[26]
90	3	300	998-1198	k. A.	[27]
50-450	3	166-1500	1023-1123	(5-30)·10 ⁻⁸	[29]
180	3	600	1198	(10-140)·10 ⁻⁹	[31]

In zeitabhängigen Extraktionsmessungen [29,31] zeigt sich, dass der Extraktionsstrom bei konstanter Extraktionsspannung und Temperatur mit der Zeit abfällt. Dies ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Zur Beschreibung des Verhaltens schlagen die Autoren ein Modell vor, das sich in drei Bereiche gliedert: 1) Bildung von O⁻ auf der Oberfläche des YSZ, 2) Akkumulation von O⁻ auf der Oberfläche und 3) Emission von O⁻. Zusätzlich muss auf der Oberfläche chemisorbierter Sauerstoff berücksichtigt werden. Dieser könnte gerade zu Beginn des Experiments einen Großteil des Extraktionsstroms ausmachen, da er sich am einfachsten von der Oberfläche lösen lässt [29,31]. Mit dem Richardson-Dushman Gesetz,

$$J = I_0/S = AT^2 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (2.1)$$

das die thermionische Emission von Elektronen beschreibt, haben sie eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für die Extraktion von Sauerstoffionen vorgenommen und einen Wert von 2 eV bestimmt. J ist die Emissionsstromdichte, I_0 ist der Emissionsstrom ohne Feld, S die emittierende Fläche, A die Richardson-Konstante und E_A die Aktivierungsenergie bzw. Austrittsarbeit. Dabei macht man die Annahme, dass das Auslösen von Ionen und Elektronen ähnlich abläuft, da die Richardson-Konstante noch die Elektronenmasse beinhaltet. Detailliertere Untersuchungen zu diesen Beobachtungen sind bisher nicht in der Literatur zu finden.

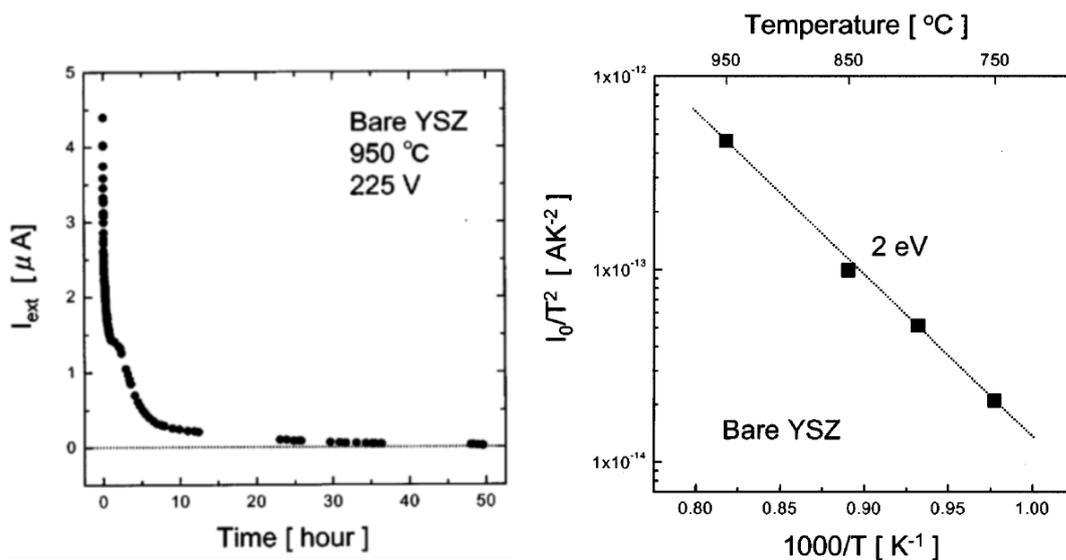


Abbildung 2.6: Abfall des O-Ionen Extraktionsstroms aus YSZ bei konstanter Spannung und Temperatur (links) und Richardson-Dushman Graph zur Abschätzung der Aktivierungsenergie der Sauerstoffionenextraktion (rechts). Nachgedruckt mit Erlaubnis aus [29], Copyright (2003), The Electrochemical Society.

Sakai et al. [32] zeigten 2006 in einem Experiment, das dem von Fujiwara et al. [27] ähnelt, dass die Extraktion von Sauerstoffionen auch aus CeO_2 und $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$ möglich ist. Dabei erreichten sie bei gleicher Temperatur höhere Stromdichten als mit YSZ (siehe Abbildung 2.7 (links)). Sie benutzten zur Extraktion ein CeO_2 -Sinterpellet, das auf einer Platinelektrode aufgeklebt war. Während des Experiments wurde das CeO_2 nicht mit neuem Sauerstoff versorgt, so dass es im Laufe des Experiments an Sauerstoff verarmt wurde. Nach der Extraktion des Sauerstoffs hatte sich das Sinterpellet schwarz verfärbt, was ein klares Zeichen für eine Reduktion des CeO_2 ist. Durch die fehlende Versorgung des CeO_2 mit Sauerstoff fällt der mögliche Extraktionsstrom sehr schnell ab. Dies ist für verschiedene Temperaturen in Abbildung 2.7 gezeigt. Mit einem Massenspektrometer wurde die Extraktion von O^- -Ionen nachgewiesen.

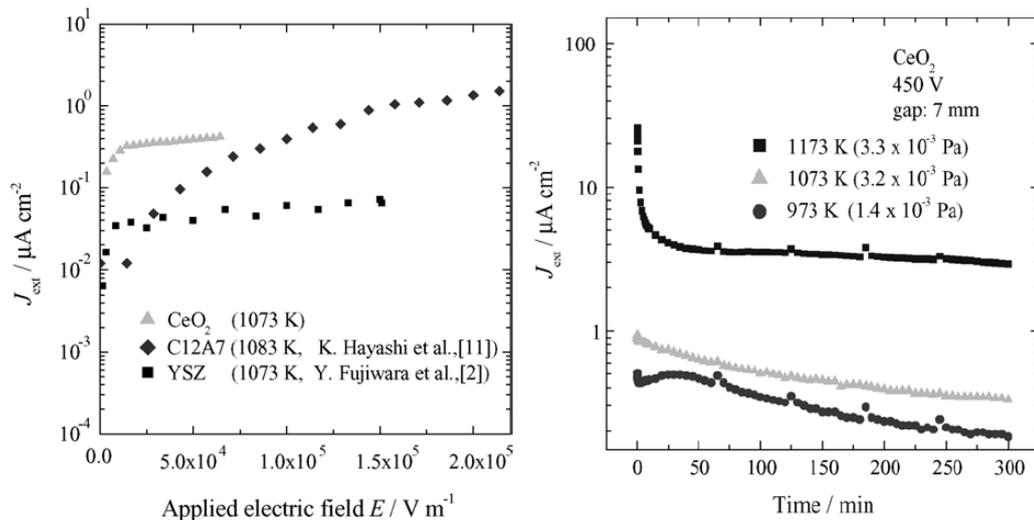


Abbildung 2.7: Vergleich der möglichen Extraktionsstromdichten von CeO_2 , YSZ und $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), einem weiteren Sauerstoffionenleiter bei 1073 K (links). Verlauf des Extraktionsstroms mit der Zeit für verschiedene Temperaturen (rechts). Angelegt war eine Spannung von 450 V bei einem Abstand von 7 mm zwischen Elektrode und CeO_2 . Graphen aus [32], nachgedruckt mit Erlaubnis von Elsevier, Copyright (2006).

Eine erste Umsetzung des Extraktionsprinzips in eine Mikrostruktur erfolgte im Jahr 2000 ebenfalls durch die Gruppe von Sadakata [25]. Sie verwendeten eine YSZ-Scheibe, auf diese wurden mittels Mikrostrukturierung zwei Elektroden aufgebracht. Eine dritte, externe Elektrode dient dabei als Extraktionselektrode und wird in Abbildung 2.8 als Anionenkollektor bezeichnet, diese ist 5 mm von der YSZ-Oberfläche entfernt. Durch Anlegen von zwei negativen Spannungen (V_1 und V_2) wird nun ein Potentialgefälle zum Anionenkollektor erzeugt, über das sich die Sauerstoffionen extrahieren lassen. V_1 betrug dabei 10 oder 20 V, V_2 wurde zwischen 10 und 28 V variiert. Der gesamte Aufbau befindet sich dabei in einem Ofen, der auf 823 K geheizt wurde. Der gemessene Extraktionsstrom betrug dabei maximal 15 pA.

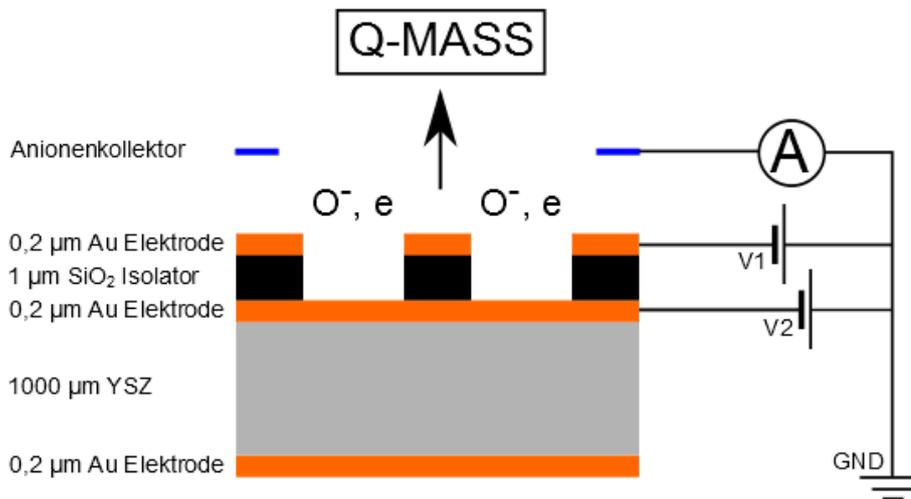


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des von Sadakata entwickelten mikrostrukturieren Sauerstoffionenemitters. Die Spannungen V1 und V2 sind negativ (V1: -10 oder -20 V, V2 wird im Bereich -10 bis -28 V variiert), der Anionenkollektor wird als Extraktionselektrode verwendet, Q-MASS ist ein Massendetektor. Nach Referenz [25].

Wilbur und Williams [33] haben das von Fujiwara und Sadakata verwendete Prinzip miniaturisiert und arbeiten mit einer 1 mm dicken Scheibe eines Sauerstoffionenleiters. Der Aufbau ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Der verwendete Sauerstoffionenleiter wird nicht näher benannt. Das angelegte Feld betrug 25000 V/cm, damit wurde bei einer Temperatur von 573 K ein Kathodenstrom (J_C) von ca. 1 μ A gemessen, der sich bis 873 K auf ca. 0,1 mA erhöht. Die mittels des in der Abbildung gezeigten Spektrometers gemessenen Ionen- und Elektronenextraktionsströme liegen im Bereich von 20 bis 60 nA, während der Kathodenstrom ca. 1,5 μ A beträgt. Es wird argumentiert, dass auf Grund der planen Oberfläche des Ionenleiters und der kleinen Extraktionsöffnung in der Beschleunigungselektrode (\varnothing 4,8 mm) nur ein kleiner Teil der extrahierten Ladung das Spektrometer erreicht.

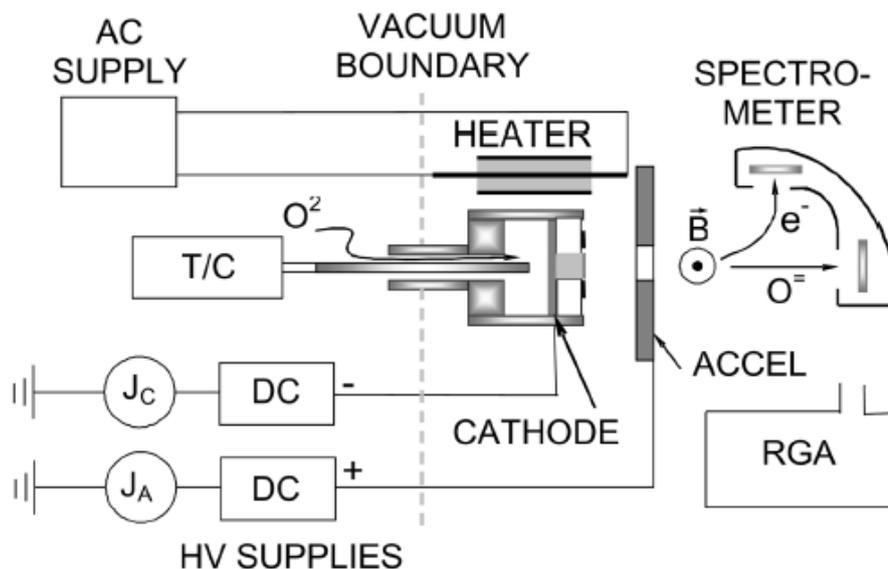


Abbildung 2.9: Miniaturisiertes Ionentriebwerk auf Basis eines Festkörpersauerstoffionenleiters. Der verwendete Ionenleiter (dargestellt als hellgraues Quadrat an der Kathode) besitzt einen Durchmesser von 0,64 cm und ist 1 mm dick. Der Aufbau besitzt einen Durchmesser von 2 cm und ist von einem Heizer umgeben. Die Öffnung der Beschleunigungselektrode (ACCEL) hat einen Durchmesser von 4,8 mm. Mit einem Thermoelement (T/C) wurde die Temperatur bestimmt. Aus [33]; Nachgedruckt mit Erlaubnis des American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc.

3 Triebwerkskonzept und Messaufbau

Wie in Kapitel 2 anhand der Literatur gezeigt wurde, ist es möglich, Sauerstoffionen aus einem Ionenleiter wie YSZ oder GDC zu extrahieren. Dieses Prinzip soll nun für den Bau eines miniaturisierten Ionentriebwerks genutzt werden. Bei der Miniaturisierung des Extraktionsprinzips sind im Wesentlichen drei Dinge zu berücksichtigen:

1. die Betriebstemperatur des Sauerstoffionenleiters, die im Bereich 750 bis 1000 K liegen sollte,
2. die Versorgung des Sauerstoffionenleiters mit Sauerstoff (Tank),
3. die Größe des Triebwerks, da beim Einsatz, zum Beispiel auf CubeSats, nur wenige Quadratzentimeter zur Verfügung stehen.

3.1 Aufbau des miniaturisierten Triebwerks

Um die in Kapitel 2 vorgestellten Konzepte für Sauerstoffionenquellen zu miniaturisieren, wird auf die am I. Physikalischen Institut vorhandenen Methoden der Dünnschichtherstellung und Mikrostrukturierung zurückgegriffen. Auf diese Weise lässt sich ein Triebwerk herstellen, das alle oben aufgeführten Punkte auf sehr wenig Raum realisiert. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Triebwerks ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Es besteht aus drei Schichten und einem externen Extraktionsgitter. Dazu wird auf ein Quarzglassubstrat eine Heizungsstruktur aus Gold aufgebracht und so ein Widerstandsheizter realisiert, mit dem es möglich ist, mit einer Leistung von maximal 20 Watt die nötige Betriebstemperatur zu erreichen. Als Sauerstoffspeicher können verschiedene Metalloxide verwendet werden, wichtig ist dabei eine gute Reduzierbarkeit des Metalloxids, so dass diesem einfach Sauerstoff entzogen werden kann. Denkbare Metalloxide wären hier zum Beispiel FeO_x oder CuO_x . Das Extraktionsgitter befindet sich extern am Messaufbau, könnte aber auch über eine isolierende Abstandsschicht direkt mit den anderen Schichten verbunden werden.

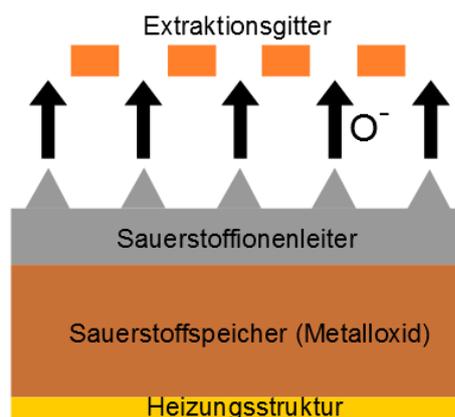


Abbildung 3.1: Prinzipskizze des Festkörperionenantriebs. Als Sauerstoffionenleiter kommen dabei YSZ oder GDC zum Einsatz, als Sauerstoffspeicher ein gut zu reduzierendes Metalloxid (z.B. FeO_x oder CuO_x). Die Heizung wird als Widerstandsheizung mit einem Metall wie Gold realisiert. Zur lokalen Erhöhung der Feldstärke können Spitzen auf die Oberfläche des Sauerstoffionenleiters strukturiert werden. Die Schichtdicken liegen dabei im ein- bis zweistelligen Mikrometerbereich. Als Substrat (nicht gezeigt) kommt 2 mm starkes Quarzglas zum Einsatz.

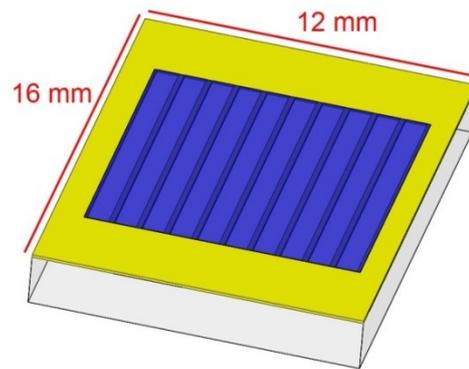


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Triebwerks in Aufsicht, der Sauerstoffionenleiter ist hier blau dargestellt und hat eine Fläche von $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Darunter befindet sich die Heizungsstruktur (hier gelb). Die einzelnen Stege sind $200 \mu\text{m}$ breit und haben einen Abstand von $700 \mu\text{m}$.

Eine Aufsicht des Schichtsystems ist in Abbildung 3.2 gezeigt, dort lässt sich auch die Struktur des Widerstandsheizers erkennen. Dieser wird hier über eine Goldstruktur realisiert, die aus $200 \mu\text{m}$ breiten Stegen mit einem Abstand von jeweils $700 \mu\text{m}$ besteht. Die laterale Größe beträgt dabei $1,2 \times 1,6 \text{ cm}^2$, die des Sauerstoffionenleiters $1 \times 1,2 \text{ cm}^2$, die übrige Fläche dient zur Kontaktierung des Systems mit dem Messaufbau.

3.2 Theoretische Kennzahlen des Triebwerks

Um das Leistungsvermögen eines Triebwerks einschätzen zu können, benötigt man drei Kennzahlen, den Schub, den spezifischen Impuls und die Lebensdauer. Die Herleitungen dazu wurden [34] entnommen.

Der Schub ist dabei allgemein definiert als die Änderung der Masse m multipliziert mit der Geschwindigkeit der austretenden Masse relativ zum Raumfahrzeug. Da im Falle elektrischer Antriebe von einer konstanten Austrittsgeschwindigkeit v_a ausgegangen werden kann, ist es möglich, den Schub F_T zu schreiben als:

$$F_T = \dot{m} \cdot v_a. \quad (3.1)$$

Für die Austrittsgeschwindigkeit der Ionen im Falle elektrischer Antriebe ergibt sich über die Energieerhaltung:

$$v_a = \sqrt{\frac{2 \cdot q_i \cdot U}{m_i}}. \quad (3.2)$$

Dabei ist m_i die Masse des Ions, q_i seine Ladung und U die angelegte Beschleunigungsspannung. Für den Massefluss \dot{m} benötigt man den Extraktionsstrom I , die Masse der Ionen m_i und deren Ladung:

$$\dot{m} = \frac{m_i \cdot I}{q}. \quad (3.3)$$

Setzt man nun (3.2) und (3.3) in (3.1) ein und setzt $q=e$, da einfach geladene Sauerstoffionen vorliegen, ergibt sich für den Schub:

$$F_T = I \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot m_i \cdot U}{e}}. \quad (3.4)$$

In dieser Formel sind allerdings die Strahldivergenz und das Vorhandensein von höher ionisierten Spezies nicht berücksichtigt, dennoch kann der Schub mit dieser Formel abgeschätzt werden. Eine ausführliche Diskussion findet sich in [34].

Der spezifische Impuls I_{sp} gibt die Schubeffizienz an und ist definiert als Schubkraft F_T pro Treibstoffverbrauch \dot{m} , normiert auf die Erdbeschleunigung $g=9,81 \text{ m/s}^2$:

$$I_{sp} = \frac{F_T}{\dot{m} \cdot g}. \quad (3.5)$$

Setzt man (3.1) für den Schub ein, so erhält man eine Formulierung für den Schub, die nur von der Austrittsgeschwindigkeit der Ionen v_a und der Erdbeschleunigung g abhängig ist:

$$I_{sp} = \frac{v_a}{g}. \quad (3.6)$$

Auch hier werden Strahldivergenz und höher ionisierte Spezies nicht berücksichtigt.

Die Lebensdauer τ des Sauerstofftanks lässt sich bei konstantem Strom I über die geflossene Ladung q , hier einfach geladene Sauerstoffionen, abschätzen:

$$\tau = \frac{q}{I}. \quad (3.7)$$

Dazu benötigt man die Anzahl der Sauerstoffatome n in mol, die sich in unserem Tank befinden. Diese lässt sich für ein Metalloxid der Zusammensetzung MeO_x darstellen als Quotient aus der Dichte ρ und der molaren Masse M multipliziert mit der Anzahl der Sauerstoffatome des Metalloxides x und dem Volumen V :

$$n = x \cdot \frac{\rho_{\text{MeO}_x}}{M_{\text{MeO}_x}} \cdot V. \quad (3.8)$$

Für die Ladung q gilt $z \cdot F \cdot n$, mit der Ladungszahl z , der Faraday-Konstanten F . Setzt man dies nun in (3.7) ein erhält man:

$$\tau = \frac{z \cdot F \cdot x \cdot \rho_{\text{MeO}_x} \cdot V}{I \cdot M_{\text{MeO}_x}}. \quad (3.9)$$

Schreibt man das Volumen V als Produkt aus Fläche A und Schichtdicke d kann man nun den Strom I noch durch die Ionenstromdichte j_{ion} , ersetzen und (3.9) lässt sich schreiben als:

$$\tau = \frac{z \cdot F \cdot x \cdot \rho_{\text{MeO}_x}}{j_{ion} \cdot M_{\text{MeO}_x}} \cdot d. \quad (3.10)$$

Damit ist es nun möglich, die wichtigsten Kennzahlen für das Triebwerk abzuschätzen.

Werte für die Stromdichten wurden der Veröffentlichung von Sakai et al. [32] entnommen (vgl. auch Abbildung 2.7). Bei einer Temperatur von 1073 K und einer Spannung von 500 V werden dort Extraktionsstromdichten von $4 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für CeO_2 und $8 \cdot 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ für YSZ angegeben. Unter der Annahme, dass sich der Widerstand der Probe bei konstanter Temperatur nicht ändert, wurden daraus die Stromdichten für 1000 V und 2000 V Extraktionsspannung berechnet, diese sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Abschätzung der Extraktionsstromdichten für verschiedene Spannungen bei 1073 K.

Extraktionsspannung	500 V	1000 V	2000 V
CeO ₂ Stromdichte	$4 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$8 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
YSZ Stromdichte	$8 \cdot 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1,6 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$3,2 \cdot 10^{-1} \mu\text{A}/\text{cm}^2$

Mit (3.4) ist es nun möglich, den Schub des Triebwerks abzuschätzen, dazu wird statt des Stroms I die Stromdichte j verwendet und eine Flächendichte des Schubs in N/cm^2 angegeben.

Tabelle 3.2: Abschätzung der erreichbaren Schübe pro Ionenleiterfläche für verschiedene Spannungen bei 1073 K.

Extraktionsspannung	500 V	1000 V	2000 V
CeO ₂ Schub	$5 \cdot 10^{-3} \mu\text{N}/\text{cm}^2$	$15 \cdot 10^{-3} \mu\text{N}/\text{cm}^2$	$41 \cdot 10^{-3} \mu\text{N}/\text{cm}^2$
YSZ Schub	$1 \cdot 10^{-3} \mu\text{N}/\text{cm}^2$	$3 \cdot 10^{-3} \mu\text{N}/\text{cm}^2$	$8,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{N}/\text{cm}^2$

Da der spezifische Impuls nur von der Austrittsgeschwindigkeit als Variablen abhängt und diese, da die Ionenmasse gleich ist, nur von der Extraktionsspannung abhängt, ergeben sich für YSZ und CeO_2 in Abhängigkeit der Spannung die gleichen spezifischen Impulse, diese sind in Tabelle 3.3 aufgelistet.

Tabelle 3.3: Abschätzung des spezifischen Impulses der YSZ und GDC-Triebwerke.

Extraktionsspannung	500 V	1000 V	2000 V
Spezifischer Impuls	7919 s	11198 s	15837 s

Bei der Berechnung der Lebensdauer ist zu beachten, dass der dort benötigte Ionenstrom doppelt so groß ist wie der Extraktionsstrom, da im Festkörper O^{2-} transportiert aber O^- extrahiert wird. Für die Wertigkeit von z in (3.10) gilt $z = 2$. Für Berechnungen wurde ein $10 \mu\text{m}$ dicker Tank aus CuO zu Grunde gelegt ($M = 79,5 \text{ g/mol}$, $\rho = 6,48 \text{ g}/\text{cm}^3$), die Ergebnisse sind in Tabelle 3.4 zu sehen.

Tabelle 3.4: Abgeschätzte Lebensdauern für einen $10 \mu\text{m}$ dicken CuO Sauerstofftank auf Basis der erreichbaren Extraktionsströme der beiden Sauerstoffionenleiter bei 1073 K.

Extraktionsspannung	500 V	1000 V	2000 V
CeO ₂ Lebensdauer	$19,66 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 228 \text{ d}$	$9,83 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 114 \text{ d}$	$4,91 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 57 \text{ d}$
YSZ Lebensdauer	$98,31 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 1138 \text{ d}$	$49,15 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 569 \text{ d}$	$24,58 \cdot 10^6 \text{ s} \approx 284 \text{ d}$

3.3 Messaufbau

Für den Funktionstest des in Kapitel 3.1 vorgestellten Schichtsystems musste ein neuer Messaufbau entwickelt werden. Dieser muss die elektrische Kontaktierung des Heizers sowie das Extraktionsgitter beinhalten. Der Messaufbau wurde mit der CAD-Software *SolidWorks* entworfen.

3.3.1 Konfiguration des Messaufbaus und der Vakuumkammer

Abbildung 3.3 zeigt den Schnitt der CAD-Zeichnung, auf dem sich alle Details des Aufbaus erkennen lassen. Die Probe wird von unten gegen zwei Kontakte für den Heizer gedrückt. Im Abstand von 3,5 mm zur Probenoberfläche sitzt das Extraktionsgitter, das aus einer Kupferplatte mit Löchern, die einen Durchmesser von 1 mm haben, besteht. Der Messaufbau hat eine Größe von $8,0 \times 4,4 \times 3,8 \text{ cm}^3$. Der Hauptkörper besteht aus PEEK, einem thermoplastischen Kunststoff, die Isolierung im Probenumfeld besteht aus Macor, einer Glaskeramik, die sich gut mechanisch bearbeiten lässt und bis ca. 1300 K stabil ist. Beide Materialien sind elektrisch isolierend.

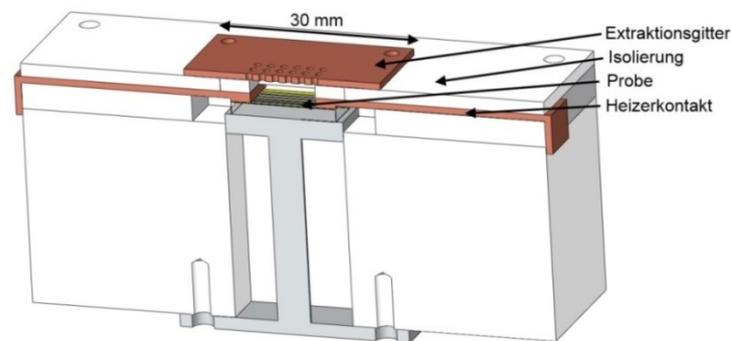


Abbildung 3.3: Querschnitt des Messaufbaus mit eingebauter Probe. Die Probe wird mittels einer Feder von unten gegen die Heizerkontakte gedrückt, dies ist hier vereinfacht dargestellt.

Dieser Aufbau bietet den Vorteil, dass neben dem gezeigten Kupfergitter auch andere Extraktionselektroden verwendet werden können. So gibt es noch ein Kupferblech mit nur einem Loch mit einem Durchmesser von 1 cm, was der Probengröße entspricht, einen Nadelhalter, um ein lokales sehr hohes Feld zu erzeugen, und ein „Doppelgitter“. Letzteres wurde mit einer doppelseitig mit Kupfer beschichteten Platine realisiert, auf die eine Kontaktstruktur aufgebracht wurde. Die beiden Aufbauten sind in Abbildung 3.4 gezeigt.

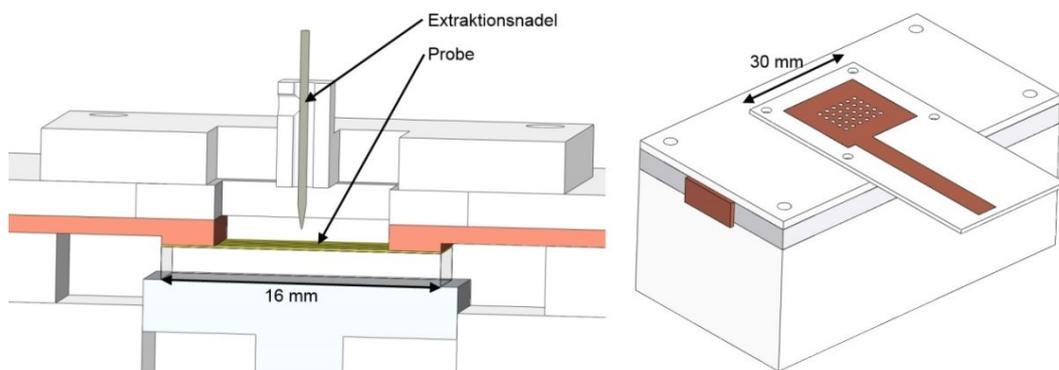


Abbildung 3.4: Messaufbau mit Extraktionsnadel (links) und „Doppelgitter-Platine“ (rechts). Es ist nur das zweite, äußere Gitter zu sehen, das innere Gitter befindet sich auf der Unterseite der überstehenden Platine. Der Abstand der Gitter beträgt 1 mm.

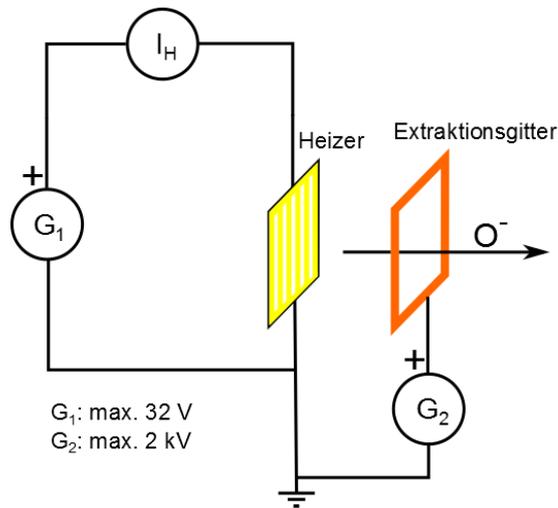


Abbildung 3.5: Beispiel einer Beschaltung des Messaufbaus bei Verwendung des einfachen Kupfergitters und der Lochelektrode. Die Verschaltung folgt dem Konzept von Fujiwara [27], vgl. Abbildung 2.5.

Abbildung 3.5 zeigt eine Beschaltung des Messaufbaus. Verwendet werden zwei Netzgeräte, ein Netzgerät (G_1) mit einer Leistung von maximal 192 Watt (32 V bei 6 A) für den Heizer und ein Hochspannungsnetzgerät (G_2) mit einer Leistung von maximal 30 Watt (2 kV bei 15 mA).

Mit der von G_1 ausgegebenen Spannung und dem Strom durch den Heizer I_H lässt sich der Heizerwiderstand R und damit seine Temperatur T bestimmen:

$$T = \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \cdot \frac{1}{\alpha} + T_{\text{Raum}} \quad (3.11)$$

Dabei ist R_0 der Widerstand bei Raumtemperatur (T_{Raum}) und $\alpha = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ der Temperaturkoeffizient von Gold [35], die Temperaturabhängigkeit von α wurde dabei vernachlässigt.

Ein Foto des Aufbaus mit Lochelektrode ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die Einzelteile des Aufbaus zeigt Abbildung 3.7. Hier lässt sich auch das Metallgewebe auf den Heizerelektroden erkennen, das für einen guten Kontakt zwischen Probe und Elektroden sorgt.

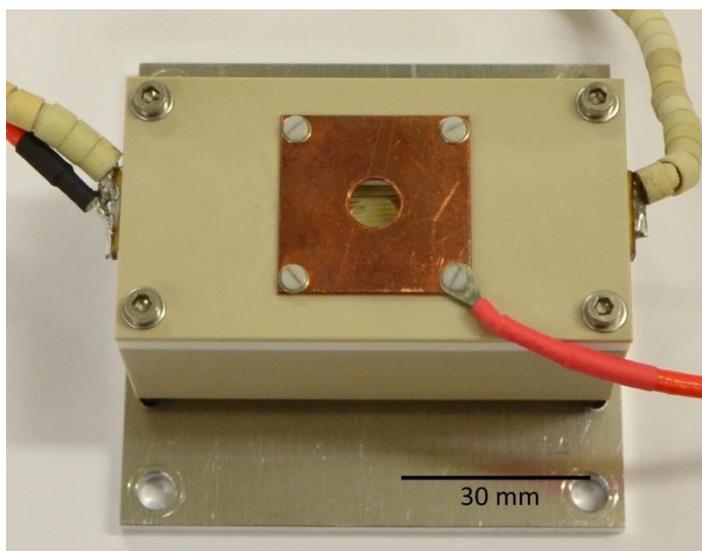


Abbildung 3.6: Messaufbau mit Lochelektrode zur Extraktion und eingebauter Probe (der Heizer ist zu erkennen).

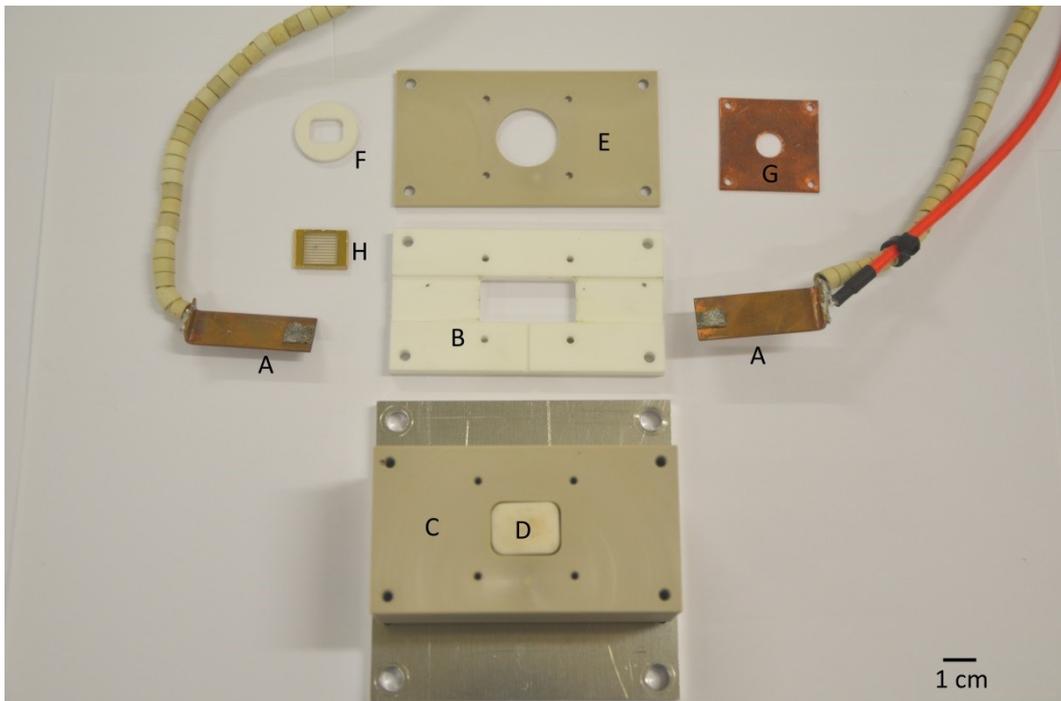


Abbildung 3.7: Einzelteile des Messaufbaus. Zu erkennen ist das Gewebe auf der Unterseite der Heizerelektroden (A) mit dem ein zuverlässiger Kontakt zur Probe realisiert wurde. Die weiteren Teile sind: Macorisolierung (B), PEEK-Fuß (C), Macroprobenhalter (D), PEEK-Deckelplatte (E), Macoreinsatz (F), Extraktionselektrode (G), und Probe (H).

Zum Betrieb des Messaufbaus wurde eine Vakuumkammer präpariert, in die dieser montiert werden kann. Die Vakuumkammer lässt sich durch die Turbopumpe auf einen Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Pa evakuieren und verfügt über einen variablen Deckelflansch. Um zu sehen wie gleichmäßig die Heizerstruktur die ionenleitende Schicht aufheizt, wurde auf eine Infrarotkamera (IC 120 von *Trotec*) zurückgegriffen, dazu wurde ein Sichtfenster aus Germanium eingebaut, das im Bereich $8-12 \mu\text{m}$ für IR-Strahlung durchlässig ist. Neben dem Germaniumfenster wurde ein Restgasanalysator (Typ *Prisma* der Firma Pfeiffer-Vakuum) verwendet, um eine Veränderung der Atmosphäre in der Kammer beobachten zu können. Abbildung 3.8 zeigt diese Konfiguration.



Abbildung 3.8: Bild des Aufbaus für die Restgasanalyse. Im Vordergrund ist die Wärmebildkamera über dem Germaniumfenster zu sehen. Im Hintergrund befindet sich der Restgasanalysator.

Neben dem *Prisma* Restgasanalysator wurde ein Massenspektrometer des Typs *HiQuad* von Pfeiffer-Vakuum verwendet. Dieses verfügt über eine Ionenoptik und kann so prinzipiell zum Nachweis von Ionen eingesetzt werden. Für die Verwendung des *HiQuad*-Massenspektrometers wurde ein neuer Deckel samt Hebemechanismus entworfen, da die Ionenoptik und der Quadrupol mit einer Länge von ca. 33 cm in den Rezipienten ragen. Der Abstand zwischen dem Eingang der Ionenoptik und dem Extraktionsgitter beträgt 10 mm. Abbildung 3.9 zeigt die fertige Messkammer. Um die Probe wahlweise unter dem Spektrometer oder dem Germaniumfenster positionieren zu können, wurde in der Kammer eine Linearschiene verbaut (siehe Abbildung 3.10), die über einen externen Schrittmotor betrieben wird.

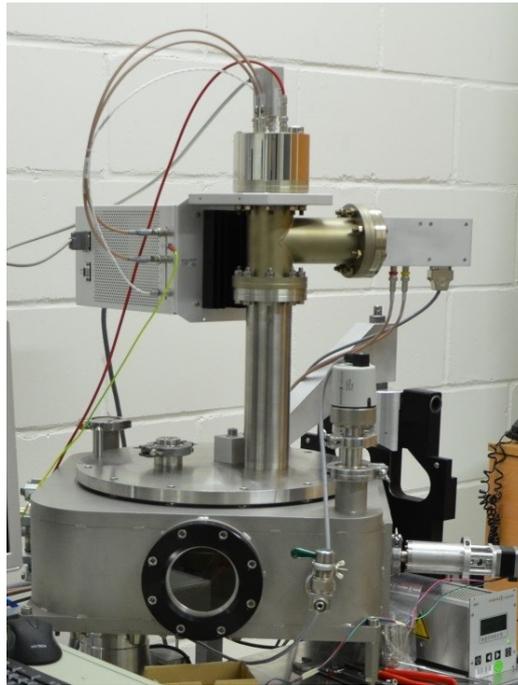


Abbildung 3.9: Aufbau mit *HiQuad*-Massenspektrometer. Wegen der Länge der Ionenoptik wurde das Spektrometer auf ein Rohr aufgeflanscht und der Deckel mit einem Hebemechanismus versehen. Der Abstand zwischen Optikeingang und dem Extraktionsgitter beträgt 10 mm.

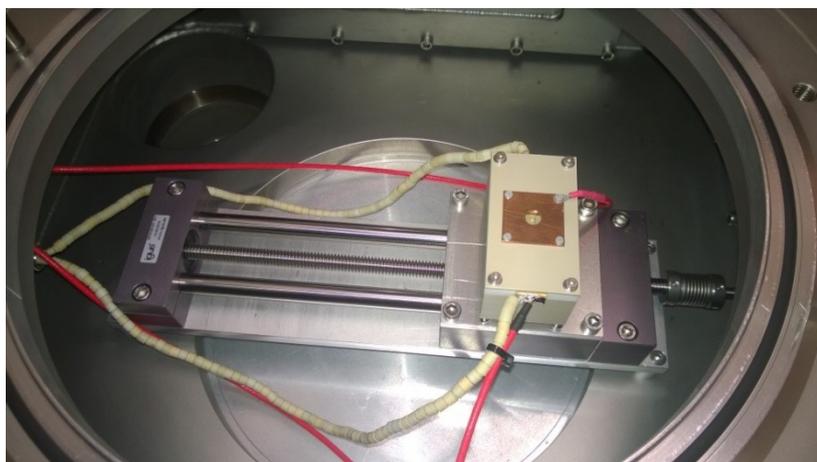


Abbildung 3.10: Innenansicht der Messkammer. Der Messaufbau ist auf den Transportteller der Linearschiene aufgeschraubt und lässt sich damit wahlweise unter dem Germaniumfenster oder dem Spektrometer positionieren.

Für die Steuerung der für den Betrieb der Messkammer nötigen Geräte wurde unter *LabView* eine Software entwickelt, die die benötigten Netzgeräte sowie den Schrittmotor steuert und alle ausgegebenen Werte aufzeichnet. Für den Betrieb sind zwei Hochspannungsnetzgeräte erforderlich: Eins zur Bereitstellung der Extraktionsspannung und bei Verwendung des *HiQuad*-Massenspektrometers eine zweite Hochspannungsquelle für die Ionenoptik, um einfallende Ionen mit mehr als 150 eV erfassen zu können oder ein weiteres Extraktionsgitter am Aufbau zu versorgen. Ein zusätzliches Netzteil wird für den Heizer benötigt. Der Schrittmotor wird von einem *Arduino Uno* angesteuert, der von *LabView* aus angesprochen werden kann. In Abbildung 3.11 ist ein Screenshot der Benutzeroberfläche gezeigt. Eine Aufstellung der verwendeten Netzgeräte findet sich in Tabelle 3.5. Aufgezeichnet werden die von den Netzgeräten ausgegebenen Spannungen und Ströme, sowie der Heizerwiderstand und seine daraus errechnete Temperatur (vgl. (3.11)).

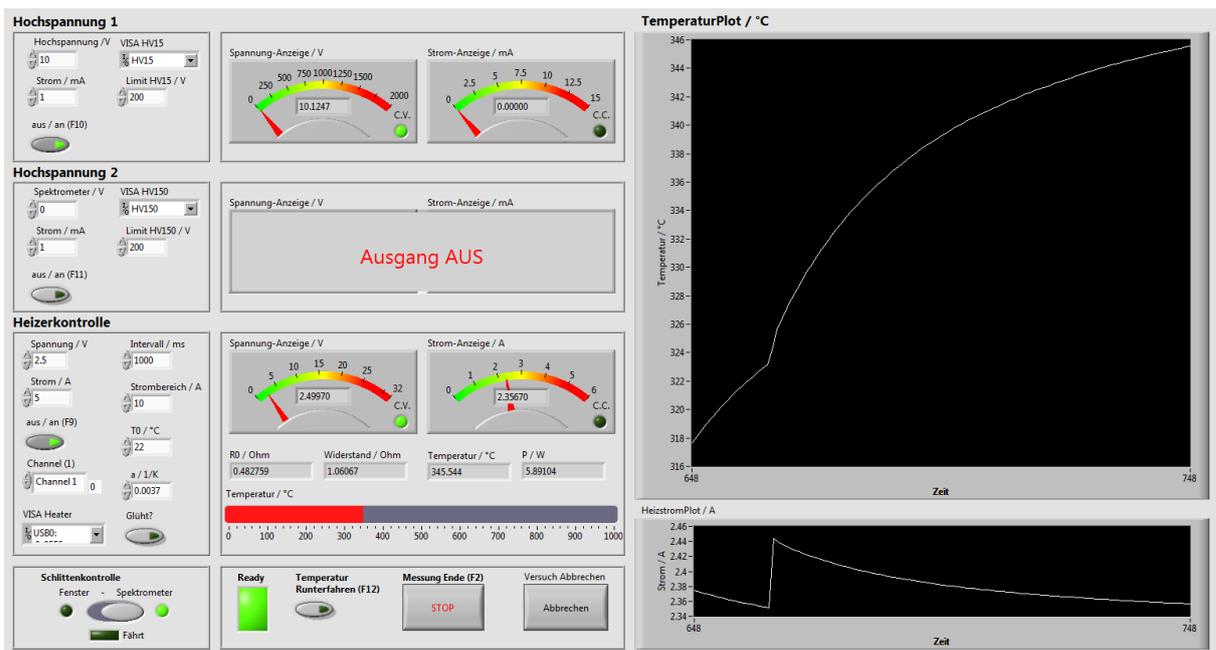


Abbildung 3.11: Benutzeroberfläche des LabView-Programms zum Steuern der Netzgeräte. Im Bild oben ist nur der Heizer im Betrieb. Im linken Bereich werden die Spannungs- und Stromlimits eingestellt. In der Mitte erfolgt die Anzeige der tatsächlich anliegenden Spannung und des Stromflusses. Im rechten Bereich werden der Temperaturverlauf und der Heizstrom grafisch dargestellt.

Tabelle 3.5: Aufstellung der verwendeten Netzgeräte, sowie ihrer Leistungsdaten und Aufgaben.

Netzgerät	Aufgabe	max. Spannung (V)	max. Strom (A)
Fug MCP35-2000	Hochspannung 1	2000	0,015
Fug MCP350-2000	Hochspannung 2	2000	0,150
Keithley 2280S	Betrieb des Heizers	32	6

Für die Steuerung des Massenspektrometers wurde von der Firma Pfeiffer-Vakuum die Software *Quadera* mitgeliefert und verwendet.

3.3.2 Aufbau der verwendeten Massenspektrometer

Zur Messung der Sauerstoffextraktion kamen zwei Massenspektrometer zum Einsatz. Ein Restgasanalysator des Typs *Prisma* und ein Massenspektrometer mit drei-linsiger Ionenoptik des Typs *HiQuad*.

Beide Geräte verwenden einen Quadrupolanalysator zur Detektion der Ionenmassen. Die Funktionsweise ist dabei wie folgt: Die zu messenden, geladenen Teilchen müssen ein Stabsystem aus vier in einem Quadrat angeordneten Stäben passieren, an die eine Gleichspannung angelegt ist, der eine Wechselspannung überlagert wird. Durch die Anordnung der Stäbe als Quadrupol werden die Teilchen beim Erhöhen der Spannungen auf eine Schraubenbahn gebracht. Mit ansteigender Wechselspannung werden immer schwerere Massen aussortiert, da ihre Schraubenbahn instabil wird und sie an den Quadrupolstäben neutralisiert werden. Zur Detektion von Neutralteilchen kann dem Stabsystem eine Ionenquelle vorgeschaltet werden. Dieses Prinzip ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Zur Detektion der Teilchen kommen ein Faraday-Cup oder ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) zum Einsatz.

Der Restgasanalysator vom Typ *Prisma* besteht im Wesentlichen aus ebendiesen drei Komponenten und kann Teilchen mit einer kinetischen Energie im Bereich 10 bis 20 eV detektieren. Für Teilchen mit höheren kinetischen Energien ist eine Ionenoptik erforderlich wie sie bei Geräten des Typs *HiQuad* zur Verfügung steht. Die Konfiguration des verwendeten Massenspektrometers ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Im Unterschied zum Restgasanalysator *Prisma* müssen die Teilchen hier eine Ionenoptik passieren, die positive und negative Ionen mit kinetischen Energien bis 350 eV erfassen und sortieren kann. Schnelle Ionen und Neutralteilchen werden von dem Filter in der Mitte der Optik aussortiert.

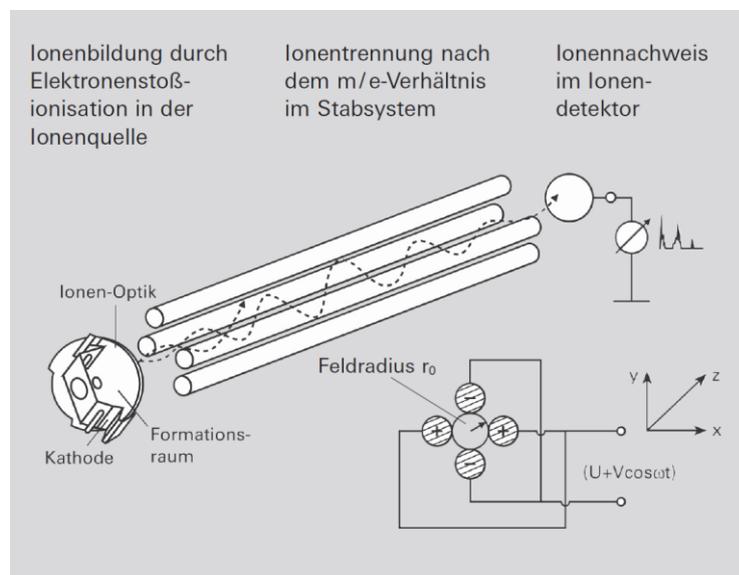


Abbildung 3.12: Prinzip eines Massenspektrometers in Quadrupolanordnung, nach Referenz [36]. Nachgedruckt mit freundlicher Unterstützung durch Pfeiffer Vacuum GmbH

Durch Anlegen von Spannungen an die Linsen werden die Ionen um den Filter, in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie, herumgelenkt. Auf diese Weise können immer nur Ionen mit einer bestimmten kinetischen Energie den Massenfilter erreichen. Ebenso ist es möglich, die Energieverteilung der Ionen zu bestimmen. Das Vakuum im Massenspektrometer muss dabei kleiner als $1 \cdot 10^{-3}$ Pa sein, damit es im Detektor nicht zu Überschlügen kommt.

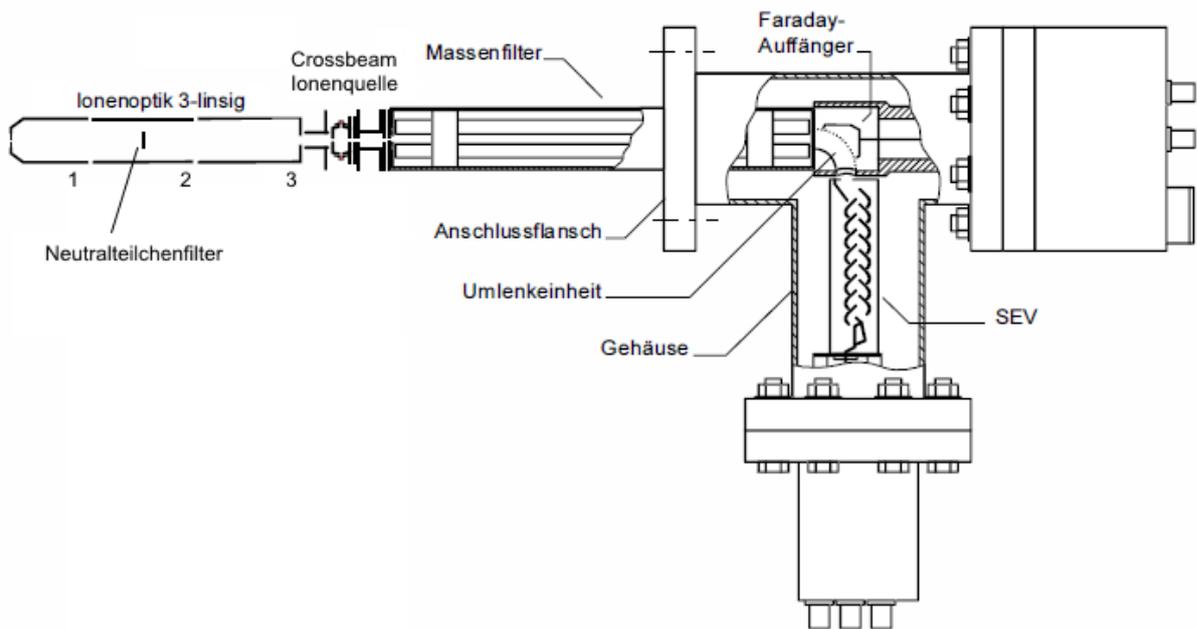


Abbildung 3.13: Verwendetes Massenspektrometer mit Ionenoptik und Crossbeam Ionenquelle [37]. Die Länge des Messaufbaus beträgt vom Anschlussflansch zur Spitze der Optik 33,3 cm. Die Umlenkeinheit wird durch die Spannungen V_6 und V_7 angesprochen. SEV ist der Sekundärelektronenvervielfacher. Nachgedruckt mit freundlicher Unterstützung durch Pfeiffer Vacuum GmbH

Der Potentialverlauf in der Ionenoptik ist beispielhaft in Abbildung 3.14 gezeigt. Die zugrunde liegenden Spannungen finden sich in Tabelle 3.6. Dabei ist zu beachten, dass alle angelegten Spannungen auf V_1 bezogen sind. V_1 wiederum bezieht sich auf die Geräteerde. Die gezeigten Potentialverläufe und Spannungen dienen als Beispiel für einen SIMS-Versuch (Sekundär Ionen Massenspektrometrie) und können für andere Anwendungen stark abweichen. Daher müssen die Spannungen für jede neue Anwendung entsprechend angepasst und optimiert werden. Für die Messung von negativen Ionen wurden von der Firma Pfeiffer-Vakuum Spannungswerte zur Verfügung gestellt, diese sind ebenfalls in Tabelle 3.6 dargestellt.

Zusätzlich kann die Ionenoptik über eine externe BIAS-Spannung auf ein höheres Potential gelegt werden um schnelle Ionen (> 150 eV) durch den Filter lenken zu können. Diese Spannung addiert sich zu V_1 .

Tabelle 3.6: Angelegte Spannungen für den in Abbildung 3.14 gezeigten Potentialverlauf am Beispiel einer SIMS-Anwendung, alle Spannungen beziehen sich auf V_1 . V_6 und V_7 sind die Umlenkspannungen für den Sekundärelektronenvervielfacher. Linse 1 liegt auf $V_1+(V_2+V_9)$ gegenüber dem Erdpotential. Für den Optikbetrieb mit negativen Ionen wurden von Pfeiffer-Vakuum Startwerte geliefert.

Spannung	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7	V_8	V_9
Bezeichnung	Target	Cathode	Linse 3	Field Axis	Extraction	DEFI	DEFO	Linse 2	Linse 1
Beispiel: SIMS	80 V	-60 V	-25 V	-15 V	-150 V	350 V	100 V	-10 V	-10 V
Detektion von negativen Ionen	-5 V	0 V	52 V	-12,5 V	0 V	148 V	38 V	140 V	0 V
Optik Betrieb									
Detektion von Neutralteilchen	100	-90	-12	-11	-140	-280	-100	0	0

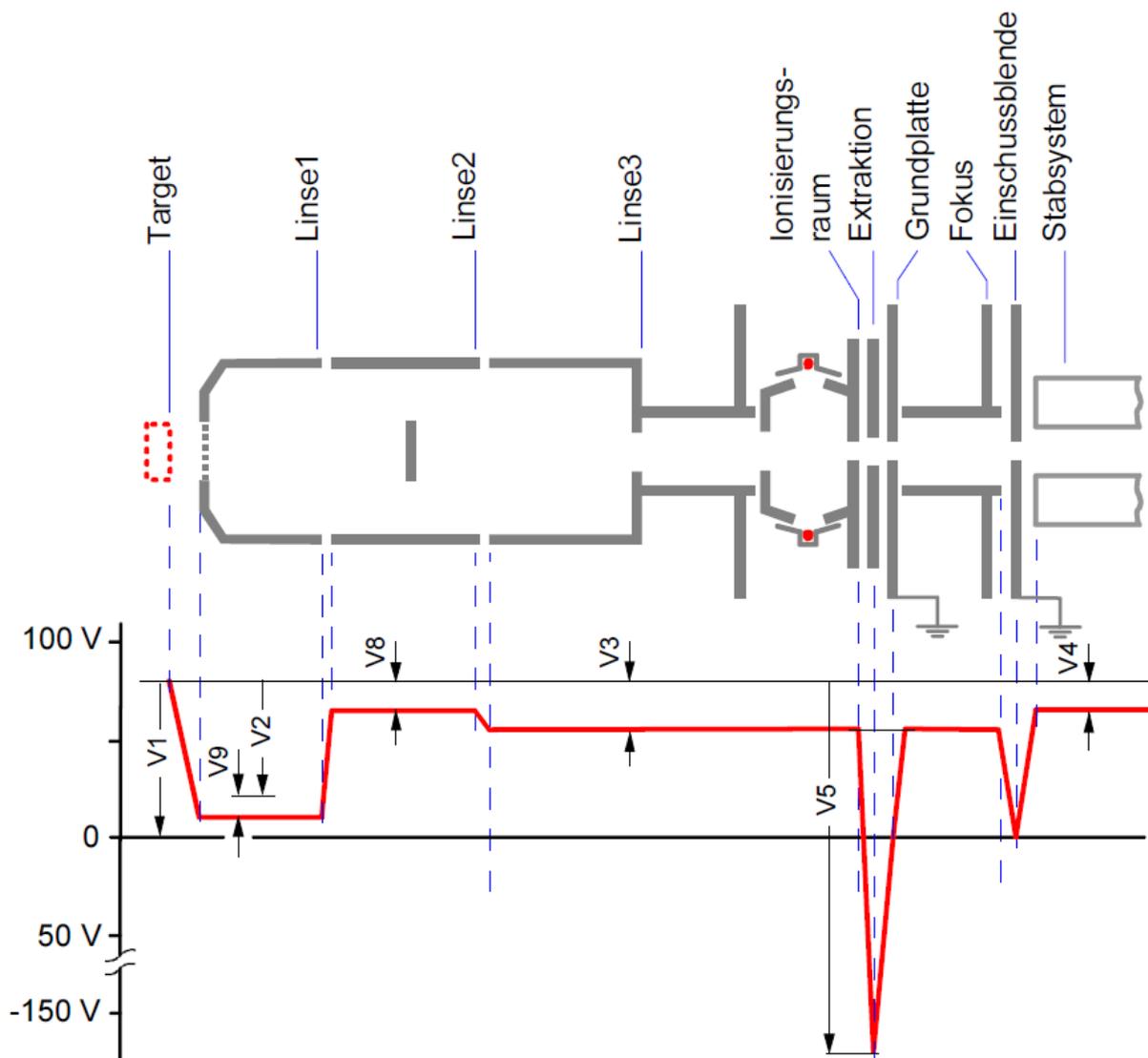


Abbildung 3.14: Beispielhafter Potentialverlauf in der Ionenoptik. V_1 dient in allen Anwendungen als Referenzspannung [37]. Zur Messung von Ionen muss V_1 auf die ungefähre kinetische Energie der Ionen angepasst werden. Nachgedruckt mit freundlicher Unterstützung durch Pfeiffer Vacuum GmbH

Die Spannung V_1 ist die Referenzspannung des Systems gegen die Geräteerde, sie muss empirisch ermittelt werden und orientiert sich an der erwarteten kinetischen Energie der Ionen.

Eine weitere wichtige Einstellung ist der Wert „Resolution“ dieser hat direkten Einfluss auf die Empfindlichkeit des Quadrupol-Analysators. Er ist im Bereich 0-255 einstellbar, wobei dem Wert „0“ eine Sonderstellung zukommt. Standardmäßig ist der Wert auf „25“ gestellt, hier ergeben sich, wie in Abbildung 3.15 zu sehen, die gleichmäßigsten Signale. Vergrößert man „Resolution“ so verbreitern sich die Signale, nehmen aber gleichzeitig an Intensität zu, die Genauigkeit des Quadrupol-Analysators ist hier etwas verringert, der Stabilitätsbereich der einzelnen Massen wird breiter.

Für die Aufnahme der hier beispielhaft gezeigten Spektren wurde eine Restgasanalyse durchgeführt und die im Spektrometer vorhandene Crossbeam-Ionenquelle zur Ionisation des Restgases verwendet.

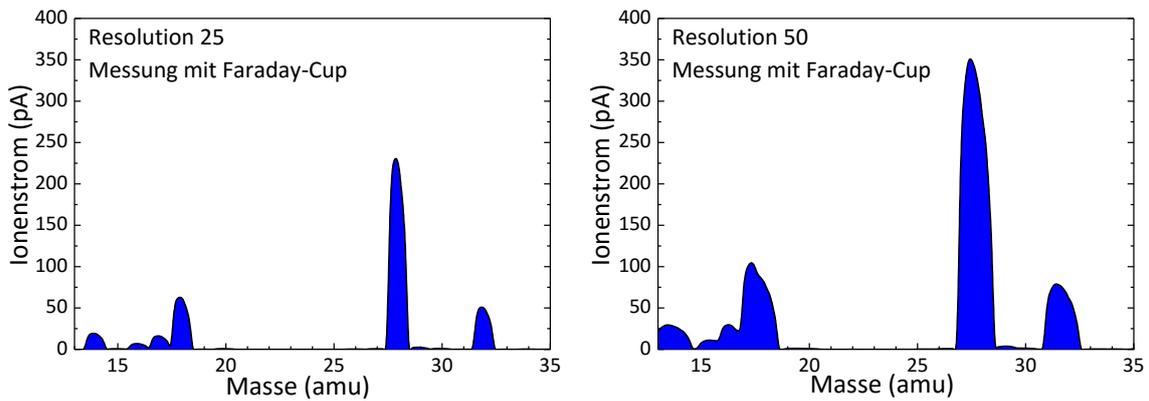


Abbildung 3.15: Einfluss des Parameters „Resolution“ auf die erhaltenen Massenspektren am Beispiel einer Restgasanalyse. Der Wert ist zwischen 0 und 255 einstellbar und beeinflusst, wie groß die Abweichung von der exakten Masse sein darf, um detektiert zu werden. Ein Wert von 25 ist Standard und liefert die gleichmäßigsten Signale. Je größer „Resolution“ gewählt wird, desto breiter und intensiver werden die Signale, da die Stabilitätsbereiche im Quadrupol-Analysator größer werden, die Genauigkeit nimmt dabei ab.

Wie oben erwähnt nimmt die Einstellung „Resolution = 0“ eine Sonderstellung ein. In diesem Fall wird der Gleichspannungsanteil im Quadrupol-Analysator ausgeschaltet. Startet man nun einen Massenscan wird nur die Wechsellspannungsamplitude erhöht. Dies führt dazu, dass zu Beginn der Messung alle Massen den Quadrupol ungefiltert passieren können, ab der Masse 4 ergibt sich ein Stabilitätsbereich für alle Massen und man erhält ein sehr intensives Signal. Mit ansteigender Wechsellspannungsamplitude werden die Massen nach und nach destabilisiert und können den Quadrupol nicht mehr passieren. Das Messsignal fällt daher mit ansteigender Massenzahl stark ab. Diese Messung wird als „integrale Messung“ bezeichnet, da hier alle Massensignale aufsummiert werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.16 gezeigt.

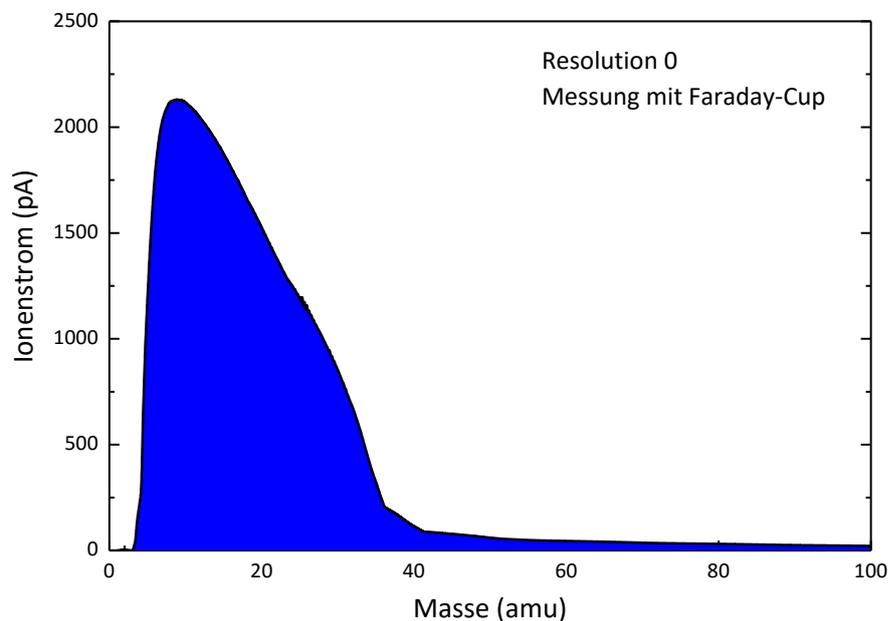


Abbildung 3.16: Integrale Signalmessung einer Restgasanalyse mit dem Massenspektrometer. Wird „Resolution“ auf den Wert null gesetzt ist nur noch der Wechsellspannungsanteil im Quadrupol aktiv. Alle Massen haben einen gemeinsamen Stabilitätsbereich, wird nun ein Massenspektrum aufgenommen, dann wird die Wechsellspannungsamplitude im Quadrupol erhöht und so nach und nach alle Massen aussortiert. So erhält man einen gemeinsamen, sehr breiten Peak für alle Massen.

3.4 Simulation des Messaufbaus

Die im Versuchsaufbau vorliegenden Verteilung der elektrischen Feldstärke wurde im Rahmen eines Vertiefungsmoduls von Niklas Wolf mit der Software CST (*Computer Simulation Technology*) simuliert. Zu Grunde liegt dabei die Finite-Elemente-Methode (FEM). Mit diesen Simulationen sollte die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Messaufbaus geprüft werden. Dazu wurde in der Simulation an das Extraktionsgitter ein Potential von 1 kV angelegt. Die Kupferbauteile des Messaufbaus sind in der Simulation ideale Leiter, dies ist eine Notwendigkeit, ohne die sich die Simulation nicht durchführen lässt. Die Probenoberfläche wurde als ideal flach angenommen (keine Rauigkeit und keine strukturierten Spitzen), um die Simulation zu vereinfachen.

3.4.1 Einfaches Extraktionsgitter

In Abbildung 3.17 ist die elektrische Feldstärke im Inneren des Messaufbaus unter Verwendung des Kupfergitters gezeigt (vgl. Abbildung 3.3). Man erkennt, dass die Feldstärke an der Probenoberfläche ca. 4700 V/cm beträgt. Das sind 3200 V/cm mehr als bei den höchsten Feldern, die in der Literatur von den japanischen Gruppen zur Extraktion verwendet wurden, aber nur ein Fünftel des von Wilbur verwendeten Feldes (siehe Kapitel 2.4). Die Simulation zeigt, dass die Löcher im Extraktionsgitter feldfrei sind und das Feld zwischen Probe und Extraktionsgitter deutlich höher ist als in der äußeren Umgebung.

Abbildung 3.18 zeigt das Verhalten des E-Felds entlang der in Abbildung 3.17 eingezeichneten Linien. Dabei ist zu erkennen, dass das E-Feld in der Mitte der Probe ein Maximum hat (Abbildung 3.18-1), aber von der Mitte ausgehend über 4 mm nur auf die Hälfte absinkt und auf dem letzten Millimeter vor dem Übergang auf die Heizerelektrode auf null abfällt. In Abbildung 3.18-2 bis 4 sind die Feldverläufe von der Probenoberfläche durch das Extraktionsgitter bis in den Raum oberhalb des Gitters dargestellt. Folgt man dem Verlauf des Feldes von der Mitte der Probe aus (Abbildung 3.18-2), so fällt es kurz oberhalb der Probenoberfläche stark ab, und bleibt dann bis zum Erreichen des Extraktionsgitters bei 3,5 mm konstant, bevor es dort abrupt auf null abfällt. In der Umgebung hat es dann den Wert 1000 V/cm. In den Extraktionslöchern (Abbildung 3.18-3 und 4) zeigt das Feld ein Minimum, wird aber nicht ganz null. Wie man den Graphen entnehmen kann, ist das E-Feld in dem Bereich zwischen Probe und Extraktionsgitter nicht vollkommen homogen verteilt, es variiert zwischen 2000 und 3000 V/cm.

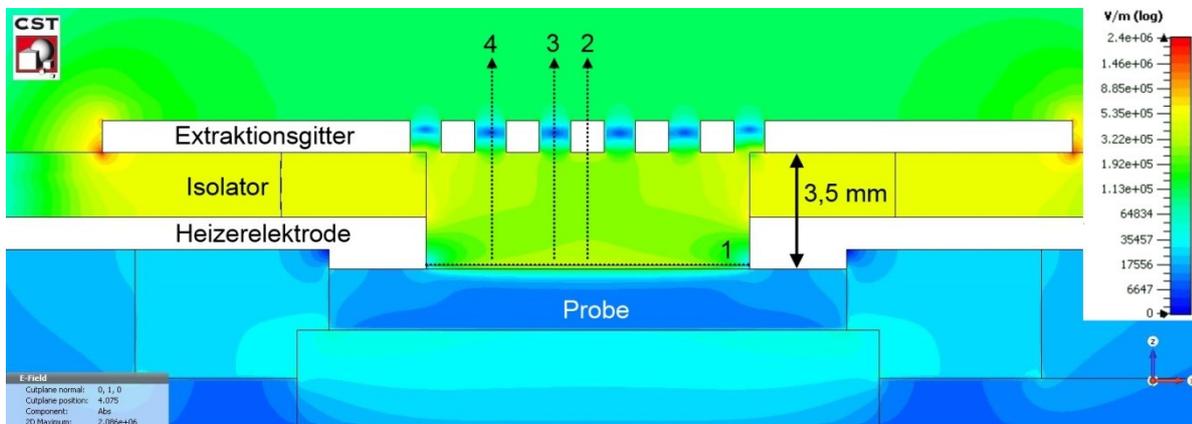


Abbildung 3.17: Simulation des E-Felds im Messaufbau beim Anlegen von 1 kV am Extraktionsgitter. Die Feldstärke an der Probenoberfläche beträgt ca. 4700 V/cm. Entlang der Linien 1 bis 4 wurde das E-Feld betrachtet (siehe Abbildung 3.18).

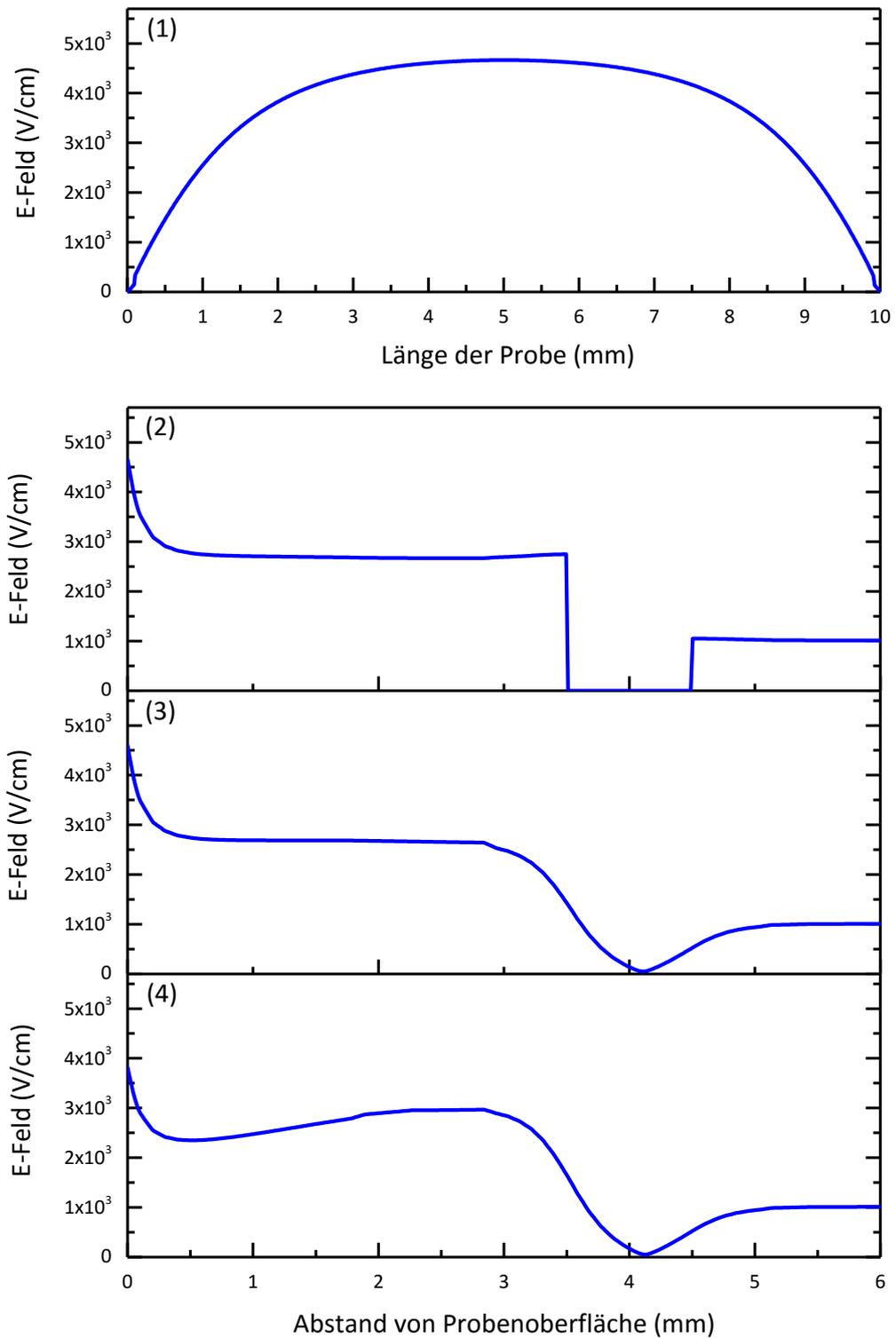


Abbildung 3.18: E-Feld-Verläufe entlang der in Abbildung 3.17 eingezeichneten Linien. Graph 1 zeigt die Feldverteilung entlang der Probe und hat ein Maximum in der Mitte mit ca. 4700 V/cm. Der Verlauf des E-Felds von der Probenoberfläche bis in die Umgebung ist in den Graphen 2 bis 4 dargestellt. Innerhalb des Gitters, bei einer Distanz von 3,5 bis 4,5 mm von der Probenoberfläche durchläuft das E-Feld die Extraktionselektrode, dort ist das E-Feld null bzw. in den Löchern des Gitters (3 und 4) fast null.

3.4.2 Doppelgitter

Das Verhalten des elektrischen Feldes bei Verwendung des Doppelgitters (vgl. Abbildung 3.4) ist in Abbildung 3.19 gezeigt. Dabei ist zu beachten, dass die leitenden Schichten der verwendeten Platine nur $70\ \mu\text{m}$ dick und in der Abbildung nicht zu erkennen sind. Das Potential wurde an die innere Elektrode angelegt, die äußere soll die Umgebung abschirmen. Ein Vergleich mit der einfachen Extraktionselektrode in Abbildung 3.17 zeigt, dass das Feld im Inneren des Messaufbaus qualitativ dieselbe Verteilung zeigt. Es ist auch zu erkennen, dass das zweite Gitter die Umgebung deutlich abschirmt, so fällt das Feld außerhalb des Aufbaus schnell auf null ab. Das höchste Feld herrscht direkt zwischen den beiden Elektroden der Platine, dies liegt an dem geringen Abstand von nur $1\ \text{mm}$ zwischen den Elektroden.

Wie in Abbildung 3.20-1 zu sehen ist, durchläuft das E-Feld in der Mitte der Probe ein Maximum bei $3500\ \text{V/cm}$. Unterschiede gibt es aber auf Höhe des Extraktionsgitters. Diese lassen sich gut in Abbildung 3.20-2 bis 4 erkennen. So entsteht direkt unterhalb der Extraktionselektrode (bei ca. $3,2\ \text{mm}$) ein Minimum, bevor das Feld zwischen beiden Elektroden ein Maximum zeigt. Oberhalb der Abschirmelektrode fällt das Feld innerhalb eines Millimeters auf null ab und schirmt so die Umgebung ab. Auch bei diesem Aufbau variiert das E-Feld im Inneren des Aufbaus zwischen 2000 und $3000\ \text{V/cm}$. Am höchsten ist das Feld zwischen den beiden Elektroden, dort erreicht es $10000\ \text{V/cm}$.

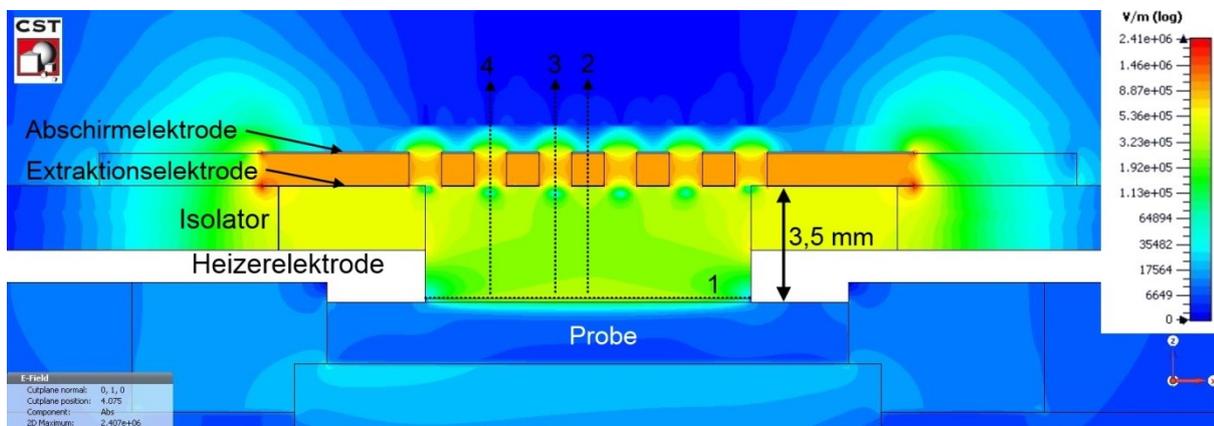


Abbildung 3.19: Simulation des E-Feldes bei Verwendung des Doppelgitters. Die leitenden Schichten sind in der Darstellung kaum zu erkennen, da sie nur $70\ \mu\text{m}$ dick sind und die Platine eine Dicke von $1\ \text{mm}$ hat, die Pfeile weisen auf die beschichteten Oberflächen der Platine. Das Feld an der Oberfläche der Probe beträgt $3500\ \text{V/cm}$ bei einer Spannung von $1\ \text{kV}$ am unteren Gitter. Das obere Gitter liegt auf Masse, um die Umgebung abzuschirmen.

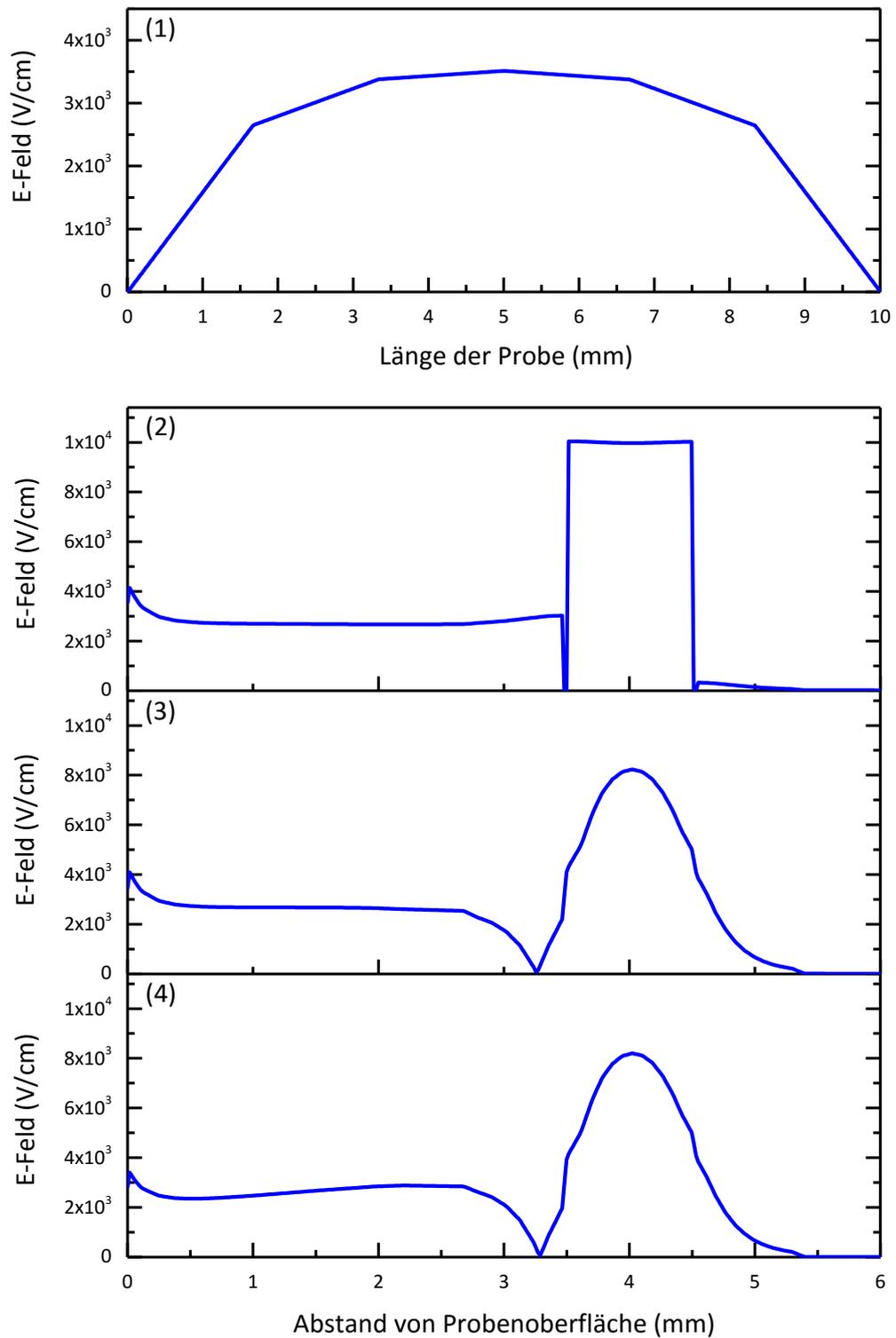


Abbildung 3.20: E-Feld-Verläufe entlang der in Abbildung 3.19 eingezeichneten Linien. Graph 1 zeigt die Feldverteilung entlang der Probe und hat ein Maximum in der Mitte mit ca. 3500 V/cm. Der Verlauf des E-Felds von der Probenoberfläche bis in die Umgebung ist in den Graphen 2 bis 4 dargestellt. Durch die Abschirmelektrode bei ca. 4,5 mm fällt das E-Feld außerhalb des Aufbaus sehr schnell auf null ab. Zwischen der Extraktionselektrode (bei ca. 3,5 mm) und der Abschirmelektrode ist das Feld am größten. In einem kleinen Bereich (bei 3,0 bis 3,5 mm) direkt vor der Extraktionselektrode durchläuft das Feld ein Minimum.

3.4.3 Extraktionsnadel

Zur lokalen Erhöhung des elektrischen Feldes kann eine Extraktionsnadel verwendet werden. Die Simulationsergebnisse bei Anlegen von 1 kV an der Nadel sind in Abbildung 3.21 gezeigt. Es ist zu sehen, dass das Feld an der Nadelspitze am größten ist. Die Nadel hat einen Spitzendurchmesser von $2\ \mu\text{m}$ und einen Abstand von $0,5\ \text{mm}$ zur Probenoberfläche. Dort wird ein lokales, sehr hohes Feld von $1 \cdot 10^4\ \text{V/cm}$ erzeugt. Abbildung 3.22 zeigt die vektorielle Darstellung des E-Felds, hier ist sehr gut zu erkennen, dass das Feld hauptsächlich zwischen Nadelspitze und Probe orientiert ist. Nur in den Randbereichen kommt es zu einer Ablenkung des E-Felds zu den Heizerelektroden. Das Feld steigt, bei der Probenoberfläche beginnend, zur Nadel hin stark an und erreicht an der Nadelspitze einen Wert von $1,3 \cdot 10^5\ \text{V/cm}$. Die Feldverläufe sind in Abbildung 3.23 zu sehen.

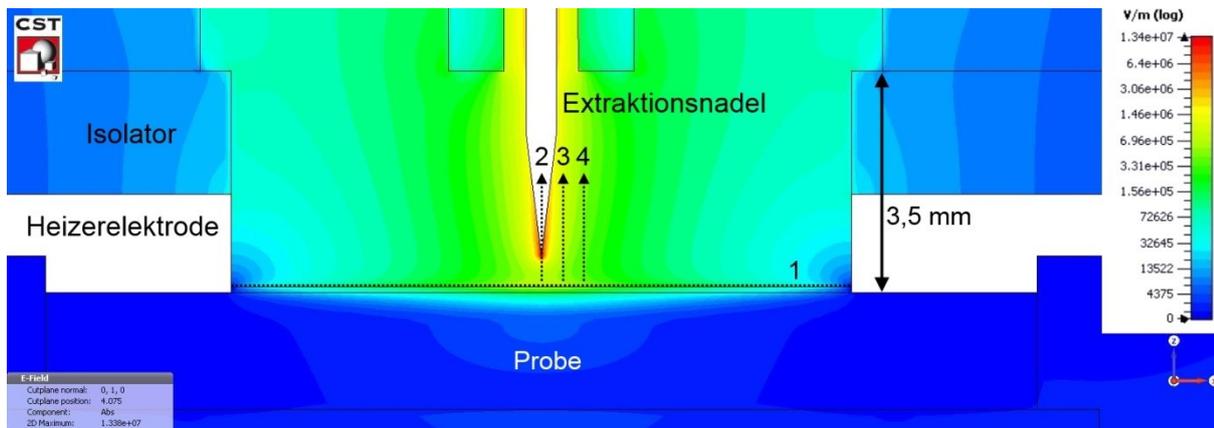


Abbildung 3.21: Simulation des E-Felds bei Verwendung der Extraktionsnadel. Der Abstand der Nadelspitze zur Oberfläche ist $0,5\ \text{mm}$, das E-Feld an der Probenoberfläche erreicht $1 \cdot 10^4\ \text{V/cm}$ unterhalb der Nadelspitze. Entlang der Linien 2-4 wurde das E-Feld simuliert (siehe Abbildung 3.23), die Linien haben einen Abstand von $0,15\ \text{mm}$.

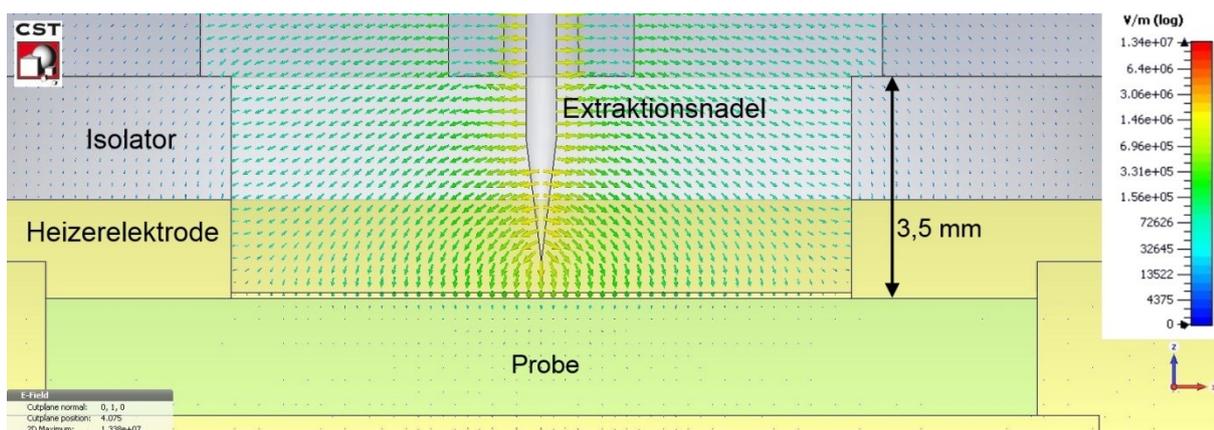


Abbildung 3.22: Vektorielle Darstellung des E-Felds. Das E-Feld ist sehr stark zwischen Nadel und Probe orientiert, nur in den Randbereichen werden die Feldlinien zu den Heizerelektroden abgelenkt.

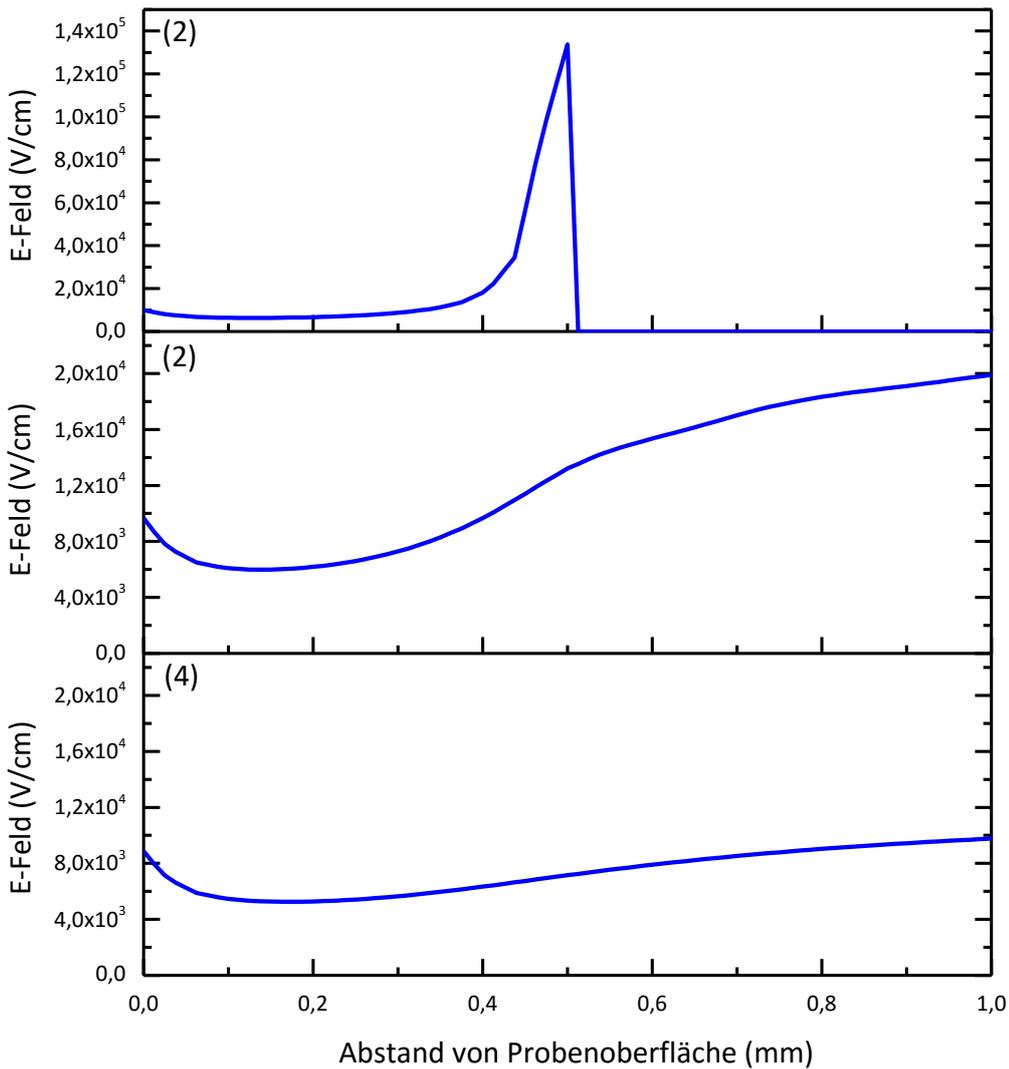
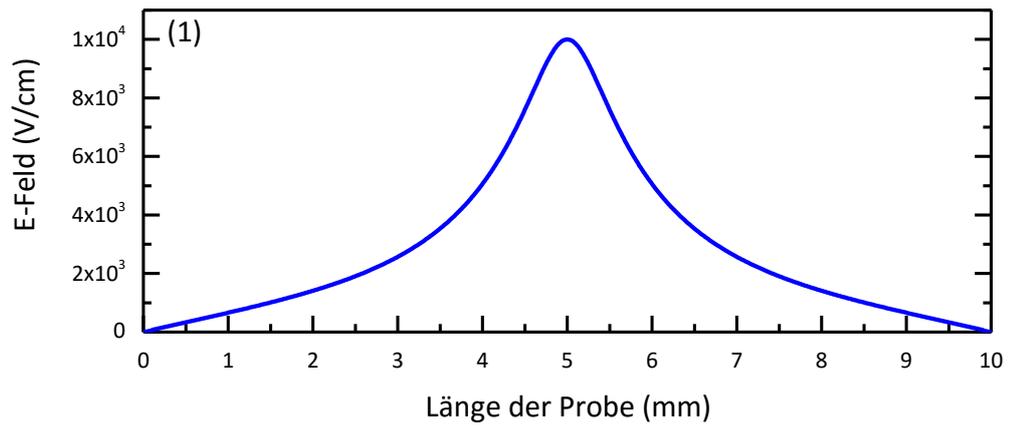


Abbildung 3.23: Verlauf des E-Felds entlang der in Abbildung 3.21 eingezeichneten Linien. Das E-Feld zeigt in der Mitte der Probe (1) ein sehr ausgeprägtes Maximum mit einem Wert von $1 \cdot 10^4$ V/cm. In Graph 2 sieht man den Verlauf des E-Feldes direkt unterhalb der Nadelspitze, die sich in einem Abstand von 0,5 mm von der Probe befindet. Hier zeigt sich ein sehr hohes Feld direkt an der Nadelspitze. Auch die Feldverläufe neben der Nadel (3 und 4) zeigen einen deutlichen Anstieg der Feldstärke in Richtung der Nadel.

3.4.4 Lochelektrode

Die Verteilung des E-Felds bei Verwendung der Lochelektrode und Anliegen von 1 kV wurde ebenfalls simuliert. Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 3.24 gezeigt. Innerhalb des Aufbaus verteilt sich das Feld homogen, nur an den Randbereichen, zwischen den Heizerelektroden und der Lochelektrode, kommt es zu einer Erhöhung des Feldes, da der Abstand zwischen den verschiedenen Elektroden nur 2 mm beträgt, der zur Probe aber 3,5 mm. Das Feld an der Probenoberfläche erreicht einen Wert von 3000 V/cm. In der Mitte der Lochelektrode entsteht ein feldfreier Raum, da hier Feldlinien mit gleicher Polarität aufeinander treffen und abgelenkt werden (Abbildung 3.25). Dieser Sachverhalt lässt sich auch in den Feldverläufen in Abbildung 3.26 nachvollziehen. Linie 2 zeigt hier ein Minimum von 0 V/cm Feldstärke. In den anderen beiden Verläufen (3 und 4) zeigen sich auch deutliche Minima, allerdings fällt das Feld nicht auf 0 V/cm ab.

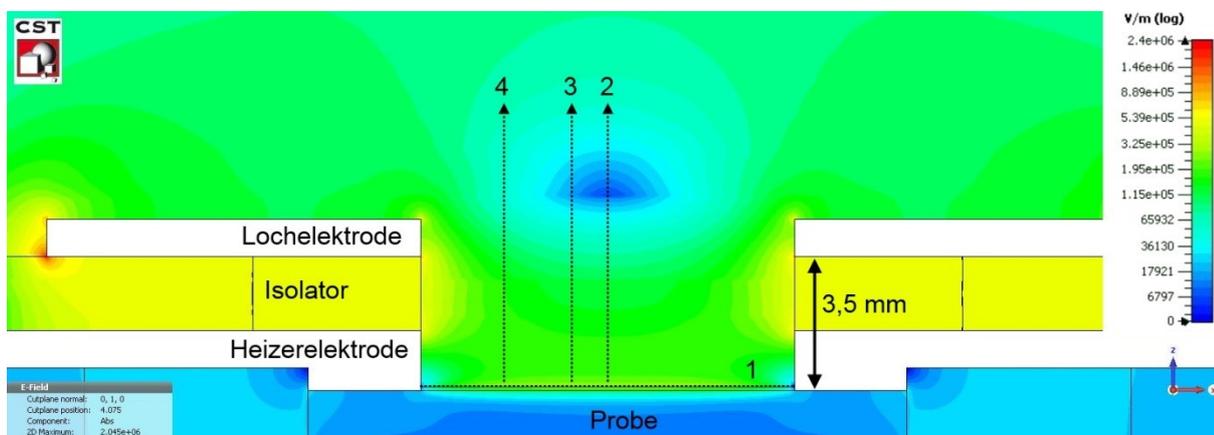


Abbildung 3.24: Verteilung des E-Felds bei Verwendung der Lochelektrode. Das Feld erreicht an der Probenoberfläche einen Maximalwert von 3000 V/cm. Der Verlauf des E-Felds entlang der Linien 1 bis 4 ist in Abbildung 3.26 gezeigt.

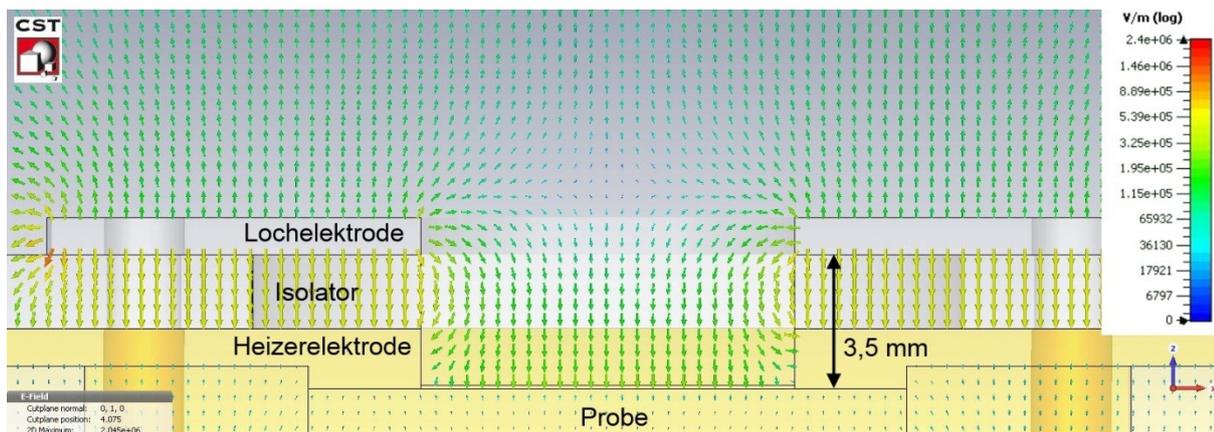


Abbildung 3.25: Vektorielle Darstellung des E-Feldes. Es ist gut zu erkennen, dass es in der Mitte der Lochelektrode zur Ablenkung der Feldlinien kommt.

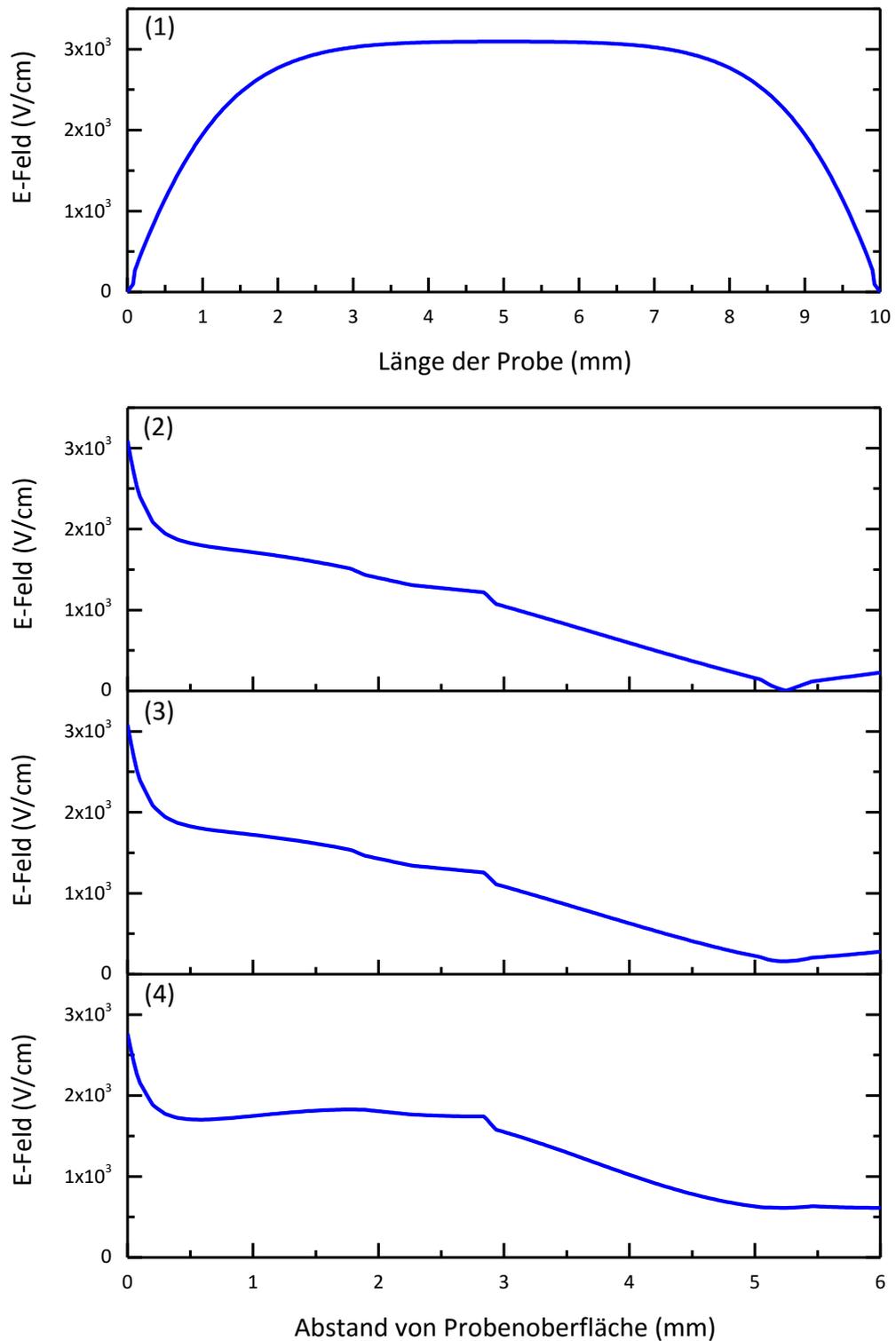


Abbildung 3.26: Verhalten des E-Felds entlang der in Abbildung 3.24 eingezeichneten Linien. Graph 1 zeigt die Verteilung des E-Felds auf der Probenoberfläche, dieses erreicht dort maximal 3000 V/cm. In den Graphen 2 bis 4 sind Verläufe des elektrischen Feldes von der Probenoberfläche bis in die Umgebung dargestellt. Hier zeigt sich, dass das E-Feld kontinuierlich abfällt, im Bereich der Elektrode (3,5 bis 4,5 mm) wird der Abfall noch etwas stärker. Oberhalb der Elektrode bei ca. 5,25 mm ergibt sich dann, auf Grund der Feldablenkung, ein Minimum.

3.4.5 Vergleich der Simulationsergebnisse

Die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten Simulationsergebnisse für das Verhalten des elektrischen Feldes lassen deutliche Unterschiede zwischen den vorgestellten Konzepten erkennen. Die Maximalwerte des E-Feldes an der Probenoberfläche sind für die Konzepte in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Wie in der Tabelle zu sehen, wird mit der Nadel das höchste Feld auf der Probenoberfläche erreicht, dieses liegt bei 10000 V/cm. Die anderen Konzepte erreichen Werte zwischen 3000 und 4700 V/cm. Der höchste in der Literatur zu findende Wert für das eingesetzte E-Feld liegt bei 25000 V/cm [33], typische Werte im Bereich 100 bis 1500 V/cm (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 3.7: Maximalwerte des elektrischen Feldes an der Probenoberfläche bei den verschiedenen Extraktionskonzepten und 1 kV Extraktionsspannung.

Konzept	E-Feld (V/cm)
Einfaches Extraktionsgitter	4700
Doppelgitter	3500
Extraktionsnadel	10000
Lochelektrode	3000

Das einfache Extraktionsgitter (Abbildung 3.17) und das Doppelgitter (Abbildung 3.19) zeigen im Aufbau eine nahezu gleiche Verteilung des E-Feldes, allerdings sind die Feldstärken beim Doppelgitter niedriger als beim einfachen Extraktionsgitter. Durch das auf Masse liegende äußere Gitter beim Doppelgitter-Aufbau wird die Umgebung abgeschirmt. Das elektrische Feld beträgt hier 0 V/cm, beim einfachen Extraktionsgitter erreicht es in der Umgebung noch Werte von 1000 V/cm. Sauerstoffionen, die den Aufbau verlassen haben, sollten sich bei Verwendung des Doppelgitters vom elektrischen Feld ungestört vom Aufbau entfernen können.

Die Lochelektrode hat das niedrigste elektrische Feld an der Probenoberfläche im Vergleich zu den anderen Konzepten, allerdings ist es immer noch doppelt so hoch, wie das höchste in der Literatur verwendete Feld. Im Bereich des Lochs ist auch das E-Feld in der Umgebung nur etwa ein viertel bis halb so groß (250 bis 500 V/cm) wie bei dem einfachen Extraktionsgitter. Die Ausbildung eines feldfreien Raums lässt sich auch bei dem einfachen Extraktionsgitter an den Löchern beobachten. Auf Grund der Geometrie sitzt der feldfreie Bereich bei der Lochelektrode leicht oberhalb, beim einfachen Extraktionsgitter innerhalb der Löcher.

Die Simulationen zeigen, dass es mit allen Konzepten möglich sein sollte, Sauerstoffionen zu extrahieren. Für den späteren Einsatz empfiehlt sich aber, eine Doppelgitterstruktur zu verwenden, da diese das elektrische Feld zur Umgebung hin abschirmt und ein Umkehren der Ionen verhindern sollte.

4 Experimentelles

Die in dieser Arbeit verwendeten Ionenleiter wurden mit den am I. Physikalischen Institut vorhandenen Depositionsanlagen und Strukturierungsmöglichkeiten hergestellt. Im Falle des YSZ konnte dabei auf Vorarbeiten zurückgegriffen werden die Benjamin Pachner in seiner Diplomarbeit [38] durchgeführt hat.

Für die Dünnschichten aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid wurden die Depositionsparameter sowie die erhaltenen Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Ebenso wurden Impedanzmessungen im Physikalisch-Chemischen Institut durchgeführt, um die Ionenleitfähigkeit der Schichten zu bestimmen. Die Ergebnisse hierzu sind in den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels dargestellt. In Abschnitt 4.4 werden die Herstellung des Heizers mittels Fotolithographie und die Präparation des Triebwerks erläutert. Der letzte Abschnitt beinhaltet die Extraktionsexperimente und deren Ergebnisse.

4.1 Herstellung und Eigenschaften der YSZ-Schichten

Für die Herstellung der YSZ-Schichten an der Eigenbau-RF-Sputteranlage „Mini“ des I. Physikalischen Instituts konnte auf einen umfangreichen Datensatz von Benjamin Pachner [38] zu den strukturellen und morphologischen Eigenschaften des YSZ zurückgegriffen werden. Er konnte zeigen, dass es möglich ist, kolumnar gewachsenes YSZ durch reaktives Sputtern im Argon-Sauerstoffplasma zu erhalten. Als Parameter wurden 160 Watt Sputterleistung, 45 sccm Argonfluss und 5 sccm Sauerstofffluss gewählt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Substratheizung untersucht, dazu wurden Depositionen mit denselben Parametern bei 773 K durchgeführt. Ebenso wurden Proben bei 1373 K für vier Stunden an Luft getempert. Als Substrat kam Quarzglas (*Suprasil*) zum Einsatz. Für die Depositionen wurde ein ZrO_2 Target mit 9,5 mol% Y_2O_3 in der Reinheit 99,9% der Firma *Lesker* verwendet. Für diese Zusammensetzung ergibt sich die Summenformel $Zr_{0,826}Y_{0,174}O_{1,913}$. Zum Vergleich der XRD-Daten wurde die Karte für $Zr_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$ (PDF 01-082-1246 [39]) verwendet, da die Zusammensetzung fast identisch ist und für die exakte Zusammensetzung des Targets keine Vergleichskarte vorhanden war.

Abbildung 4.1 zeigt die Diffraktogramme von repräsentativen YSZ Proben. Hier wurde die thermische Behandlung variiert, so wurde ohne Substratheizung und bei 773 K gesputtert, ferner wurde eine ohne Substratheizung hergestellte Schicht bei 1373 K für vier Stunden an Luft getempert. Alle Proben zeigen eine 111-Orientierung. Die Reflexe der an Luft getemperten Probe sind leicht zu größeren Winkeln verschoben, dies ist durch den Einbau von Sauerstoff bedingt, dieser verkleinert das Kristallgitter und verschiebt so die Reflexe zu größeren Winkeln [40].

Die Zusammensetzung der Schichten wurde mittels XPS bestimmt. Hier ergab sich ein Kationenanteil von ca. 20 at% Yttrium in den Schichten, dies entspricht einer Stöchiometrie von $Zr_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$. Der bestimmte Yttriumgehalt in den Schichten ist in guter Übereinstimmung mit der Targetzusammensetzung $Zr_{0,826}Y_{0,174}O_{1,913}$.

Abbildung 4.2 zeigt die REM-Aufnahme einer Bruchkante, hier erkennt man das kolumnare Wachstum der YSZ-Schichten. Ebenso lässt sich die Schichtdicke zu ca. 200 nm bestimmen.

Der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Schichtmorphologie lässt sich in den REM-Bildern in Abbildung 4.3 erkennen. So erhöht sich durch das Heizen des Substrates die Korngröße von 5 bis 10 nm ohne Heizen auf 10 bis 20 nm bei 773 K Heizertemperatur. Durch nachträgliches Tempern bei 1373 K für vier Stunden lassen sich die Körner auf ca. 50 nm vergrößern, allerdings kommt es zur Bildung von Rissen, die die laterale Ionenleitfähigkeit herabsetzen.

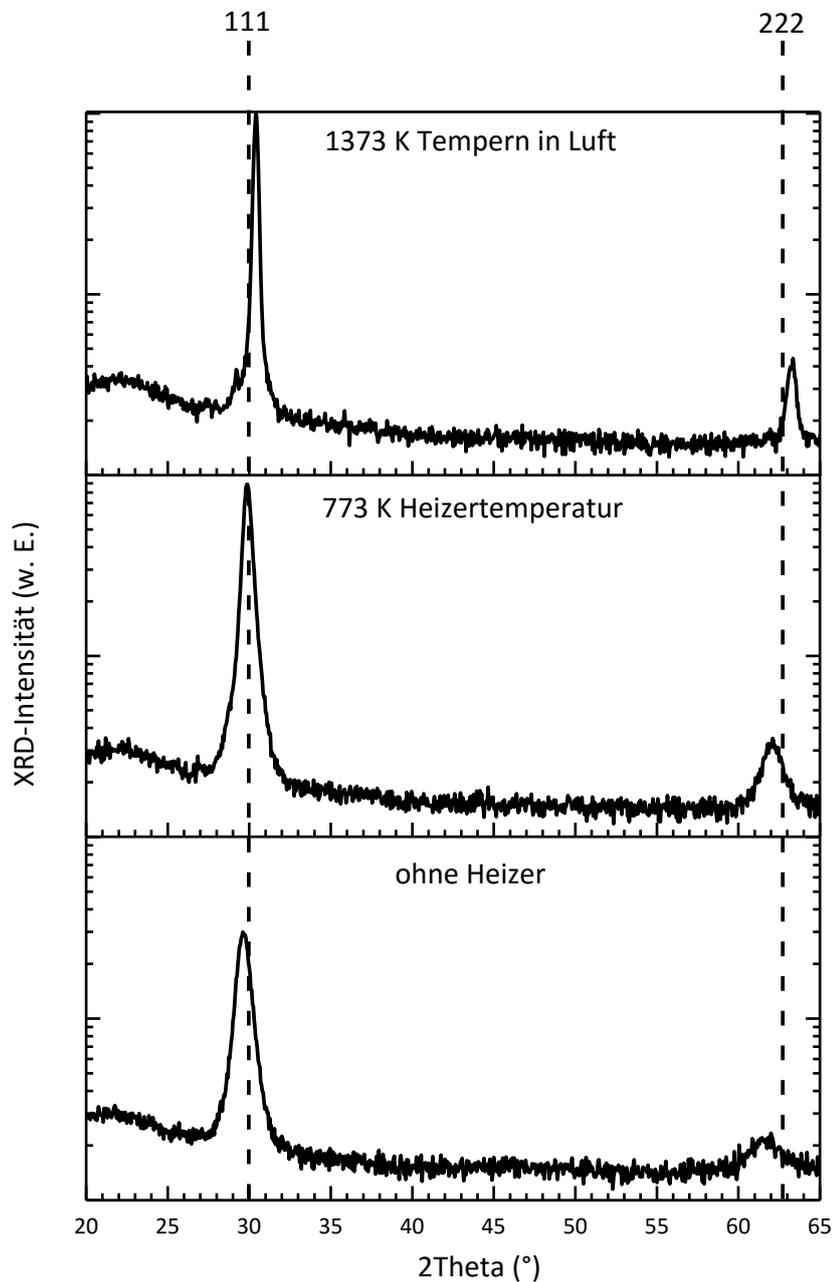


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme von repräsentativen YSZ-Schichten. Alle Schichten wurden mit 45 sccm Ar und 5 sccm O₂-Fluss bei 160 Watt Sputterleistung hergestellt. Variiert wurde die thermische Behandlung, so wurde ohne Substrateheizung abgeschieden, bei 773 K Heizertemperatur während des Sputterns und eine ohne Substrateheizung hergestellte Probe wurde an Luft bei 1373 K getempert. Die Proben weisen alle den 111- und 222-Reflex von YSZ auf (Vergleich mit PDF-01-082-1246 [39]). Durch das Tempern in Luft wird Sauerstoff eingebaut, dadurch wird das Kristallgitter kleiner und es kommt zu einer Verschiebung der Reflexe zu größeren Beugungswinkeln.

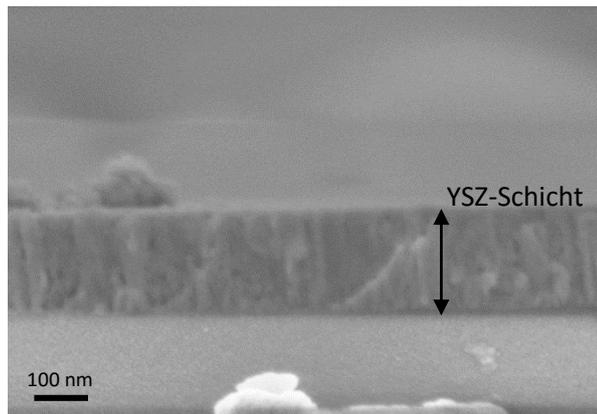


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme einer Bruchkante einer YSZ-Schicht, die bei 773 K hergestellt wurde. Man erkennt das kolumnare Wachstum der Schicht.

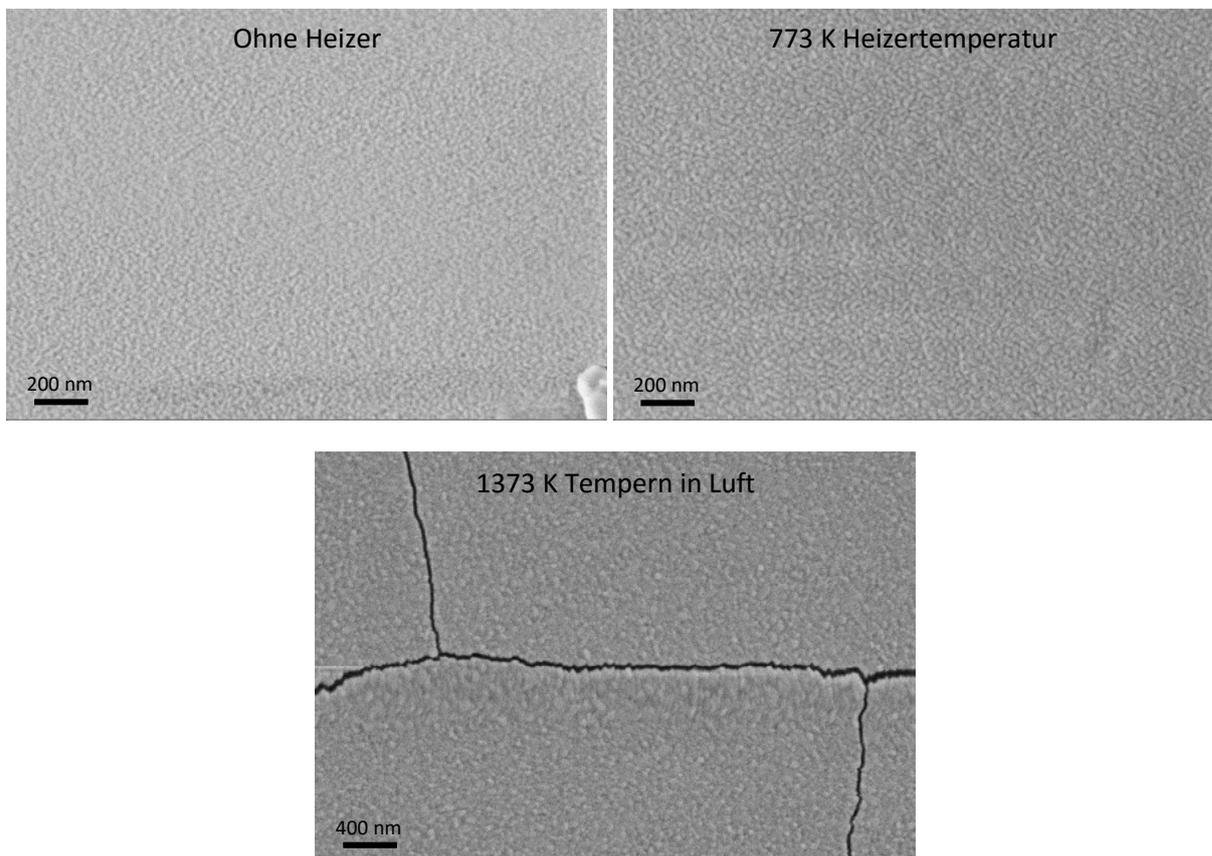


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen der YSZ-Probenoberflächen. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer leichten Vergrößerung der Körner von ca. 5 bis 10 nm ohne Heizer auf 10 bis 20 nm mit Heizer. Durch Tempern können noch größere Körner (ca. 50 nm) erhalten werden, allerdings weist die YSZ-Schicht Risse auf. Durch die schlechte Leitfähigkeit der getemperten Probe ist das Bild am Riss unscharf.

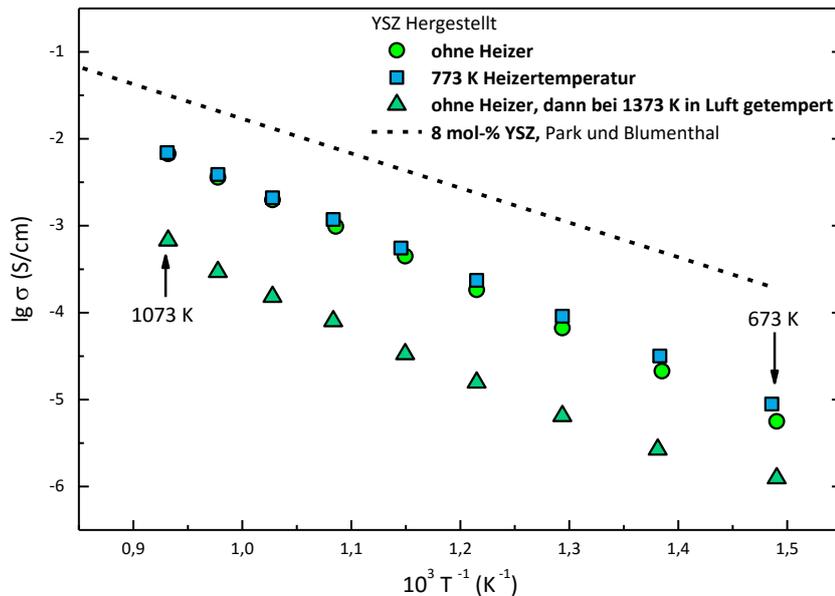


Abbildung 4.4: Ergebnisse der temperaturabhängigen (673 bis 1073 K) Impedanzmessungen an drei gesputterten YSZ-Proben. Zum Vergleich sind die Werte von Park und Blumenthal [5] eingezeichnet. Auf Grund der Risse in der getemperten Probe (Δ) ist die laterale Leitfähigkeit geringer als bei den beiden anderen Proben.

Abbildung 4.4 zeigt die Ergebnisse der Impedanzmessungen an gesputterten YSZ-Schichten. Diese wurden in einem Rohrofen an Luft im Physikalisch-Chemischen Institut in Kooperation mit Jens Peter Eufinger durchgeführt. Der untersuchte Temperaturbereich war 673 bis 1073 K, der Bereich, in dem auch das Triebwerk arbeiten soll. Der Graph zeigt, dass die Leitfähigkeit der getemperten Probe eine Größenordnung unter der der anderen Proben liegt, dies lässt sich durch die Risse erklären, die auch in den REM-Bildern (Abbildung 4.3) zu sehen sind. Die Probe, die mit einer Heizertemperatur von 773 K gesputtert wurde und die größeren Körner hat, zeigt im Bereich niedriger Temperaturen eine leicht höhere Leitfähigkeit als die Probe, die ohne während der Deposition zu heizen hergestellt wurde. Im hohen Temperaturbereich, ab ca. 973 K, zeigen beide Proben die gleiche Leitfähigkeit. In der Tabelle 4.1 sind die Leitfähigkeiten bei 773 K zusammengestellt und werden mit Werten für Dünnschichten aus der Literatur verglichen. Dabei fällt auf, dass die Aktivierungsenergien auf einem Niveau liegen (um 1,1 eV), die Leitfähigkeiten aber deutliche Unterschiede aufweisen. Die im Vergleich niedrigere Leitfähigkeit kann mit der unterschiedlichen Schichtmorphologie erklärt werden. So haben die Schichten aus der Literatur [6] Korngrößen um die 50 nm, die in dieser Arbeit hergestellten Schichten zwischen 5 und 20 nm.

Tabelle 4.1: Vergleich der Leitfähigkeiten und Aktivierungsenergien der hergestellten YSZ Proben (mit 9,5 mol% Y_2O_3) mit Werten aus der Literatur. Während sich die Aktivierungsenergien auf einem Niveau befinden, weichen die gemessenen Leitfähigkeiten teils deutlich ab.

Probe (thermische Behandlung)	Aktivierungsenergie (eV)	Leitfähigkeit bei 773 K (S/cm)
Ohne Heizer	1,17	$6,6 \cdot 10^{-5}$
773 K Heizertemperatur	1,10	$9,1 \cdot 10^{-5}$
1373 K in Luft getempert	1,05	$6,5 \cdot 10^{-6}$
6,5 mol% Dünnschicht [6]	1,18	$7,0 \cdot 10^{-3}$
9,1 mol% Dünnschicht [6]	1,19	$3,0 \cdot 10^{-3}$

4.2 Herstellung und Eigenschaften der GDC-Schichten

Gadolinium-dotierte Ceroxidschichten wurden an der im I. Physikalischen Institut vorhanden Sputteranlage „PM 1“ hergestellt. Hierbei handelt es sich um eine RF-Sputterkammer, die mit einem Magnetron und einer Substratheizung ausgestattet ist. Die Kammer ist Teil einer SLS-Twin-Anlage, hergestellt von der Firma Pfeiffer-Vakuum, und über ein Transfermodul mit einer Ladekammer verbunden. Für die Deposition wurde ein keramisches CeO₂-Target mit einem Kationenanteil von 20 mol% Gd der Firma *Lesker* verwendet. Um einen Überblick über die mögliche Schichtmorphologie zu bekommen, wurde bei 823 K Heizertemperatur gesputtert und dabei die Sputterleistung und der Sauerstofffluss variiert. Der Argonfluss war bei allen Depositionen konstant bei 75 sccm. Als Substrat kam Quarzglas (*Suprasil*) zum Einsatz.

Abbildung 4.5 zeigt die Diffraktogramme von repräsentativen GDC-Schichten, die alle bei 15 sccm Sauerstofffluss und 823 K abgeschieden wurden. Die Schichten zeigen alle einen Reflex, der der 111-Orientierung der kubischen Phase zugeordnet werden kann, sowie die zweite Ordnung dieses Reflexes. Als Vergleich diente die PDF-Karte 01-075-0162 [39] für Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}, dies entspricht der von *Lesker* angegebenen Zusammensetzung des Targets. Die Schichten sind transparent und weisen keine Färbung auf. Unterschiede ergeben sich auf Grund der Sputterleistung in den erhaltenen Schichtdicken während der 30 minütigen Depositionsdauer. So steigt die Schichtdicke von 190 nm bei 100 W über 380 nm bei 150 W auf 800 nm bei 250 Watt an.

Um die Zusammensetzung der Schichten genauer zu untersuchen, wurden XPS-Messungen durchgeführt. In diesen zeigt sich, dass der Anteil von Gadolinium an den Kationen ca. 27,5 at% beträgt und sich damit Ce_{0,725}Gd_{0,275}O_x als Summenformel ergibt. Der Anteil von Gadolinium in der Schicht ist gegenüber dem Anteil im Target deutlich erhöht. Dies kann an präferenziellem Sputtern während der Herstellung oder der XPS-Messung liegen. An der Oberfläche der Probe weisen 90 % der Ceratome die Oxidationsstufe IV auf, im Inneren der Probe ca. 80 %. Legt man für Ce⁴⁺ ein Verhältnis von 1:2 bei Ce:O und bei Ce³⁺ ein Verhältnis von 2:3 bei Ce:O und Gd:O zu Grunde lässt sich mit diesen Angaben der Sauerstoffgehalt in der Schicht bestimmen. Bei 80% Ce⁴⁺ ergeben sich folgende Teilbeiträge: Ce_{0,58}⁴⁺O_{1,16}, Ce_{0,145}³⁺O_{0,218}, und Gd_{0,275}³⁺O_{0,413}, diese müssen nun aufsummiert werden. Die Summenformel lautet dann vollständig: Ce_{0,725}Gd_{0,275}O_{1,79}, für die Oberfläche ergibt sich: Ce_{0,725}Gd_{0,275}O_{1,82}.

Mit einem Rasterelektronenmikroskop wurde die Morphologie der Schichten untersucht. Abbildung 4.6 zeigt eine Bruchkantenaufnahme, an der man sehr gut sieht, dass die Schichten kolumnar aufwachsen. Das kolumnare Wachstum zeigte sich unabhängig von der verwendeten Sputterleistung. Die Oberflächen der Schichten sind in Abbildung 4.7 gezeigt, hier ist ersichtlich, dass die Sputterleistung einen Einfluss auf die Korngröße hat, so steigt diese von ca. 20 nm bei 100 Watt auf ca. 100 nm bei 250 Watt.

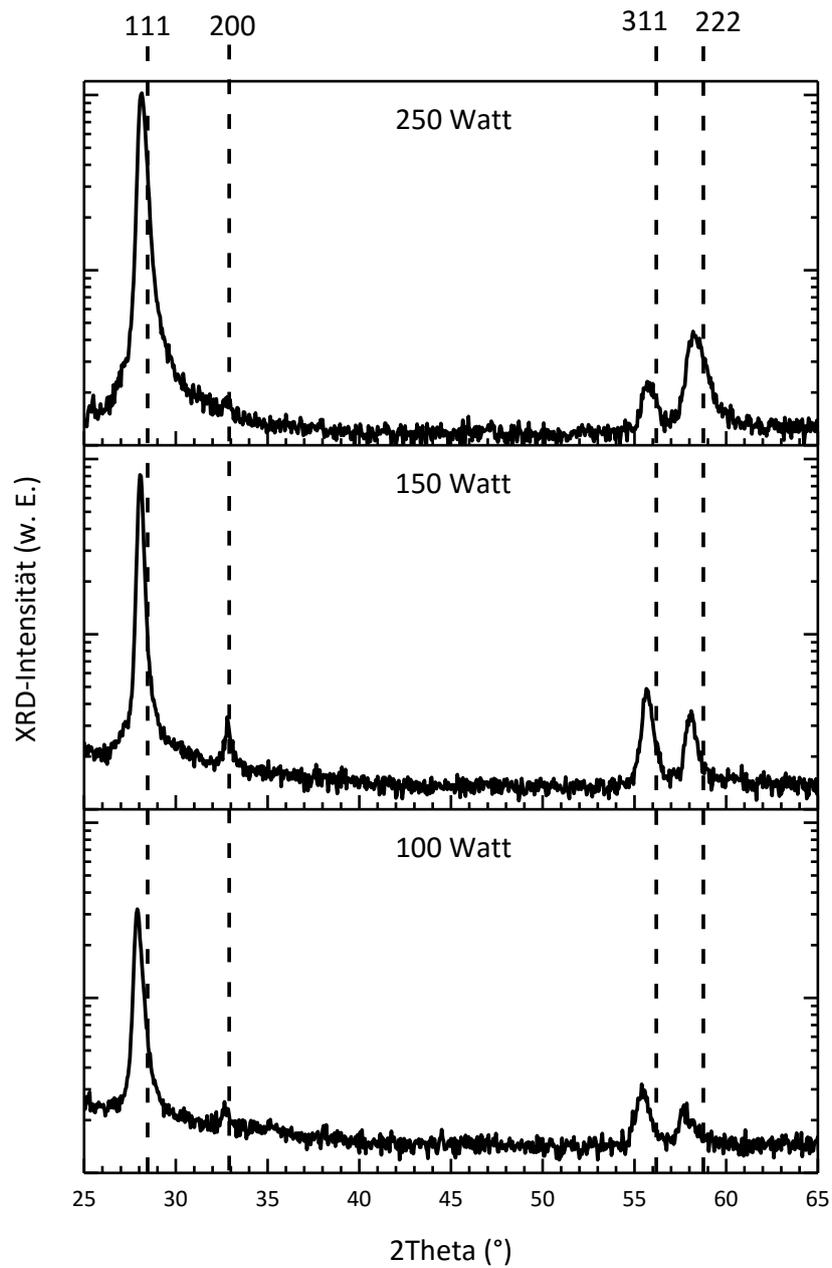


Abbildung 4.5: Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen Sputterleistungen hergestellten GDC-Schichten. Der Argon- und Sauerstofffluss war 75 bzw. 15 sccm, die Heizertemperatur 823 K. Als Vergleich wurde die Karte für $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ mit der PDF-Nummer 01-075-0162 [39] verwendet. Wie zu sehen ist, zeigen die Schichten eine 111-Orientierung, die Reflexintensität nimmt mit steigender Sputterleistung zu, da die Schichten bei höherer Sputterleistung eine größere Schichtdicke aufweisen.

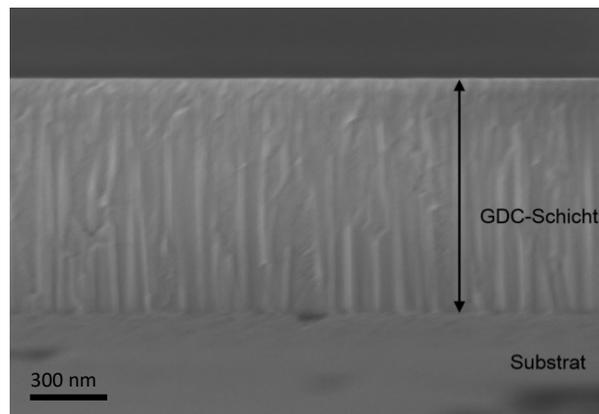


Abbildung 4.6: Bruchkantenaufnahme einer GDC-Schicht, die bei 150 Watt und 823 K in 60 Minuten deponiert wurde. Auf dem Bild lässt sich sehr gut die kolumnare Wachstumsstruktur des GDC erkennen, die für alle hergestellten GDC-Filme beobachtet wurde.

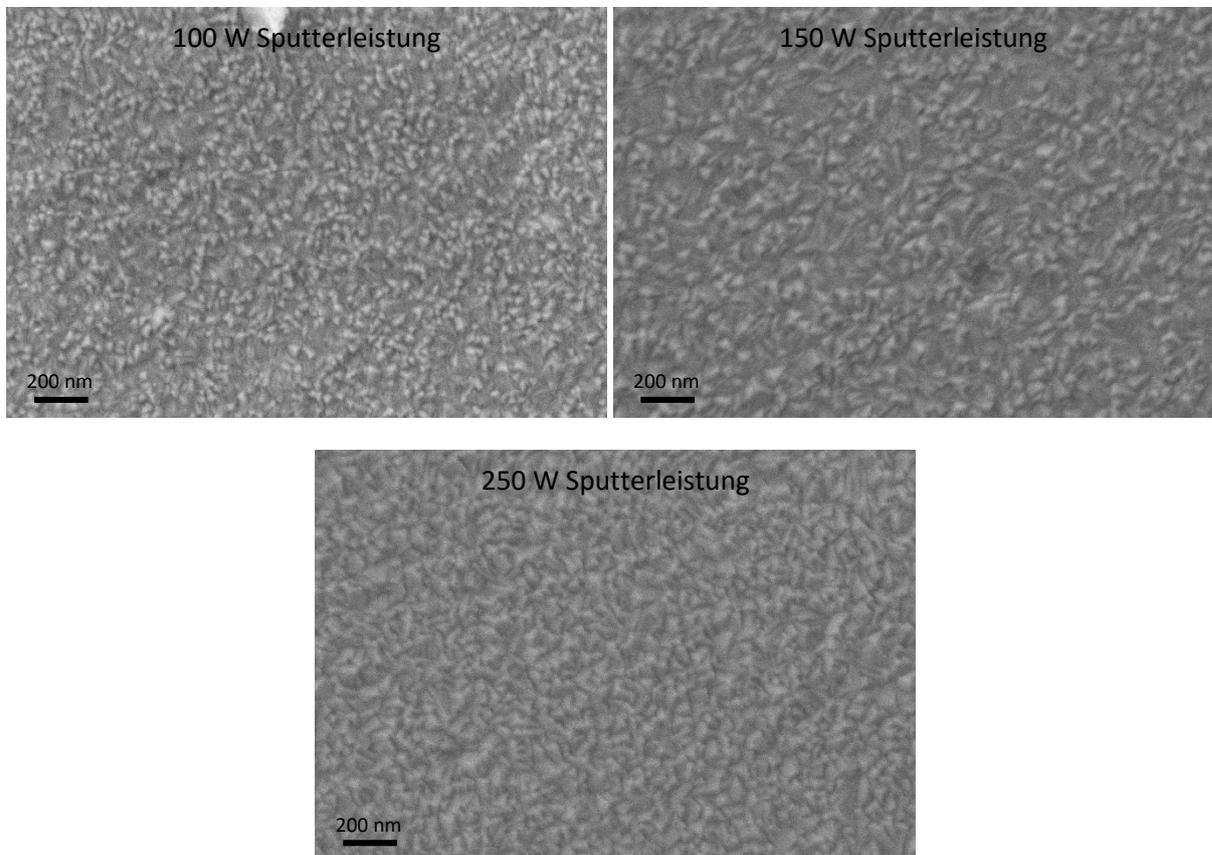


Abbildung 4.7: Die REM-Bilder zeigen die bei den unterschiedlichen verwendeten Sputterleistungen erhaltenen Oberflächen der GDC-Proben. Mit steigender Sputterleistung erhöht sich die Korngröße von ca. 20 nm auf ca. 100 nm bei 250 W Leistung. Bei allen drei Proben betrug die Heizertemperatur 823 K, die Unterschiede treten daher aufgrund unterschiedlicher Sputterleistungen auf.

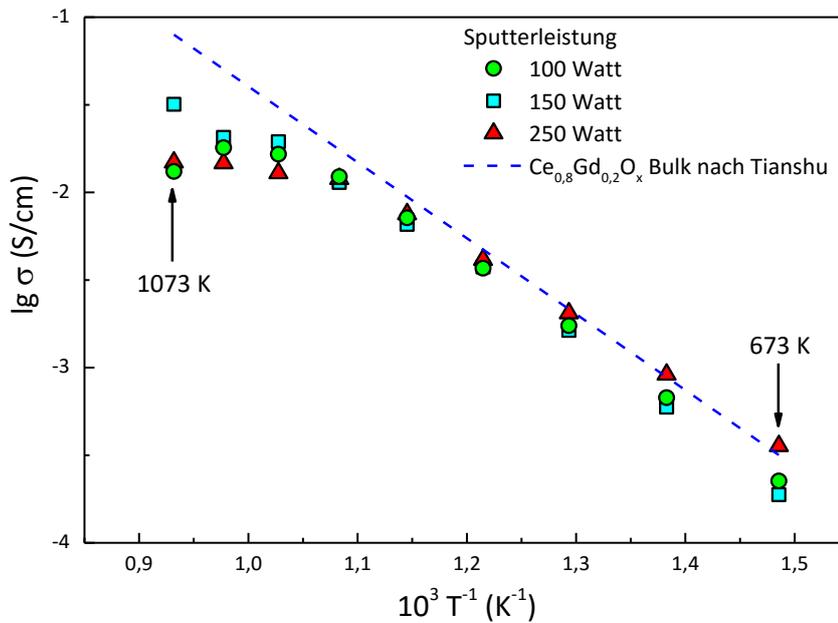


Abbildung 4.8: Impedanzmessungen der GDC-Filme im Bereich 673 bis 1073 K in 50 K-Schritten. Die Proben zeigen unabhängig der Herstellungsparameter vergleichbare laterale Leitfähigkeiten, die auf dem Niveau der Leitfähigkeit des Volumenmaterials liegen. Das „Abknicken“ der Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen kann an der beobachteten Entnetzung der verwendeten Platinelektroden liegen. Die Messungen wurden bei der niedrigsten Temperatur begonnen und an Luft durchgeführt.

In Abbildung 4.8 sind die Leitfähigkeiten der GDC-Schichten gezeigt. Man sieht, dass sich die Leitfähigkeiten der Schichten in Abhängigkeit von der Sputterleistung kaum unterscheiden und sich auf dem Niveau des Volumenmaterials bewegen. Mit steigender Sputterleistung verringert sich die Aktivierungsenergie der Ionenleitung leicht von 0,89 auf 0,84 eV, dies kann mit der steigenden Korngröße in Verbindung gebracht werden. Das Abknicken der Messungen im Temperaturbereich über 923 K lässt sich auf eine Entnetzung der Platinelektroden zurückführen. Tabelle 4.2 stellt die gemessenen Werte zusammen mit Literaturwerten für Volumen- und Schichtmaterial bei 773 K dar. Wie in der Tabelle zu sehen ist, liegt die Leitfähigkeit der in dieser Arbeit hergestellten Schichten in der Größenordnung der publizierten Werte.

Tabelle 4.2: Vergleich der Aktivierungsenergien und Leitfähigkeiten der gesputterten Schichten mit Werten aus der Literatur für Volumen- und Schichtmaterial derselben Zusammensetzung. Alle Werte wurden bei 773 K gemessen. Sowohl die Leitfähigkeiten als auch die Aktivierungsenergien bewegen sich alle auf einem Niveau um 0,9 eV.

Probe (Sputterleistung)	Aktivierungsenergie (eV)	Leitfähigkeit bei 773 K (S/cm)
100 Watt	0,89	$1,7 \cdot 10^{-3}$
150 Watt	0,87	$1,6 \cdot 10^{-3}$
250 Watt	0,84	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _x Volumen [12]	ca. 0,9	ca. $3,2 \cdot 10^{-3}$
Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _x Schicht [19]	ca. 1 eV	ca. $3,2 \cdot 10^{-3}$

4.3 Vergleich der YSZ und GDC Dünnschichten

Aus den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel ist zu ersehen, dass beide Ionenleiter in den auf Quarzglas gesputterten Schichten in der kubischen Phase vorliegen und die 111-Orientierung am ausgeprägtesten ist. Beide Ionenleiter zeigen kolumnares Wachstum, wie man in den REM-Bildern (Abbildung 4.2 und Abbildung 4.6) erkennen kann. An beiden Systemen wurden Impedanzmessungen durchgeführt um die Ionenleitfähigkeit zu bestimmen. Abbildung 4.9 zeigt die jeweils leitfähigsten Schichten der beiden Ionenleiter im Vergleich. Aus dem Graphen lässt sich ablesen, dass GDC die höhere Leitfähigkeit zeigt und dass diese auf dem Niveau des Volumenmaterials liegt. Die YSZ Dünnschichten zeigen eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit, die sowohl unter der der GDC Schichten, als auch unter der des YSZ Volumenmaterials liegt. Die Ursachen hierfür liegen in der Schichtmorphologie und der Zusammensetzung der Schichten, so ist der Yttriumgehalt in den YSZ-Schichten mit 9,5 mol% Y_2O_3 etwas über dem von Jung et al. [6] gefundenen Optimalwert von 6,5 mol% Y_2O_3 . Mit steigendem Yttriumgehalt sinkt die Leitfähigkeit in den von Jung et al. untersuchten Dünnschichten wieder ab. Die GDC Schichten weisen eine erhöhte Gadoliniumkonzentration auf, optimal wäre 20% Kationenanteil [12,19], in den hergestellten Schichten beträgt der Anteil 27,5%, was zu der hier gemessenen leicht verringerten Leitfähigkeit führen kann.

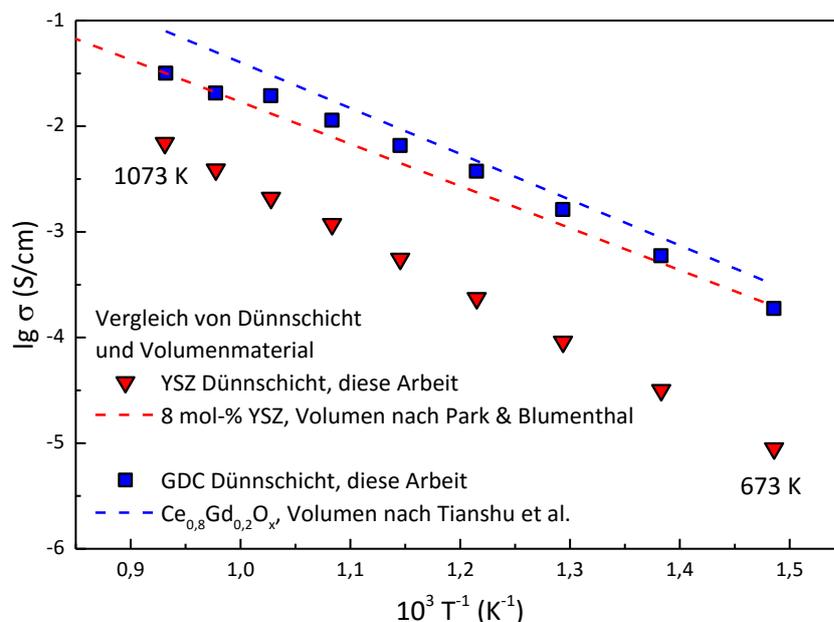


Abbildung 4.9: Vergleich der Ionenleitfähigkeit von GDC und YSZ. Gezeigt sind jeweils die Schichten mit den höchsten gemessenen Leitfähigkeiten. Es ist zu erkennen, dass GDC im Vergleich zu YSZ die höhere Leitfähigkeit besitzt und daher das geeignetere Extraktionsmaterial ist. Zum Vergleich wurde die Leitfähigkeit von Volumenmaterial mit eingezeichnet [5,12].

Da die Gadolinium-dotierten Ceroxid-Schichten die höhere Ionenleitfähigkeit haben, wurden die Ausgas- und Extraktionsexperimente mit diesem Material durchgeführt. Zusätzlich kann bei GDC der Ausbau von Sauerstoff optisch durch die Verfärbung des Materials beobachtet werden. Im Falle einer Verarmung an Sauerstoff färben sich diese Stellen dunkelblau bis schwarz [10,32]. Durch den Ausbau von Sauerstoff wird das Cer von Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert, das zusätzliche Elektron des Ce^{3+} kann durch die Absorption von Licht angeregt werden und färbt dadurch das reduzierte Ceroxid blau bis schwarz ein. Eine ausführlichere Betrachtung dieses Vorgangs findet in den Kapiteln 4.5 und 4.6 statt.

Die verwendeten GDC-Proben wurden alle bei 150 Watt Sputterleistung und 15 sccm Sauerstofffluss hergestellt. Unterschiede zwischen den Proben ergeben sich durch die Dicke der Goldheizer und die Schichtdicke des GDC. Typische Schichtdicken des GDC waren etwa 1,6 μm .

4.4 Herstellung des Heizers und Schichtdeposition

Für die Herstellung der Triebwerksschichtstruktur wurden Quarzglassubstrate mit einer Dicke von 2 mm verwendet, die auf eine Größe von 12×16 mm² zurechtgesägt wurden. Durch die Wahl dieses Substratmaterials war eine ausreichende thermische und mechanische Belastbarkeit gegeben. Die Substrate mussten dabei Temperaturen von 1000 K bei gleichzeitiger Anpressung durch eine Feder an die Heizerelektroden standhalten.

4.4.1 Herstellung der Heizerstruktur

Im Reinraumlabor des I. Physikalischen Institutes wurde die Heizerstruktur auf die Substrate aufgebracht. Dazu wurde eine Fotolithographiemaske erstellt, auf der sich das Abbild der Heizerstruktur befand. Die Struktur besteht aus zehn Stegen mit einer Breite von 200 µm und einem Abstand von 700 µm sowie zwei Randstegen von je ca. 1 mm Breite und an den kurzen Enden zwei Kontaktflächen von ca. 3 mm Breite. Die breiten Randstege bestimmen dabei den Stromfluss durch den Heizer und sollen die inneren Stege vor Stromspitzen schützen, sollte einer der inneren Stege durchbrennen.

Für die Herstellung wurde im Spincoater bei 3000 Umdrehungen pro Minute der Positivlack ma-P 1215 aufgebracht und auf einer Heizplatte für zwei Minuten bei 393 K ausgehärtet. Die Belichtungszeit betrug 13 Sekunden bei einer Breitbandbelichtung im Bereich 365 -405 nm, als Entwickler kam ma-D 331 zum Einsatz. Nach 45 Sekunden wurde die Entwicklung durch Eintauchen der Probe in Wasser gestoppt. Die erhaltenen Strukturen wurden mit einem Lichtmikroskop auf Fehler überprüft, bevor sie zum Bedampfen auf einen zwei Zoll großen Wafer aufgeklebt wurden. Für das Bedampfen der Proben wurde eine thermische Verdampfungsanlage verwendet. Diese wurde auf einen Druck von unter $2 \cdot 10^{-2}$ Pa evakuiert. Dann wurden nacheinander 5 bis 10 nm Chrom als Haftvermittler und ca. 150 bis 350 nm Gold aufgedampft. Die Schichtdicke wurde in-situ mit einem Schwingquarz gemessen. Anschließend erfolgte ein Lift-off in Aceton. Abbildung 4.10 zeigt die Fotografie eines erfolgreich hergestellten Heizers.

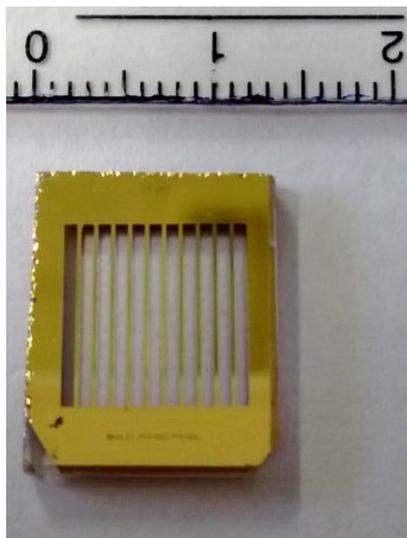


Abbildung 4.10: Fotografie einer Heizerstruktur mit Skala in Zentimetern. In der Mitte sieht man die zehn 200 µm breiten Goldstreifen, an den Rändern links und rechts die zwei ca. 1 mm breiten Randstreifen und an den kurzen Enden, oben und unten, die Kontaktflächen.

4.4.2 Deposition der Ionenleiter YSZ und GDC

Auf die Heizungsstrukturen wurde dann mittels Sputtern der Ionenleiter aufgebracht. Dazu wurde der Heizer mit einer Aluminiumbleche aus Abbildung 4.11 maskiert, um die elektrischen Kontakte nicht zu beschichten.

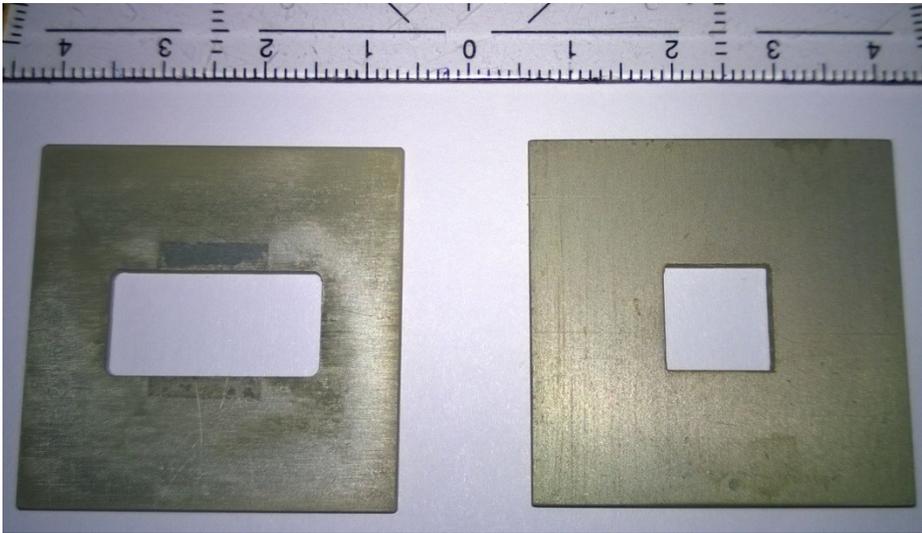


Abbildung 4.11: Zur Maskierung des Heizers verwendete Aluminiummasken, als Vergleich dient ein Zentimetermaßstab. Bei der linken Maske können die zwei breiteren Randstege mit beschichtet werden, bei der Maske rechts verbleiben diese unbeschichtet.

In Abbildung 4.12 sind zwei beschichtete Proben gezeigt. Die roten Rahmen zeigen jeweils die Position der transparenten, ionenleitenden Schicht. Für die Extraktionsexperimente wurde auf die Maske mit dem rechteckigen Schichtprofil (linkes Bild) zurückgegriffen, da hierdurch auch die breiten Randstege beschichtet werden.

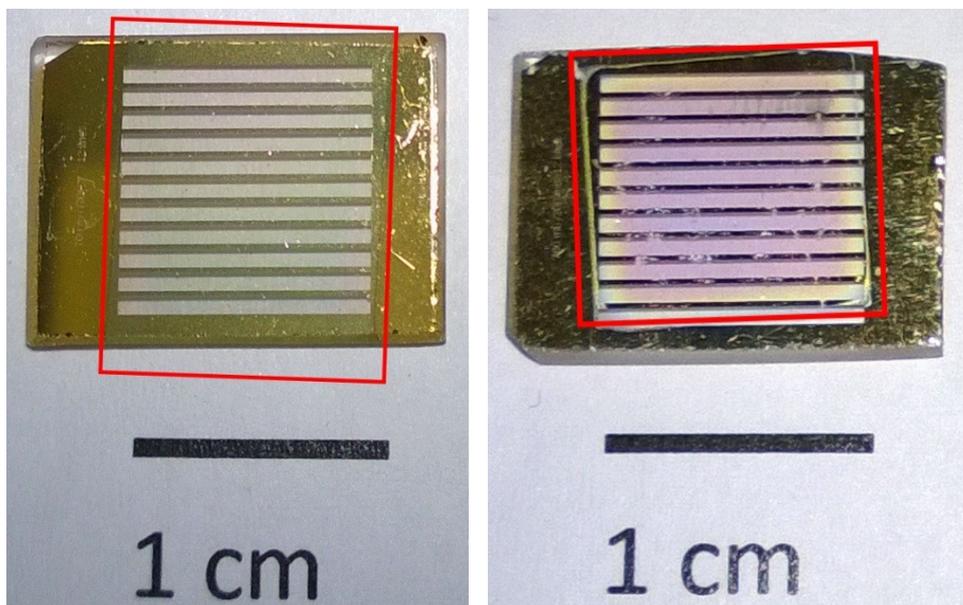


Abbildung 4.12: Das Bild links zeigt einen GDC-beschichteten Heizer, bei dem die breiten Ränder mitbeschichtet wurden. Das Bild rechts zeigt einen YSZ-beschichteten Heizer, bei dem die quadratisch ausgesparte Maske verwendet wurde. Die Schichten sind mit roten Rahmen umrandet.

Die auf den Heizern deponierten Schichten wurden mittels Röntgenbeugung untersucht, um zu prüfen, ob durch den Heizer das Wachstum der Schichten verändert wurde. Wie den Diffraktogrammen von GDC-Schichten mit verschiedenen Schichtdicken in Abbildung 4.13 entnommen werden kann, besteht kein signifikanter Unterschied zu den in Kapitel 4.2 beschriebenen Schichten. Es zeigen sich nur zwei zusätzliche Reflexe, die sich dem Goldheizer zuordnen lassen. Verwendet wurde dazu die PDF-Karte 00-004-0784 [39] von Gold. Die Schichten zeigen unabhängig von der Depositionsdauer einen dominanten 111-Reflex des GDC.

Fotographien der zu Abbildung 4.13 gehörenden Proben sind in Abbildung 4.14 gezeigt. Hier sieht man, dass bei einer Sputterdauer von mehr als 180 Minuten Beschädigungen am Heizer auftreten können. So zeigt die für eine Dauer von 360 Minuten besputterte Schicht Ablösungen des Heizers, während die anderen Proben (Abbildung 4.14 a-d) eine gute Qualität aufweisen. Hier sind im kritischen Bereich der Heizstege keine Ablösungen des Heizers oder der GDC-Schicht zu sehen.

Ein vollständig durchtrennter Heizsteg, wie in Abbildung 4.15 gezeigt, stellt für das Erhitzen der Schicht kein Problem dar, da die intakten benachbarten Stege den darüber liegenden Bereich mit erhitzen. Allerdings weist der Bereich mit dem defekten Steg eine niedrigere Temperatur auf, es kommt zu Inhomogenitäten in der Wärmeverteilung, die sich mit einer Wärmebildkamera qualitativ erfassen lassen. Dies wird in Kapitel 4.4.3 genauer erläutert.

Neben vollständig durchtrennten Stegen kann es bei der Herstellung der Heizer auch passieren, dass Stege teilweise abblättern. Dies ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Diese Stege erweisen sich bei der Verwendung der Probe als problematisch, da es hier beim Aufheizen der Probe zu weiteren Abblätterungen des Goldes kommt. Dies zeigt sich während des Experiments im sprunghaften Ansteigen des Widerstandes und der daraus bestimmten Heizertemperatur. Abblätterungen des Goldes im Kontaktbereich der Probe, wie ebenfalls in Abbildung 4.16 zu sehen, sind dabei unproblematisch. Als kritischer Bereich für Beschädigungen erwiesen sich die Stege, da diese den Heizwiderstand bestimmen.

Lagen Beschädigungen des Heizers schon nach dem Lift-off vor, so wurden sie durch das Sputtern noch verstärkt. Es zeigte sich aber auch, dass das Sputtern selber die Heizer beschädigen kann, da auch Heizer mit nicht sichtbaren Beschädigungen nach der Deposition der ionenleitenden Schichten Abblätterungen des Goldes zeigten. Dies ist zum einen der thermischen Belastung durch die Substratheizung (die Schichten wurden bei 823 K abgeschieden) als auch dem Kontakt des Heizers mit dem Sputterplasma zuzuschreiben.

Unbeschichtete Heizer erwiesen sich als thermisch instabil und brannten beim Erhitzen schon im Bereich von 400 bis 500 K durch. Erst durch die Beschichtung mit GDC oder YSZ erhalten sie eine ausreichende thermische Stabilität und können auf Temperaturen von bis zu 1000 K aufgeheizt werden. Diese Temperatur entspricht 75% des Schmelzpunktes von Gold der bei 1336 K [41], unter Normalbedingungen, liegt. Hier ist zu beachten, dass ab einer Temperatur von 2/3 der Schmelztemperatur bereits Sintereffekte auftreten [42], die den Widerstand des Heizers beeinflussen können und dadurch die Temperaturbestimmung erschweren.

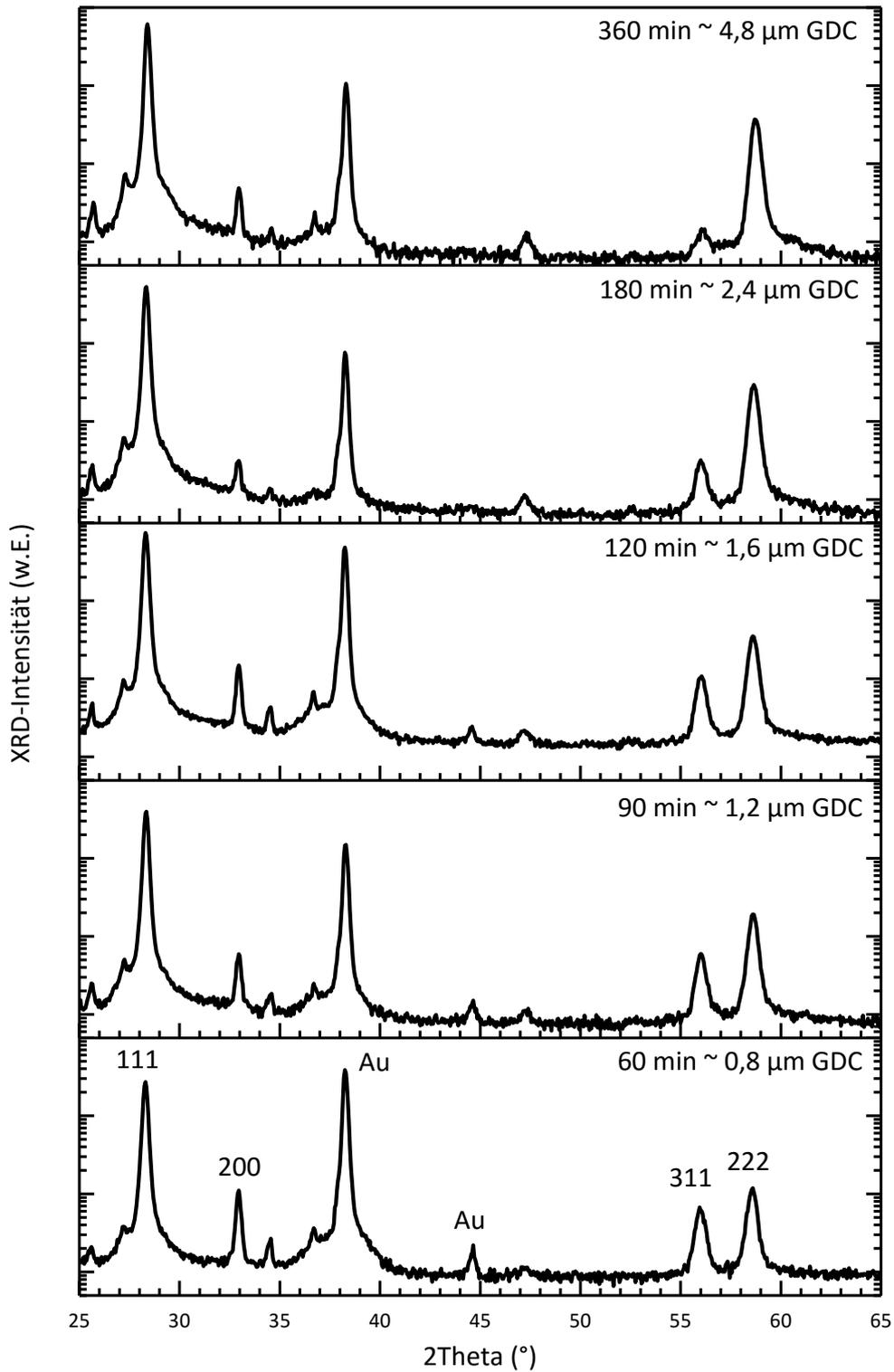
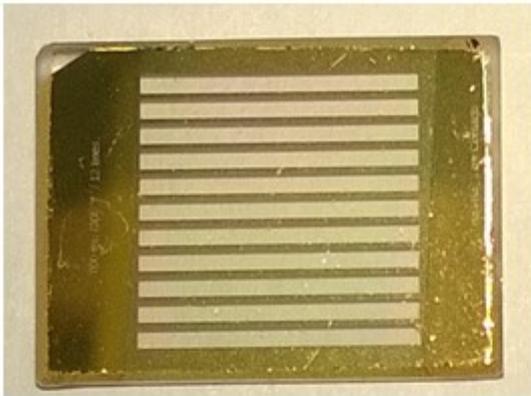
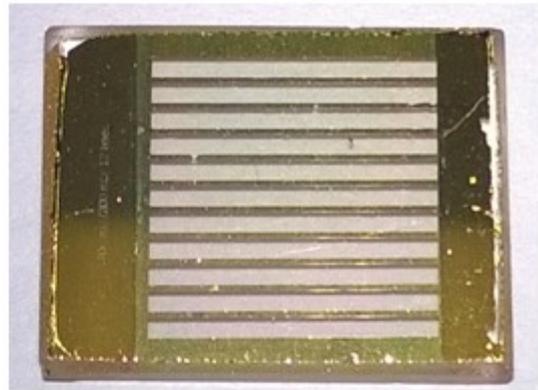


Abbildung 4.13: XRD-Messung an den fertigen GDC-Strukturen hergestellt bei 150 Watt Sputterleistung und 823 K Substrateizertemperatur. Über die Sputterdauer wurde die Schichtdicke von ca. 0,8 µm bis ca. 4,8 µm eingestellt. Die Schichten zeigen die schon in Kapitel 4.2 gefunden GDC-Reflexe, zusätzlich sieht man Reflexe des Goldheizers.

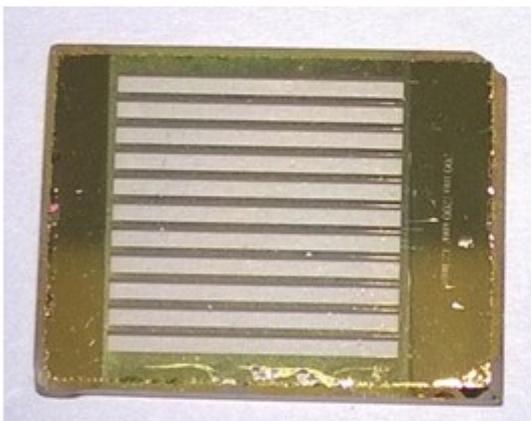
a) 60 min



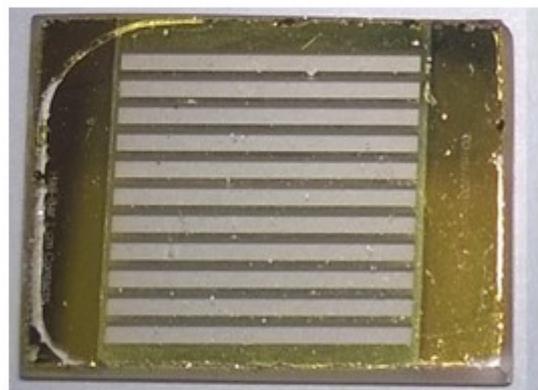
b) 90 min



c) 120 min



d) 180 min



e) 360 min

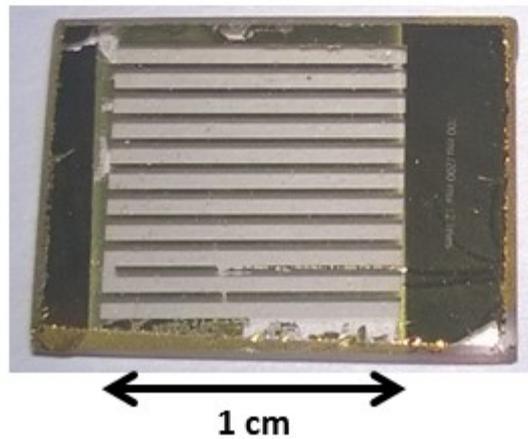


Abbildung 4.14: Photographien von ausgewählten GDC-Strukturen in Abhängigkeit der Sputterdauer. Die transparente GDC-Schicht ist nur als Kontrastunterschied zu erkennen. In Abbildung a-d sieht man qualitativ gute Proben, der Heizer zeigt keine offensichtlichen Beschädigungen. Ab einer Sputterdauer von mehr als 180 Minuten kommt es vermehrt zur Beschädigung des Heizers (e) durch den Sputterprozess, der Heizer zeigt deutliche Ablösungen und Beschädigungen des Goldes.

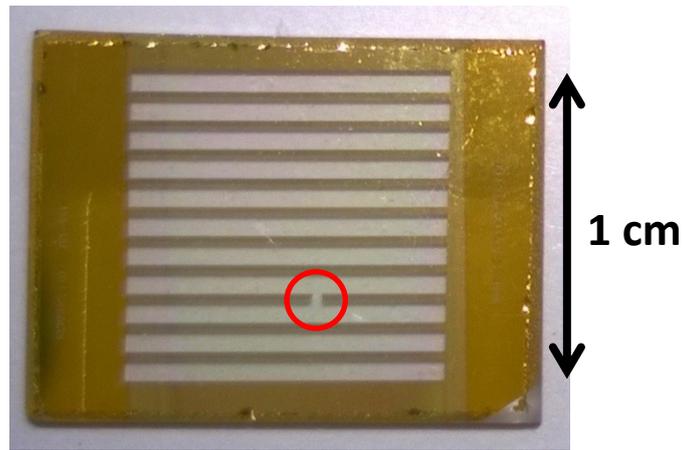


Abbildung 4.15: Beispiel eines Heizers, bei dem ein Heizsteg vollständig durchtrennt ist (roter Kreis). Solche Heizer können immer noch für Experimente verwendet werden, da die ionenleitende Schicht von den benachbarten Stegen geheizt wird.

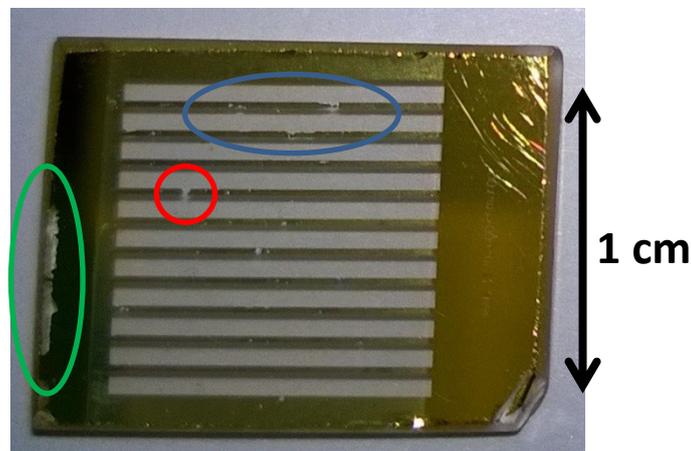


Abbildung 4.16: Die hier gezeigte Probe weist verschiedene Arten der Beschädigung auf. So hat diese Probe einen vollständig durchtrennten Heizsteg (roter Kreis) und, in der blauen Markierung zu sehen, nicht vollständig durchtrennte Heizstege, die als kritisch einzustufen sind. Nicht vollständig durchtrennte Heizstege neigen während der Verwendung der Probe zum weiteren Ablösen des Goldes. Unkritisch ist die grün markierte Abplatzung des Goldes im Kontaktbereich.

4.4.3 Messung der Homogenität der Heizertemperatur mittels Infrarotkamera

Bei der verwendeten Infrarotkamera zur Bestimmung der Homogenität der Heizertemperatur handelt es sich um den Typ IC-120 der Firma Trotec. Die Kamera kann Temperaturen von 253 bis 1773 K erfassen, der Detektor ist ein ungekühltes Mikrobolometer, das im Spektralbereich von 8 bis 14 μm arbeitet. Um von außen mit der Kamera die Probenstruktur in die Kammer beobachten zu können, wurde ein Germaniumfenster von Edmund Optics verwendet, siehe Abbildung 4.17, das im Bereich von 8 bis 12 μm eine Transmission von mehr als 95 % aufweist, vergleiche Abbildung 4.18.

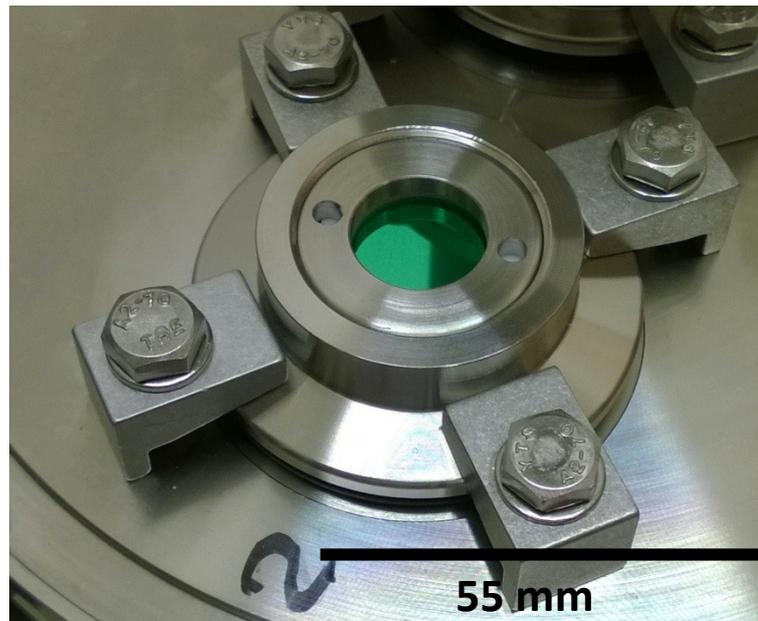


Abbildung 4.17: Germaniumfenster, zu erkennen an der grünen Farbe.

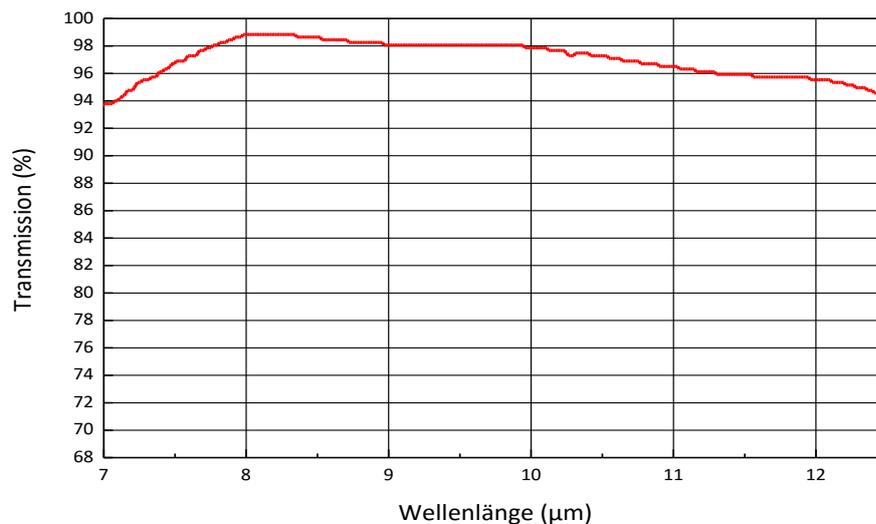


Abbildung 4.18: Transmissionsspektrum des verwendeten Germaniumfensters [43].

Mit der verwendeten Wärmebildkamera ist es möglich, die Temperaturverteilung des Heizers qualitativ zu bestimmen, dazu sind in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 Beispiele gezeigt. Die Temperaturverteilung der Heizer ist gut zu erkennen, auch, dass in Abbildung 4.19 alle Stege des Heizers intakt sind und Wärme abgeben und in Abbildung 4.20 nur eine Hälfte des Heizers funktioniert. Mittels der mitgelieferten Auswertungssoftware *ICReport* ist es möglich, den Temperaturverlauf entlang definierter Linien ausgeben zu lassen. Dabei erfolgt die Ausgabe pixelgetreu. Der Detektor der Kamera hat eine Auflösung von $160 \times 120 \text{ px}^2$ in der Software wird diese Anzahl vervierfacht ($320 \times 240 \text{ px}^2$), um ein größeres Bild zu erhalten.

Für die quantitative Angabe der Temperatur wird der Emissionskoeffizient des emittierenden Materials benötigt, hier wurde der Emissionskoeffizient $\varepsilon = 0,47$ für unpoliertes Gold [44] verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass die quantitative Analyse nicht sehr aussagekräftig ist, da der Emissionskoeffizient ebenfalls temperaturabhängig ist. Zusätzlich ist das Gold mit dem Ionenleiter beschichtet und der Aufbau wird durch das Germaniumfenster beobachtet. Diese Faktoren beeinflussen die Messung, so dass die in den Wärmebildern angegebene Temperatur lediglich einen Richtwert, aber keine genaue Messung darstellt. Für eine Einschätzung der Messgenauigkeit der Temperatur lässt sich die Beobachtung anführen, dass der Heizer bei einer angezeigten Temperatur von 773 K eine schwache Rotglut zeigte, es ist dennoch davon auszugehen, dass die Abweichung $\pm 50 \text{ K}$ beträgt. Abbildung 4.21 zeigt einen Heizer bei schwacher Rotglut, die durch die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Widerstandsmessung ermittelte Temperatur betrug ca. 770 K.

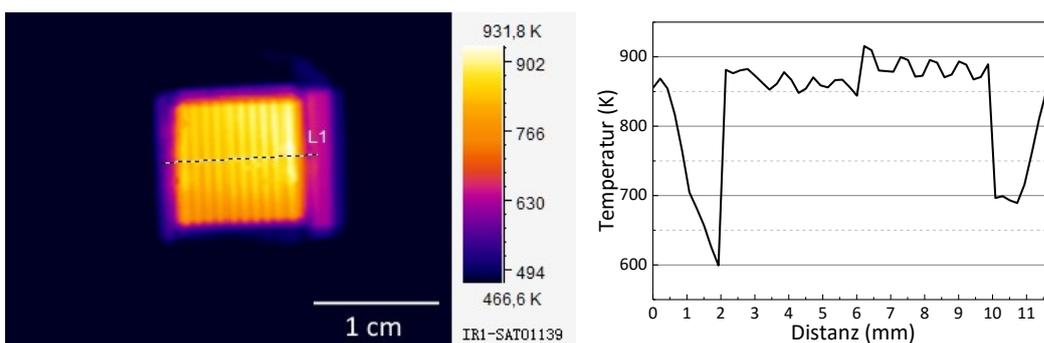


Abbildung 4.19: Beispiel eines homogenen Heizers. Im IR-Bild auf der linken Seite lassen sich die einzelnen Stege, als dunkle Streifen erkennen. Der Graph auf der rechten Seite zeigt das Temperaturprofil entlang der Linie L1, senkrecht zu den Stegen.

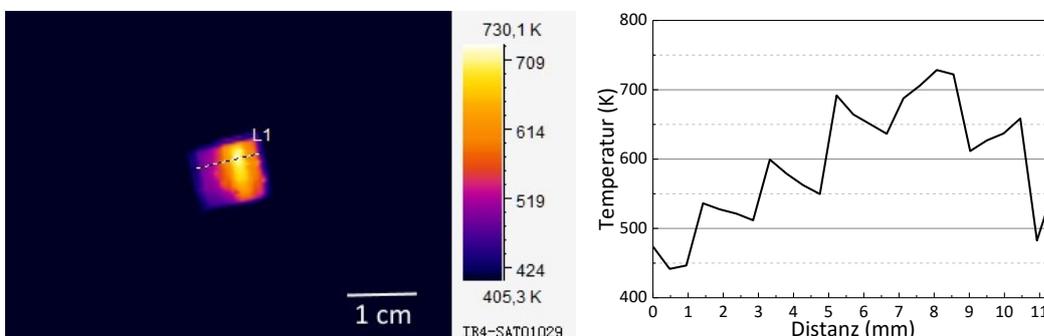


Abbildung 4.20: Beispiel eines inhomogenen Heizers. Sowohl im Bild als auch im Temperaturverlauf entlang der Linie L1, die senkrecht zu den Stegen liegt, ist zu erkennen, dass eine Hälfte des Heizers defekt ist.

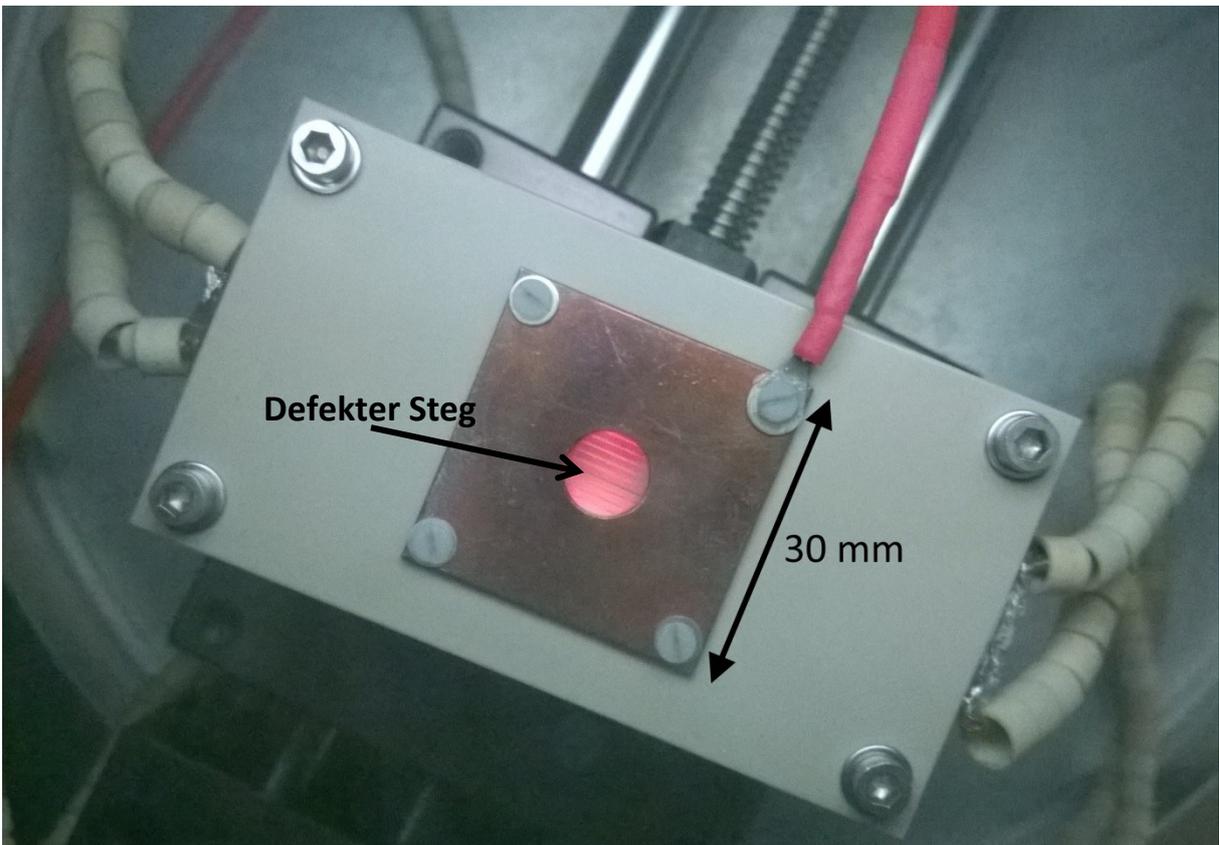


Abbildung 4.21: Fotografie des Heizers bei schwacher Rotglut. Die durch die Widerstandsmessung bestimmte Temperatur betrug ca. 773 K. Es lässt sich erkennen, dass ein Steg in der Mitte des Heizers defekt ist, da er keine Strahlung emittiert.

Abbildung 4.22 zeigt den Vergleich einer Fotografie eines Heizers mit dem IR-Bild. Der Heizer zeigt in der Fotografie keinerlei Beschädigungen, dies spiegelt sich auch im Wärmebild wider. Es ist zu erkennen, dass die Probe gleichmäßig erwärmt ist. Die Heizstege zeigen sich als dunkle Linien im IR-Bild.

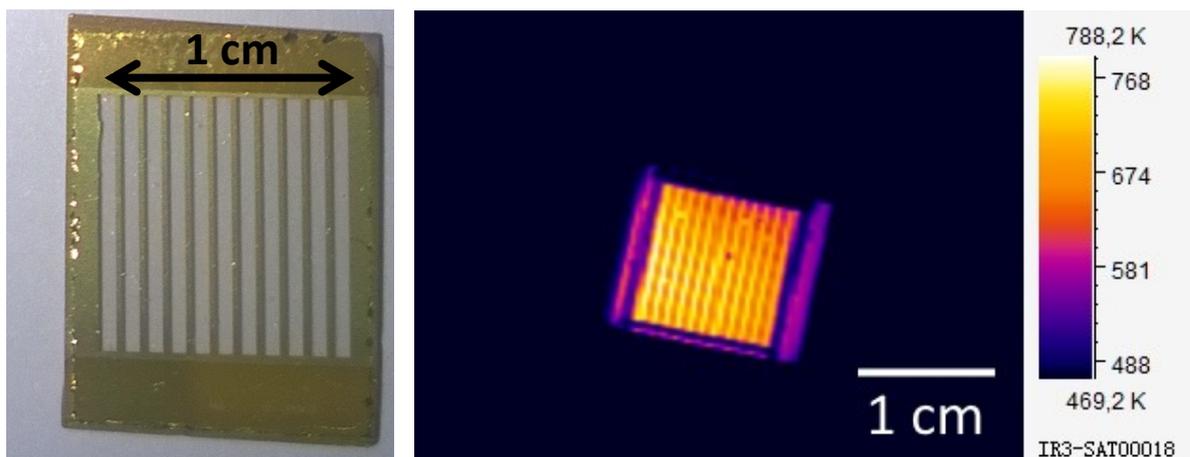


Abbildung 4.22: Vergleich eines Realbildes, links, mit dem Wärmebild der Probe, rechts. Im Wärmebild lässt sich erkennen, dass Heizer gleichmäßig erwärmt ist. Die Stege zeigen sich dabei als dunkle Streifen. Die in der Widerstandsmessung bestimmte Temperatur des Heizers betrug 673 K.

Im Wärmebild eines beschädigten Heizers, wie in Abbildung 4.23 zu sehen, erkennt man einen durchtrennten Steg an der hellen Stelle, hier stammt die gemessene Wärmestrahlung nur vom Ionenleiter. Dennoch zeigen sich keine signifikanten Temperaturunterschiede im betroffenen Bereich, da die benachbarten Heizstege intakt sind und die Probe erhitzen.

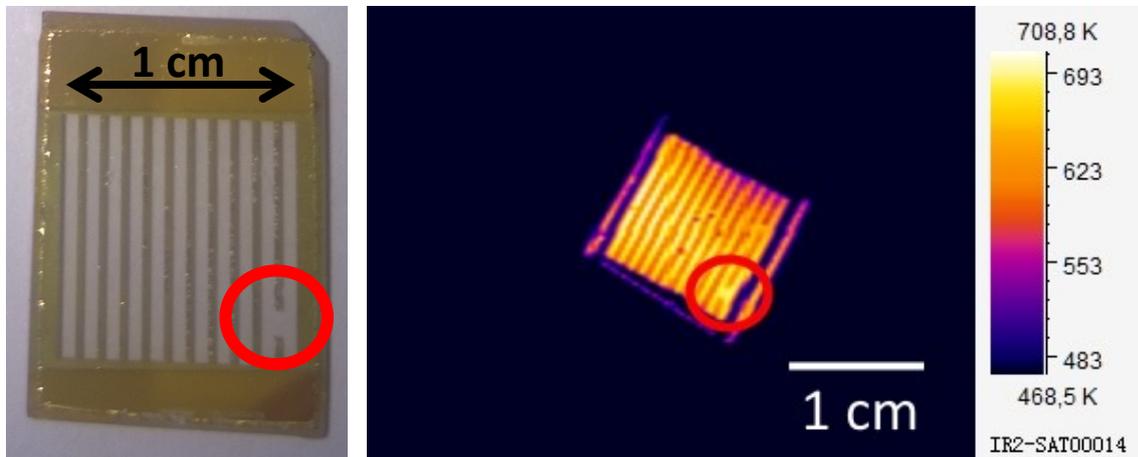


Abbildung 4.23: Vergleich zwischen Fotografie und IR-Bild eines Heizers, bei dem ein Heizsteg komplett durchtrennt ist. Im IR-Bild ist dieser als helle Stelle zu sehen, hier stammt die gemessene Wärmestrahlung nur vom Ionenleiter. Es ist auch zu erkennen, dass die betroffene Stelle nicht deutlich kälter ist als der Rest des Heizers, hier sorgen die benachbarten Stege für ausreichend Wärme. Durch die Widerstandsmessung wurde eine Temperatur von 573 K ermittelt.

In Abbildung 4.24 ist ein Beispiel für einen Heizer dargestellt, dessen Beschädigungen sich nicht eindeutig im Wärmebild erkennen lassen, da sie sehr klein sind und die Auflösung der IR-Kamera nicht sehr hoch ist ($160 \times 120 \text{ px}^2$). Ebenso kann es zu Bildfehlern im Wärmebild kommen, die aussehen wie defekte Stege, siehe blauer Kreis in Abbildung 4.24.

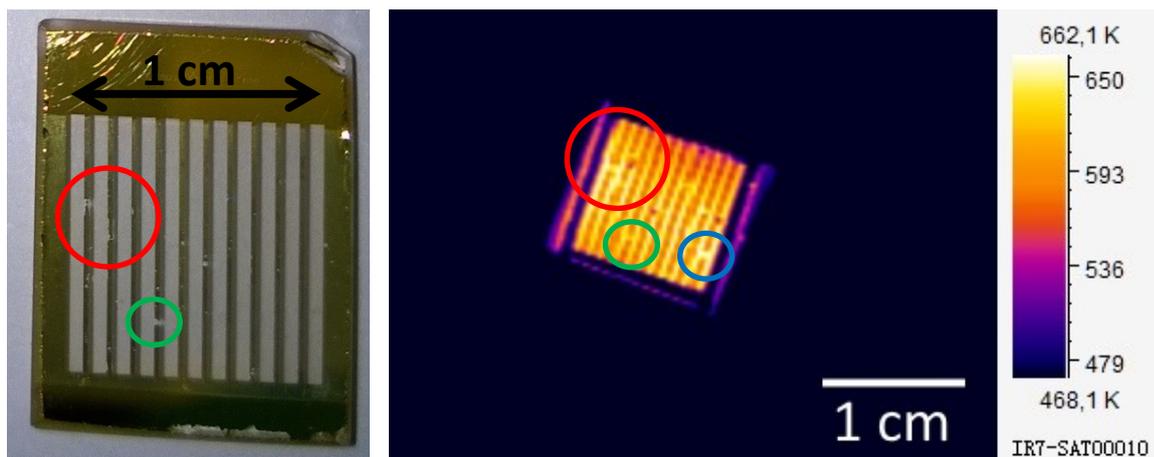


Abbildung 4.24: Beispiel eines Heizers dessen Beschädigungen (roter und grüner Kreis) sich im Wärmebild nicht gut erkennen lassen. Dazu zeigt sich im Wärmebild eine helle Stelle, die offensichtlich nicht beschädigt ist (blauer Kreis). Die durch die Widerstandsmessung ermittelte Temperatur betrug ca. 580 K.

4.4.4 Elektrische Kenndaten der Heizer

Von den beschichteten Heizern wurden Leistungskurven bei konstanter Heizertemperatur aufgenommen um die Leistungsaufnahme, die für die verschiedenen Temperaturen nötig ist, zu ermitteln. Die Temperaturen wurden dabei für eine Stunde beibehalten und die zeitliche Änderung der Leistungsaufnahme untersucht. Diese sind in Abbildung 3.24 gezeigt. Man erkennt, dass die benötigte Leistung im Laufe der Zeit leicht absinkt, da sich die Umgebung aufheizt und der Heizer die Temperatur nicht sofort nach Einstellen von Spannung und Strom erreicht. Der Heizer wird im Konstantspannungsmodus betrieben, das heißt, dass die Spannung vorgegeben wird und sich Strom und damit auch die Leistung entsprechend einstellen. Da sich der Widerstand durch den Stromfluss aufheizt und ändert, sind Strom und Leistung nicht konstant und die Spannung muss zur Regelung der Temperatur immer wieder angepasst werden.

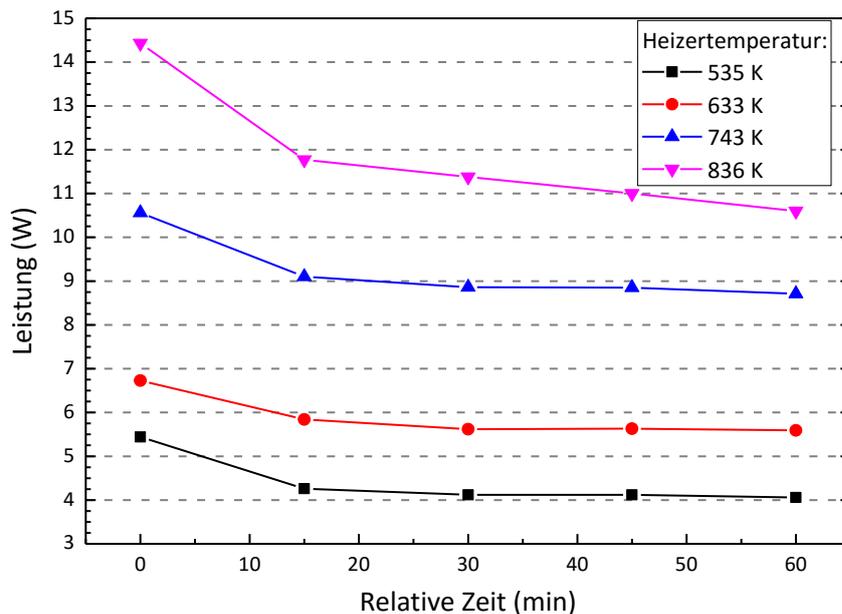


Abbildung 4.25: Leistungsaufnahme der Heizer für verschiedene Temperaturen die für jeweils eine Stunde gehalten wurden. Die benötigte Leistung sinkt im Laufe der Zeit leicht ab.

Die Temperatur des Heizers wird, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, über die Änderung des Widerstandes des Heizers gemessen. Dazu wird zu Beginn des Experiments der Widerstand R_0 bei Raumtemperatur ermittelt. Dieser wird dann zur Bestimmung der Temperatur während des Experiments verwendet. Für den Widerstand lässt sich die Messunsicherheit mit den Angaben des Netzgerätes abschätzen. Für die Spannung im Bereich bis 32 V wird dieser mit $\Delta U = \pm(0,02\% + 2 \text{ mV})$, für den Strom im Bereich bis 10 A mit $\Delta I = \pm(0,05\% + 250 \mu\text{A})$ angegeben. Aus dem totalen Differential ergibt sich für den Widerstand folgende Messunsicherheit:

$$\Delta R = \frac{\Delta U}{I} + \frac{U \cdot \Delta I}{I^2} \quad (4.1)$$

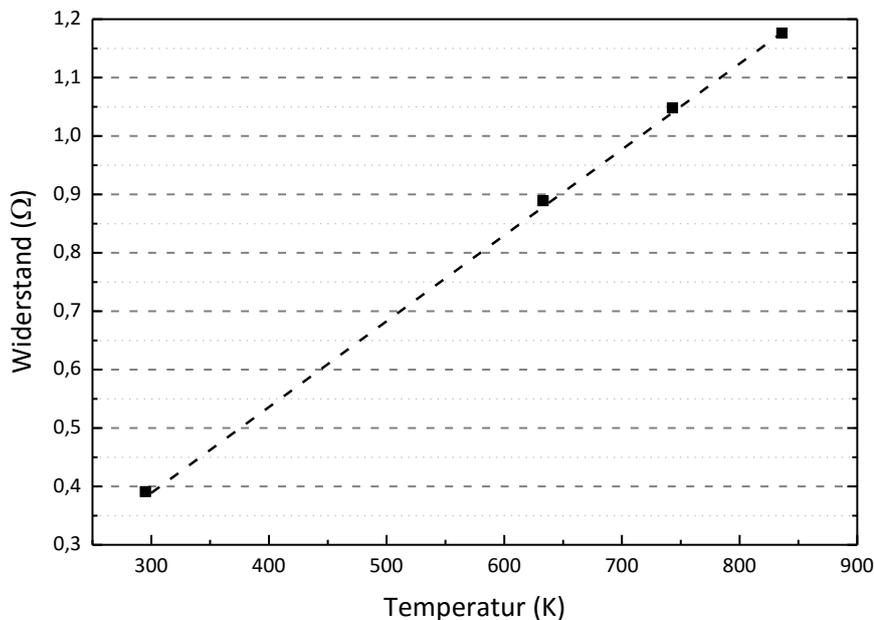


Abbildung 4.26: Darstellung des Widerstands gegen die daraus ermittelte Temperatur. Die Fehlerbalken des Widerstands und der Temperatur, die aus den Kennwerten des Netzgerätes bestimmt wurden, werden von der Datenpunktdarstellung überdeckt.

Berechnet man die größte mögliche Messunsicherheit bei 10 A und 32 V ergibt sich ein ΔR von 2,52 mΩ. Bei einem Probenwiderstand von 0,39 Ω bei Raumtemperatur ergibt das eine Messunsicherheit von 1,74 K in der Temperatur. Abbildung 4.26 zeigt den gemessenen Widerstand und die daraus ermittelten Temperaturen. Die oben berechneten Messunsicherheiten sind kleiner als die Darstellung der Messpunkte.

In Abbildung 4.27 sind alle Parameter des Heizerbetriebs, die während der Messung aufgezeichnet werden, dargestellt. Dazu gehören die Spannung, der Strom, daraus berechnet die Leistung und der Widerstand, sowie die Temperatur, die mittels (3.11) aus dem Widerstand berechnet wird. Für den Betrieb des Heizers wird der Strom auf max. 6 A limitiert und die Spannung dann schrittweise erhöht, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. Dies lässt sich gut im Spannungsverlauf erkennen. Durch die Erhöhung der Spannung kommt es zunächst auch zu einem erhöhten Stromfluss, der nach kurzer Zeit beginnt abzusinken, da sich die Probe aufheizt und der Widerstand zunimmt. Dies ist in Abbildung 4.28 gezeigt, die den Aufheizvorgang detailliert darstellt. Nach jeder Spannungserhöhung (jeweils 0,2 oder 0,3 V) erreicht der Widerstandsanstieg nach ca. 20-30 Sekunden eine Sättigung und steigt dann nur noch langsam weiter an, daraufhin wird die Spannung erneut angehoben, bis die gewünschte Temperatur erreicht ist. In Abbildung 4.28 lässt sich auch erkennen, dass die Spannung im weiteren Verlauf des Experiments wieder schrittweise abgesenkt wird, um das weitere Ansteigen der Temperatur abzufangen, dies lässt sich im Bereich 680 bis 720 s gut erkennen. So wird die Spannung von 4 V zu Beginn der Regelung auf 825 K auf 3,54 V am Ende abgesenkt, der Strom fällt von 3,6 auf 3,0 A.

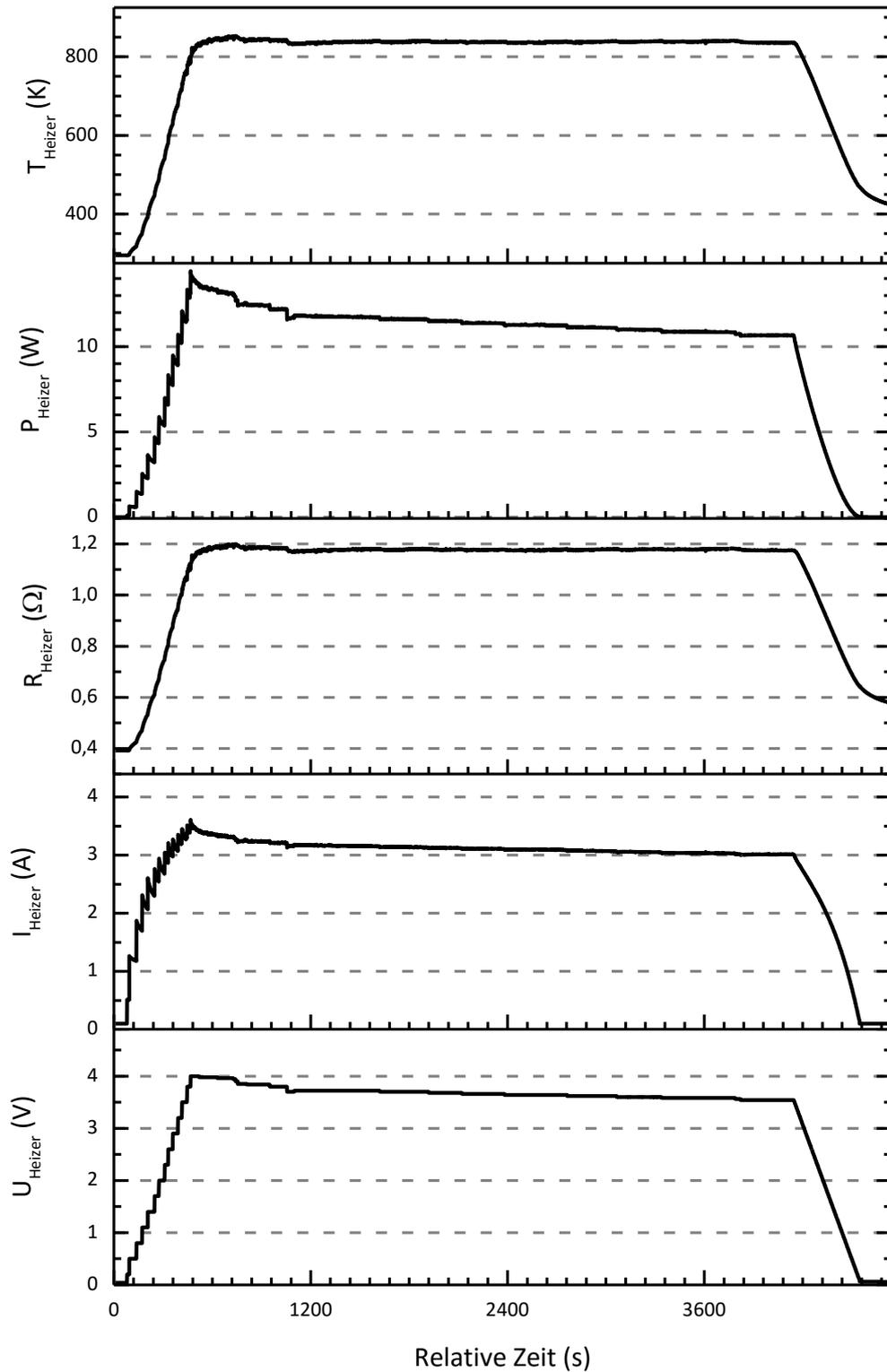


Abbildung 4.27: Übersicht über den Verlauf der Heizerparameter Spannung (U), Strom (I), Widerstand (R), Leistung (P) und Temperatur (T) für die gesamte Messung bei 836 K. Zum Anfahren der Temperatur wurde die Spannung in 0,3 V Schritten stufenweise erhöht. Der Strom und die Leistung zeigen nach jeder Spannungserhöhung einen Abfall durch den Anstieg der Temperatur und damit des Widerstands.

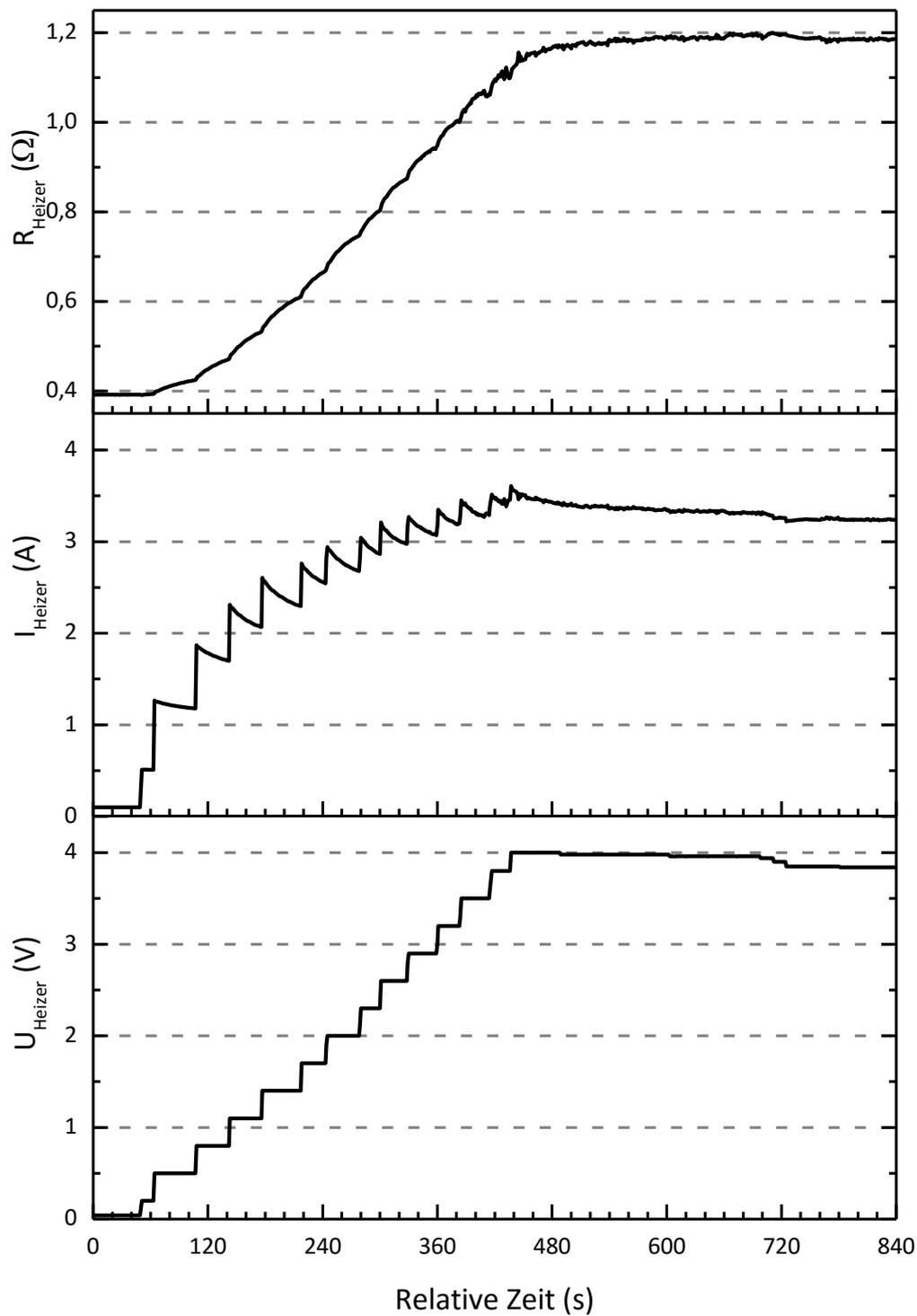


Abbildung 4.28: Detaildarstellung der Heizrampe aus Abbildung 4.27. Das Verhalten des Stroms und des Widerstands bei Erhöhung der Spannung lässt sich hier gut erkennen. So folgt der Strom dem stufenhaften Erhöhen der Spannung, fällt dann im Laufe der Zeit aber ab, da der Widerstand zunimmt. Nach 480 s ist die gewünschte Temperatur erreicht. Im Folgenden wird die Spannung wieder leicht abgesenkt (gut zu sehen bei 720 s), um die Temperatur nicht weiter zu erhöhen und den Widerstand konstant zu halten.

4.5 Thermisches Austreiben von Sauerstoff

Um die optimale Betriebstemperatur für die Sauerstoffextraktion zu finden, wurde das Ausgasen der GDC-Schichten beim Hochheizen untersucht. Dazu wurde mit dem *Prisma* Massenspektrometer eine Restgasanalyse vorgenommen. Beobachtet wurden die Massen 14, 16, 28 und 32 die N, O, N₂/CO und O₂ entsprechen. Vor Beginn des Experiments wurde der Rezipient auf einen Druck von 1,9 bis 2,5·10⁻⁴ Pa evakuiert. Die Temperatur wurde mit der Wärmebildkamera bestimmt und beträgt, wie in Abbildung 4.29 zu sehen ist, im Mittel 800 K. In Abbildung 4.30 sind die detektierten Signale der Massen gegen die Versuchszeit abgebildet. Zu Beginn des Experiments fallen die Signale ab, da die Ionenquelle des Spektrometers ausgast. Nach dem Einschalten des Heizers ist ein deutliches Ansteigen der Massensignale zu sehen. Das Ansteigen der Signale ist auf die Desorption von oberflächlich adsorbiertem Sauerstoff und Stickstoff durch das Erwärmen der Schicht und des Aufbaus zurückzuführen.

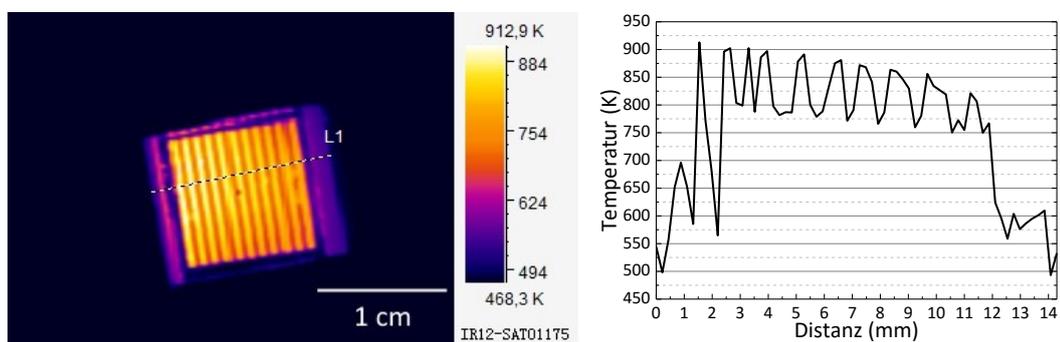


Abbildung 4.29: Wärmebild und Temperaturverteilung der Probe während der Restgasanalyse. Die Temperaturverteilung zeigt eine homogen erhitzte Probe. Die Temperatur wurde mit der Wärmebildkamera bestimmt und beträgt etwa 800 K.

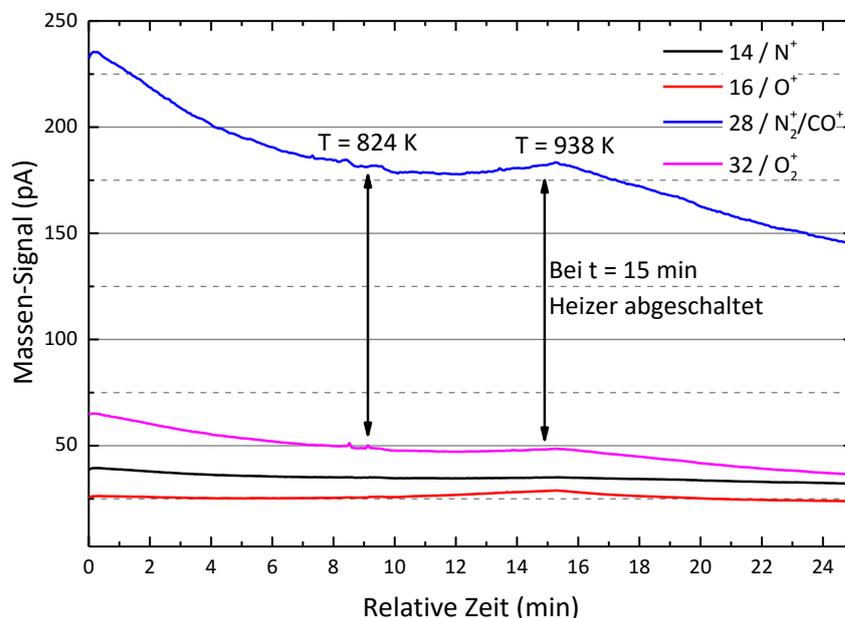


Abbildung 4.30: Massensignale des Restgasanalysators (Typ Prisma von Pfeiffer-Vakuum) gegen die Zeit. Zu Beginn des Experiments gast die Ionenquelle des Spektrometers noch aus, daher fallen die Massensignale ab. Ab einer Heizertemperatur von 824 K steigen die Signale wieder an, die Schicht und der Aufbau gasen aus. Bei Minute 15 wurde der Heizer ausgeschaltet, die Massensignale fallen deutlich ab. Beim Abschalten des Heizers betrug die Temperatur ca. 938 K, sie wurde mit der Wärmebildkamera bestimmt.

Schaut man sich die Probe nach dem Versuch an, so erkennt man, wie in Abbildung 4.31 zu sehen ist, dunkel verfärbte Bereiche auf der Probe. An diesen Stellen ist Sauerstoff aus der Schicht ausgetreten und das Cer von Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert worden. Das Verfärben von CeO_2 durch Ausbau von Sauerstoff aus dem Kristallgitter wurde auch bei den Extraktionsexperimenten von Sakai [32] beobachtet.

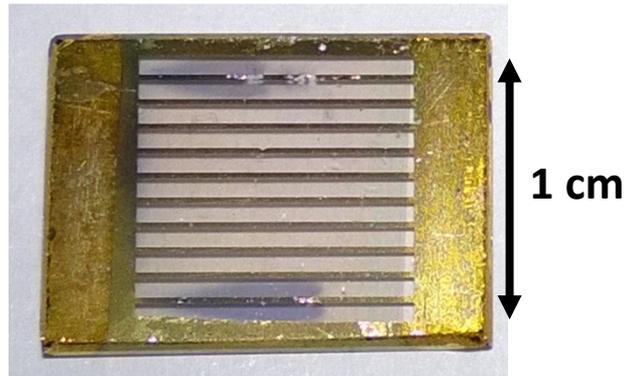


Abbildung 4.31: Bild der Probe nach der oben beschriebenen Restgasanalyse. Es sind dunkel verfärbte Stellen zu erkennen. Hier wurde das GDC am stärksten reduziert, Sauerstoff wurde aus der Schicht ausgebaut [10,32].

Das Ausgasen der Proben und des Aufbaus wurde mit dem *HiQuad* Massenspektrometer genauer untersucht, dabei wurde im Massenspektrum noch die Masse 18 (H_2O) berücksichtigt. Abbildung 4.32 zeigt als Beispiel eine Probe vor und nach der Analyse. Es sind eindeutig dunkle Einfärbungen zu erkennen, die auf den Ausbau von Sauerstoff und die Reduktion des Ceroxids hinweisen. Die Ergebnisse der Restgasanalyse sind in Abbildung 4.33 gezeigt. Man erkennt ein starkes Ansteigen des Signals der Masse 18 (H_2O) mit Ansteigen der Temperatur. Adsorbate an der Oberfläche des Aufbaus und der Probe werden durch das Erwärmen zur Desorption gebracht. Nach dem Abschalten des Heizers fallen auch hier alle Signale wieder sehr deutlich ab.

Betrachtet man das Verhältnis von O_2 - zu N_2/CO -Signal, wie es in Abbildung 4.34 gezeigt ist, so fällt auf, dass bei Erreichen von ca. 700 K das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff ansteigt. Dies kann darauf hinweisen, dass der Ausbau von Sauerstoff aus der Schicht einsetzt. Das Verhältnis verringert sich nach 300 s wieder stark, noch bevor die maximale Temperatur während des Versuchs erreicht wurde. Da während des Versuchs nicht zu erkennen ist, wann sich die Verfärbungen genau bilden, ist eine quantitative Auswertung über die Massenspektren schwierig.

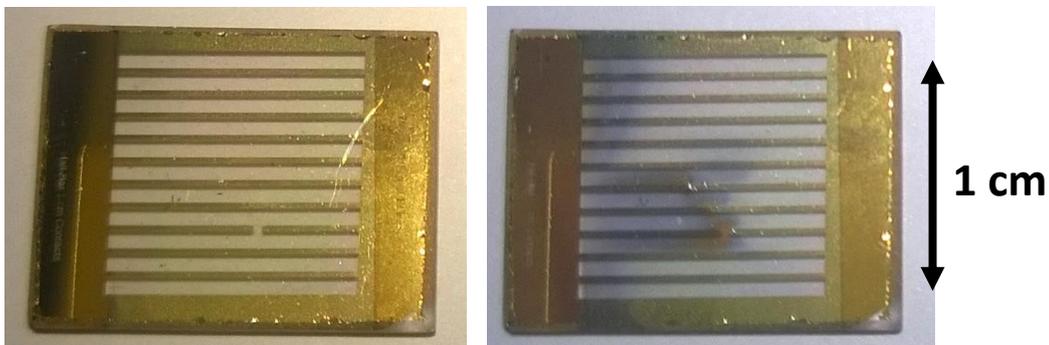


Abbildung 4.32: Links die Probe vor der Restgasanalyse und rechts danach. Es lassen sich eindeutig dunkle Einfärbungen erkennen, die auf die Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+} hindeuten. Die Restgasanalyse ist in Abbildung 4.33 gezeigt.

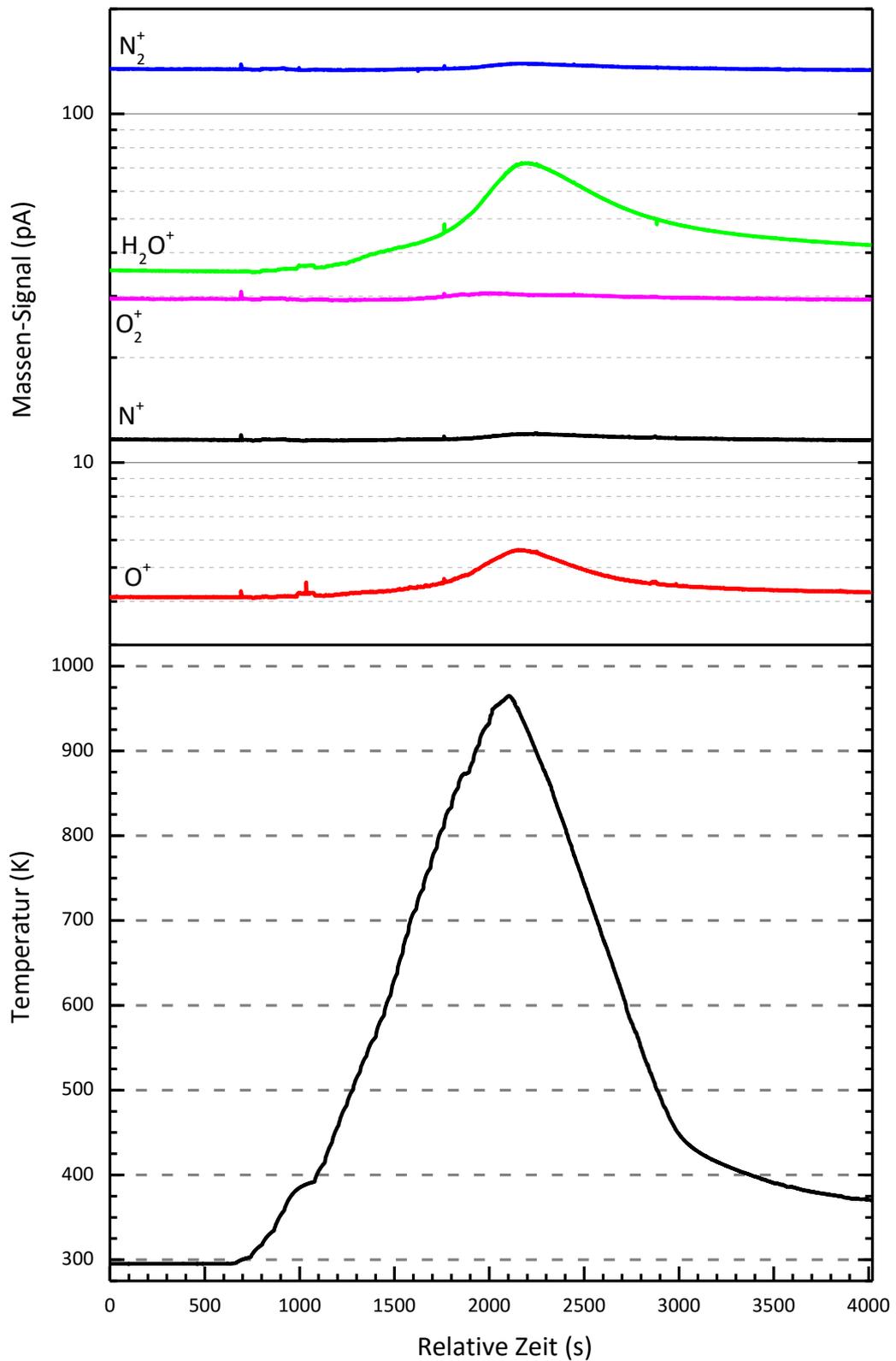


Abbildung 4.33: Ergebnisse der Restgasanalyse mit dem HiQuad-Massenspektrometer und über die Widerstandsänderung des Heizers bestimmter Temperaturverlauf während des Experiments. Ab einer Temperatur von ca. 450 K beginnen der Aufbau und die Schicht auszugasen. Bis zu einer Temperatur von 960 K steigt dabei das Signal der Masse 18 (H_2O) sehr stark an. Das Ansteigen des Masse 16-Signals (O) hängt mit dem von H_2O und O_2 zusammen, da im Massenspektrometer von beiden Verbindungen O als Fragment detektiert wird.

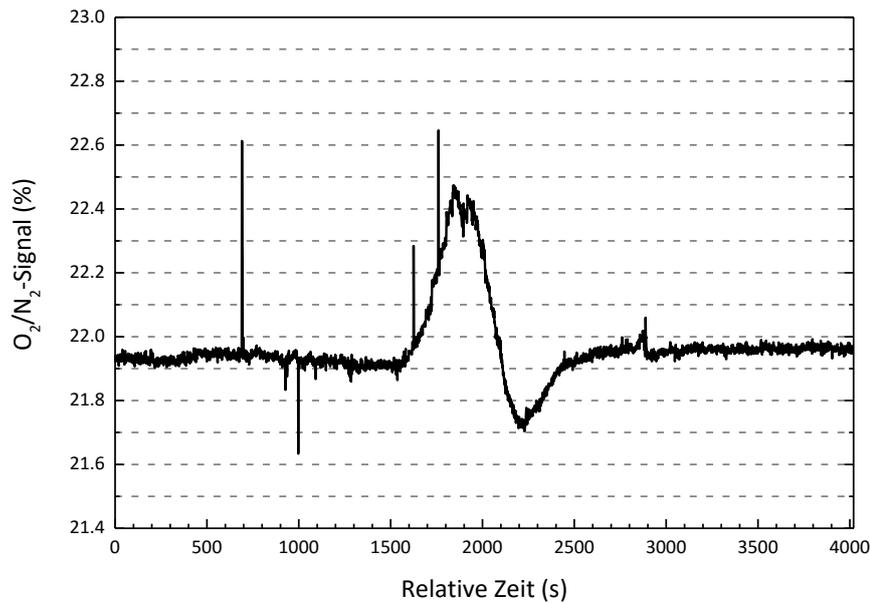


Abbildung 4.34: Verhältnis von O₂- zu N₂-Signal während der Restgasanalyse in Abbildung 4.33. Ab einer Temperatur von 700 K beginnt das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff zu steigen. Noch vor dem Erreichen der maximalen Temperatur während des Versuchs fällt das Verhältnis wieder sehr stark ab. Die Verschiebung des Verhältnisses zu O₂ könnte auf den Ausbau von Sauerstoff aus der Schicht zurückzuführen sein.

Das Verhalten des Sauerstoffsignals wurde in temperatur- und zeitabhängigen Messungen untersucht. Dabei wurde die Probe auf eine Temperatur (530, 630, 740 oder 830 K) gebracht, die für eine Stunde gehalten wurde. Zusätzlich wurde auch die Temperatur des Aufbaus mit einem Thermoelement gemessen. Nach dem Erreichen der gewünschten Proben­temperatur wurde die Temperatur des Aufbaus in einem Intervall von fünf Minuten aufgezeichnet. Die Messungen sind in Abbildung 4.35 a-d dargestellt, in Abbildung 4.36 ist ein Foto des Messaufbaus gezeigt, aus dem die Position des Thermo­elements hervorgeht.

Die Graphen zeigen das Verhalten des Sauerstoff-Signals (O₂) während des Experiments. Bei den Temperaturen 530 und 630 K (Abbildung 4.35 a&b) ist kein Anstieg des Sauerstoffsignals zu beobachten. Hier sind auch die Proben nach dem Experiment nicht verfärbt. Erst bei 740 K Proben­temperatur (Abbildung 4.35 c) zeigt sich ein Anstieg des Sauerstoffsignals. Dieser setzt ab ca. 675 K ein und ist auch in Abbildung 4.35 d (830 K Proben­temperatur) zu sehen. Bei einer Proben­temperatur von 740 K steigt das Sauerstoffsignal an und verbleibt nach Erreichen der eingestellten Proben­temperatur für ca. 8 Minuten auf einem Niveau, bevor es erneut kontinuierlich ansteigt. Bei einer Proben­temperatur von 830 K steigt das Sauerstoffsignal erst stark an und fällt dann wieder ab, dieser Vorgang dauert ca. 10 Minuten. Danach steigt auch hier das Sauerstoffsignal wieder kontinuierlich bis zum Ende des Experiments an. In Abbildung 4.37 sind die Proben dargestellt, die für eine Stunde bei 740 und 830 K gehalten wurden. Es sind starke Verfärbungen zu sehen, die auf eine Reduktion der Probe hinweisen. Diese sind bei der Probe, die bei 830 K war, noch deutlich ausgeprägter.

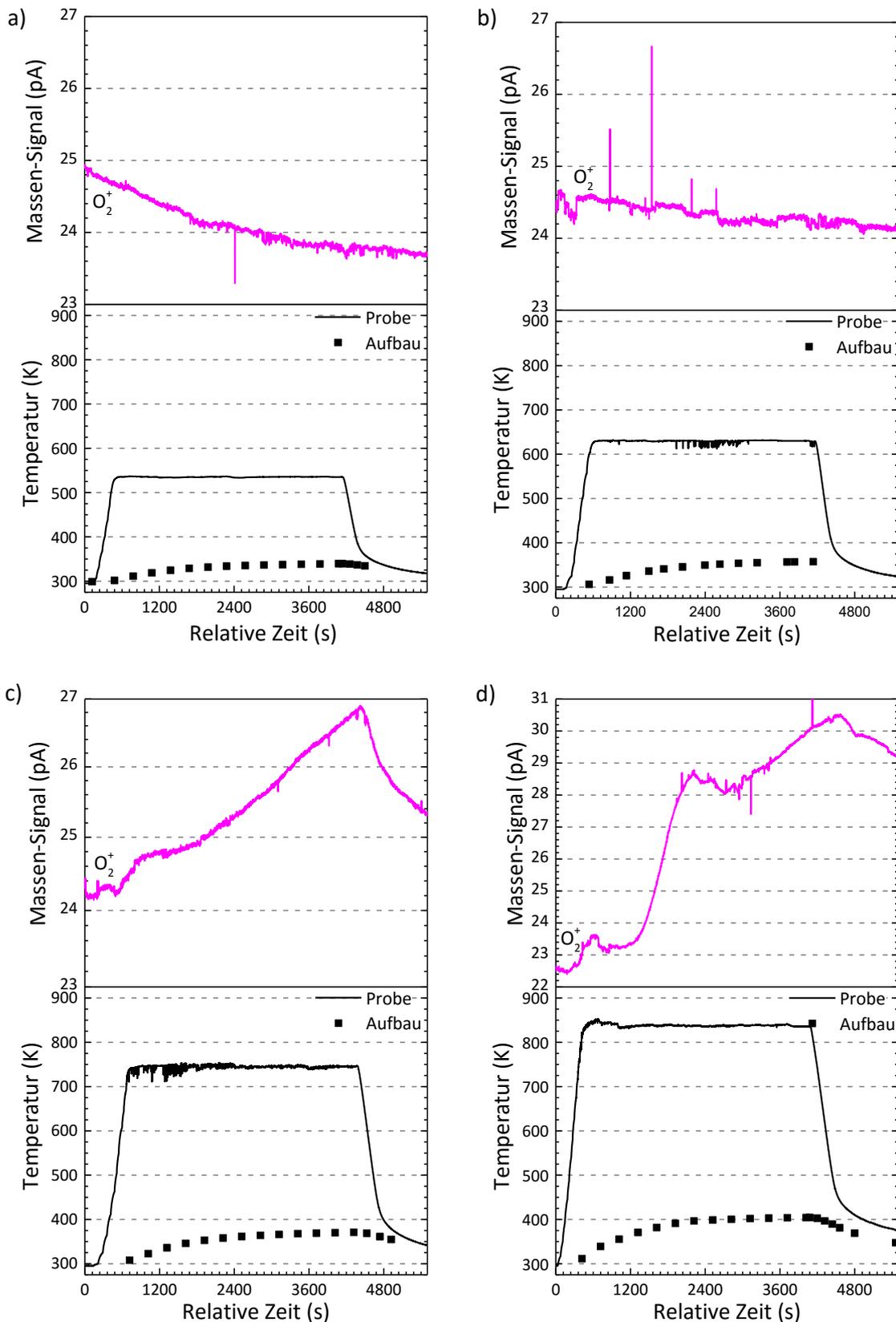


Abbildung 4.35: Die Graphen a-d zeigen das Verhalten des Sauerstoffsignals bei verschiedenen Proben-Temperaturen (durchgehende Linie) und die mittels eines Thermoelements aufgenommene Temperatur des Aufbaus (schwarze Rechtecke). In den Graphen a und b (ca. 530 und 630 K) zeigt sich kein Anstieg des Sauerstoffsignals. Erst bei einer Temperatur der Probe von 740 K (c) bzw. 830 K (d) steigt das Sauerstoffsignal deutlich an. Hier wird auch der Aufbau deutlich heißer, so dass der Anstieg des Signals zum Teil auf desorbierenden Sauerstoff vom Aufbau zurückzuführen ist.

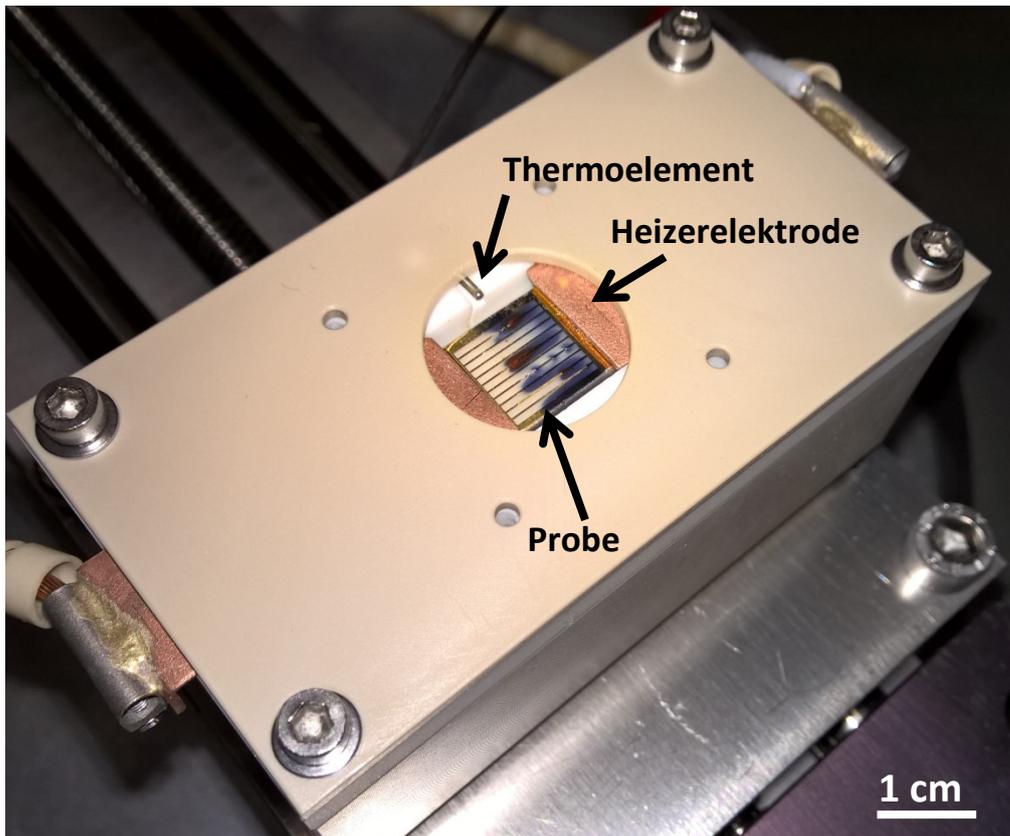


Abbildung 4.36: Fotografie des Aufbaus nach einem Ausgasexperiment bei 830 K. Die Verfärbung der Probe ist deutlich zu erkennen. Man erkennt auch die Heizerelektroden und die Messspitze des Thermoelements, mit dem die Temperatur im Aufbau bestimmt wurde.

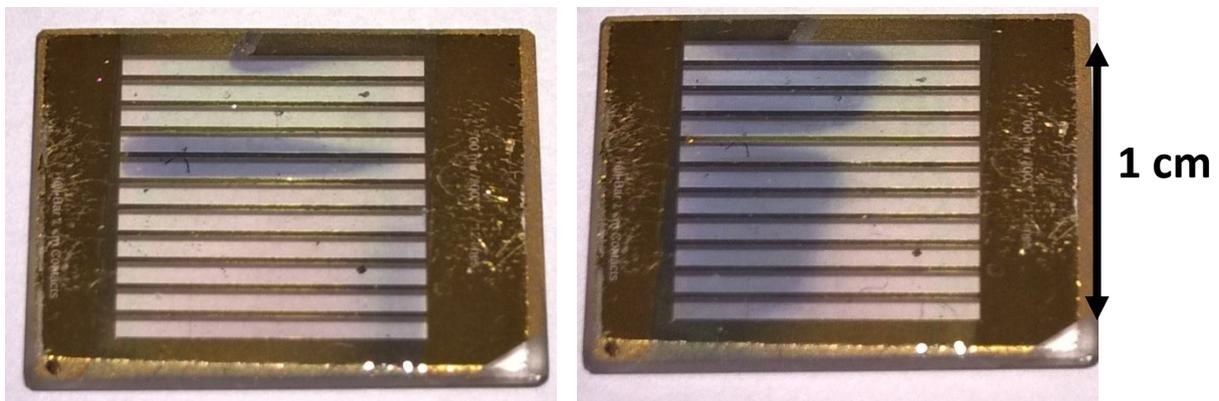


Abbildung 4.37: Fotografien der Proben nach einer Stunde bei 740 K (links) und 830 K (rechts). Es ist zu erkennen, dass die höhere Temperatur eine größere und stärkere Reduktion der Probe bewirkt.

Der erneute Anstieg des Sauerstoffsignals bei den Probentemperaturen 740 und 830 K setzt ein, wenn der Aufbau eine Temperatur von ca. 360 K überschreitet und sich danach noch weiter aufheizt. Tritt in diesem Bereich Sauerstoff aus der Probe aus, so wird dieser vom Signal von Sauerstoff der vom Aufbau desorbiert überdeckt. Abbildung 4.38 zeigt die Temperaturverläufe des Aufbaus, die mit dem Thermoelement aufgenommen wurden. Die Temperatur von 360 K überschreitet der Aufbau nach Erreichen der Heizertemperatur von 740 K nach ca. 1260 s (21 min) und bei einer Heizertemperatur von 830 K nach ca. 600 s (10 min), nach dieser Zeit steigen auch die Sauerstoffsignale noch einmal deutlich an.

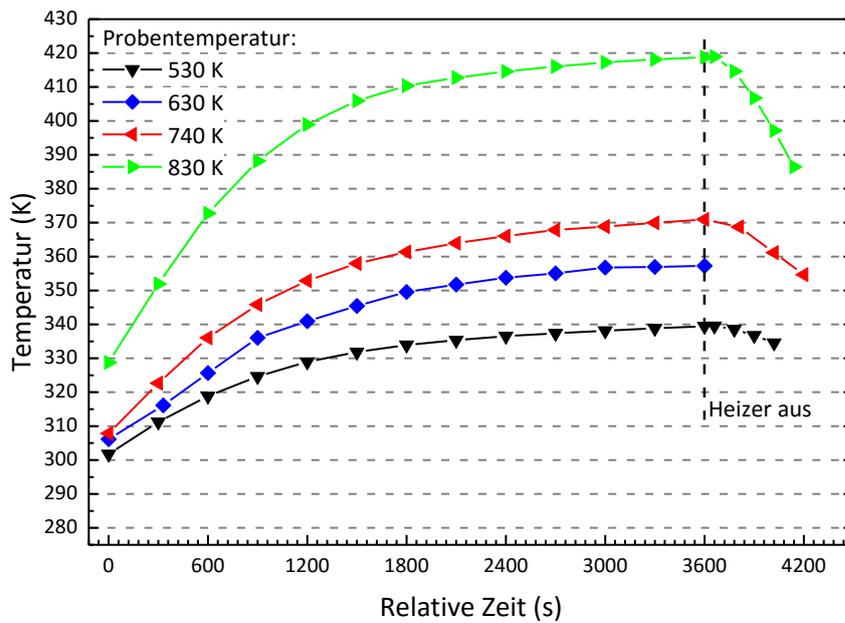


Abbildung 4.38: Verlauf der mit dem Thermoelement ermittelten Temperatur des Aufbaus, nach Erreichen der verschiedenen Probentemperaturen. Der Anstieg der Temperatur nimmt nach 30 Minuten bei konstanter Probentemperatur deutlich ab.

Um den Einfluss des Aufbaus auf die Messungen zu reduzieren, wurde ein Versuch bei 830 K durchgeführt, bei dem die Temperatur nur für 10 Minuten (600 s) gehalten wurde. Danach wurde gewartet, bis der Aufbau wieder abgekühlt war und erneut 830 K für 10 Minuten angefahren. Dies ist in Abbildung 4.39 dargestellt. Man sieht, dass beim Aufheizen der Probe zuerst die Signale für Wasser und dessen Fragment O^+ ansteigen. Bei einer Temperatur von ca. 700 K beginnt das Sauerstoffsignal (O_2^+) anzusteigen. Es durchläuft in den ersten fünf Minuten ein Maximum, bevor es für weitere fünf Minuten auf einem Niveau bleibt, bis der Heizer abgeschaltet wird. Nach dem Abschalten des Heizers fällt das Signal ab. Der Aufbau erreicht am Thermoelement eine maximale Temperatur von 383 K, zu Beginn hatte er eine Temperatur von 299 K. Beim zweiten Aufheizvorgang erhält man bei 700 K wieder einen Anstieg des Sauerstoffsignals. Dieser fällt aber deutlich geringer aus, als beim ersten Mal. Nach dem Abschalten des Heizers fällt das Sauerstoffsignal auch nicht sofort ab, allerdings hat sich auch der Aufbau etwas weiter erwärmt. Er erreicht eine maximale Temperatur von 389 K, die Starttemperatur lag mit 323 K höher als beim ersten Versuch. Vergleicht man das Verhalten des Sauerstoffsignals mit dem Verhalten des N_2/CO -Signals so erkennt man, dass beim ersten Aufheizen beide Signale zeitgleich ansteigen. Dies lässt sich mit der Desorption von oberflächlich adsorbierten Gasen erklären. Beim zweiten Aufheizen beginnt das Stickstoffsignal erst deutlich nach dem Sauerstoffsignal anzusteigen. Der Anstieg des Sauerstoffsignals könnte daher auf den Austritt von O_2 aus dem GDC zurückzuführen sein. Der Aufbau überschreitet erst zum Ende der Heizphase die 360 K, was den starken Anstieg des Stickstoffsignals erklärt, da hier der Aufbau beginnt auszugasen.

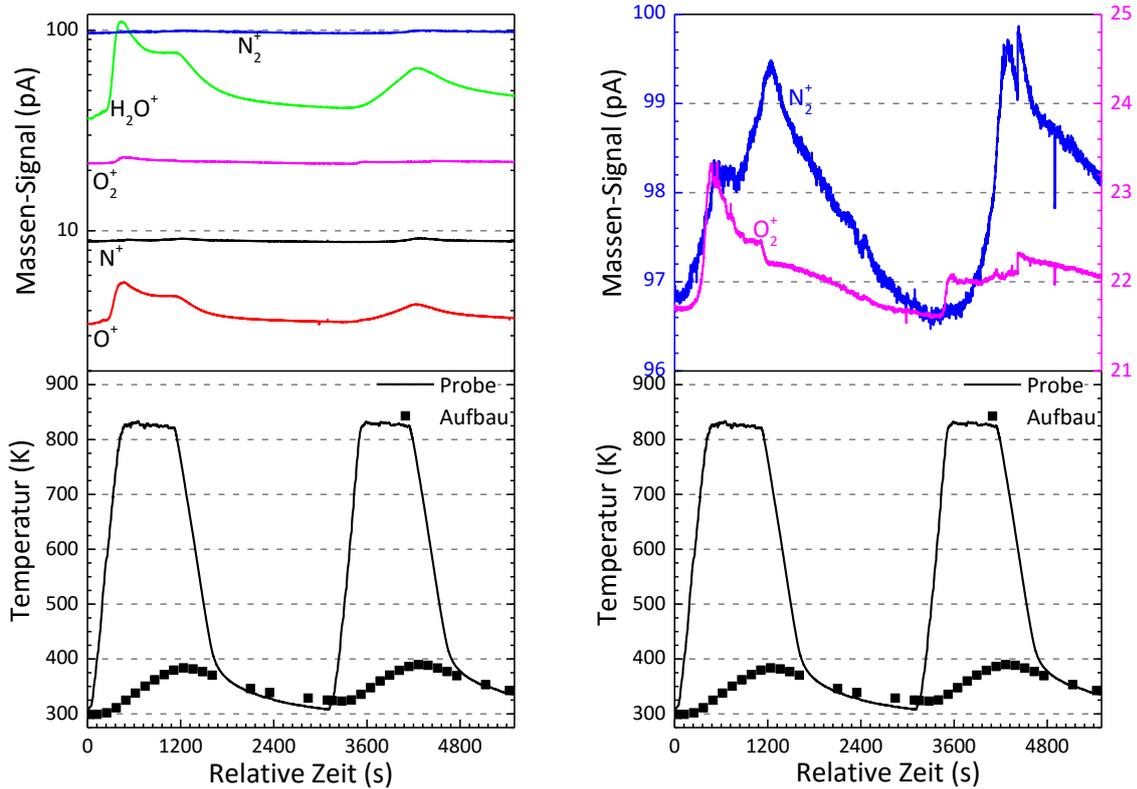


Abbildung 4.39: Restgasanalyse bei mehrmaligem Anfahren einer Temperatur von 830 K. Teil a zeigt das Verhalten aller beobachteten Gase. Es zeigt sich, dass zum Großteil Wasser in den Rezipienten ausgast. Man erkennt auch ein unterschiedliches Verhalten zwischen dem ersten Aufheizvorgang und dem zweiten. Teil b zeigt das Sauerstoffsignal und zusätzlich das Stickstoffsignal. Die Temperatur des Aufbaus (schwarze Quadrate) bleibt unter 400 K, ein erneuter Anstieg des Sauerstoffs ist erst beim zweiten Heizvorgang zu erkennen, hier erhitzt sich auch der Aufbau stärker.

Das Experiment wurde an einer anderen Probe mit einem Heizzyklus von nur 10 Minuten wiederholt. Auch hier zeigte sich ein Anstieg des Sauerstoffsignals, dass nach dem Abschalten des Heizers wieder abfiel. Der Aufbau erreichte eine maximale Temperatur von 368 K.

Abbildung 4.40 zeigt beide Proben nach dem Experiment. Beide zeigen Verfärbungen die auf eine Reduktion des GDC schließen lassen.

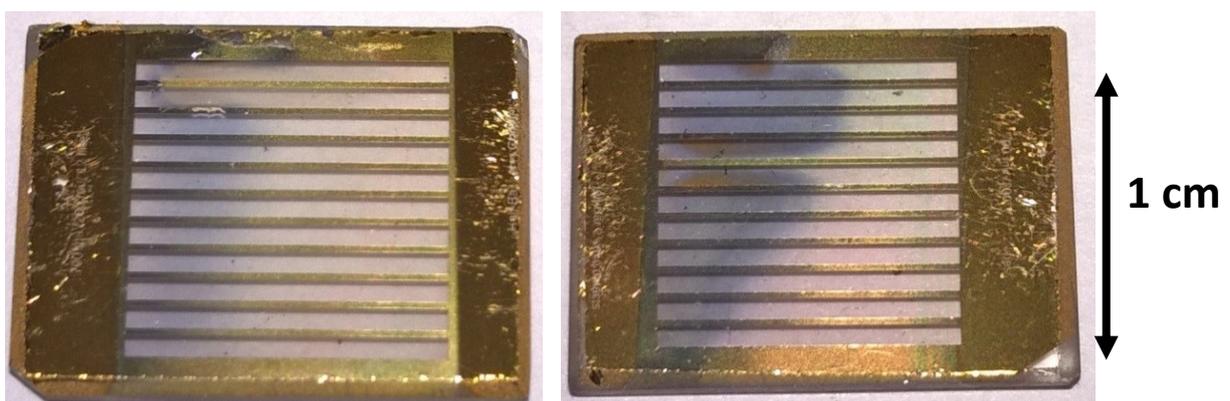


Abbildung 4.40: Links eine Probe nach einem Heizzyklus von 10 Minuten, rechts eine Probe nach einem Heizzyklus von zweimal 10 Minuten. Beide Proben zeigen Verfärbungen. Ein direkter Vergleich ist schwierig, da das GDC auf der linken Probe ca. 1,6 µm und auf der rechten Probe ca. 0,8 µm dick ist.

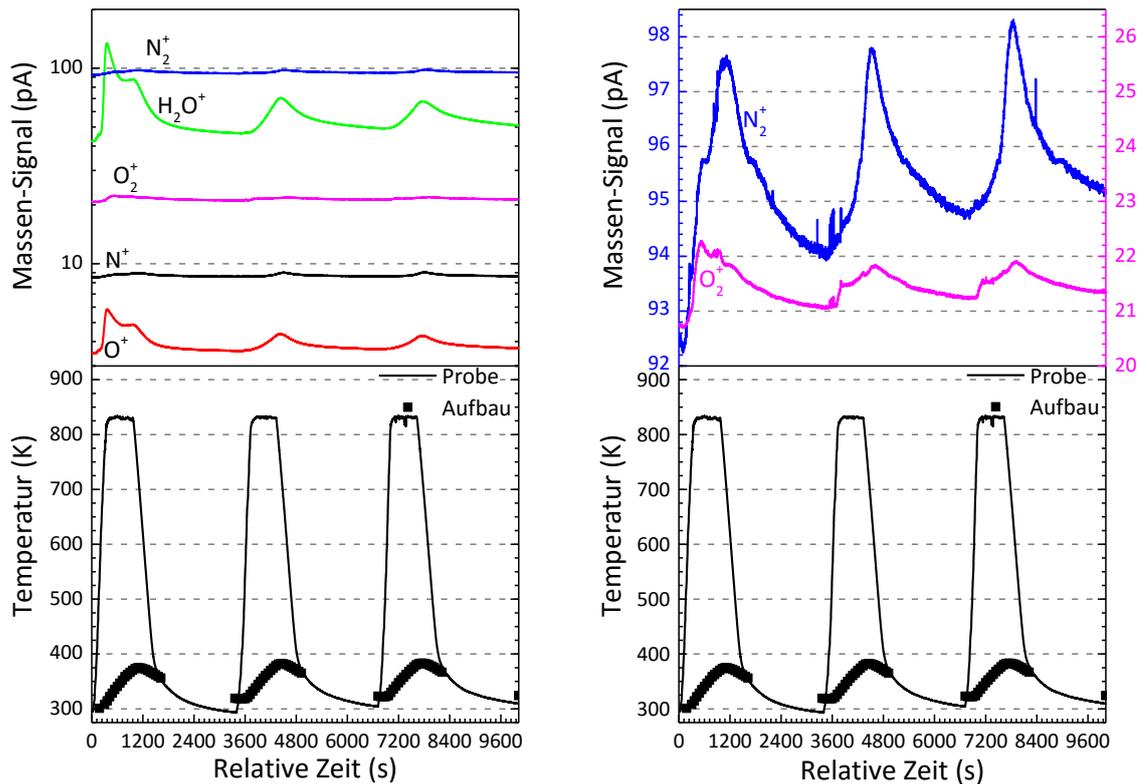


Abbildung 4.41: Restgasanalyse bei einem dreimaligen Heizzyklus auf 830 K, bei gleichzeitiger Kontrolle der Aufbautemperatur. Zu Beginn des Experiments entweicht eine große Menge oberflächlich adsorbierten Wassers in den Rezipienten, dieser Anteil wird bei den weiteren Heizzyklen geringer. Das Verhalten des Sauerstoffsignals ist reproduzierbar, es zeigt bei Überschreiten von 700 K eine Stufe und zum Ende des Heizzyklus einen weiteren Anstieg. Dieser verläuft analog zum Anstieg des Stickstoffsignals und lässt sich auf das Erwärmen des Aufbaus zurückführen.

Erweitert man das Experiment um einen dritten Heizzyklus, wie in Abbildung 4.41 gezeigt, erkennt man, dass sich das Sauerstoffsignal beim zweiten und dritten Aufheizen sehr ähnlich verhält. Auch hier zeigt sich, dass der Aufbau nach 10 Minuten so warm wird, dass das Sauerstoffsignal und das Stickstoffsignal erneut ansteigen. Es ist daher sinnvoll, die Haltezeit der Temperatur zu verkürzen, um ein Erwärmen des Aufbaus weiter zu verringern. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 4.42 gezeigt. Der Aufbau wird bei fünf Minuten Haltezeit bei 830 K deutlich weniger warm: 350 K im Vergleich zu 400 K nach zehn Minuten. Dies zeigt sich auch deutlich im Verlauf der Signale. Nachdem beim ersten Aufheizen wieder deutliche Sauerstoff- und Stickstoffsignale zu erkennen sind, ändert sich dieses Verhalten beim zweiten und dritten Aufheizen. Hier zeigt sich im Sauerstoffsignal ein „stufenförmiges“ Verhalten, das sich mit dem Temperaturverlauf des Heizers korrelieren lässt. Das Stickstoffsignal folgt in seinem Verhalten dem Temperaturverlauf des Aufbaus und zeigt sein Maximum erst nach dem Abschalten des Heizers. Der Aufbau erwärmt sich auch nach dem Abschalten des Heizers noch weiter, da der Heizer nicht sofort kalt ist. Dies lässt sich auch in Abbildung 4.42 erkennen, der Aufbau erreicht seine maximale Temperatur erst beim Abkühlen des Heizers, wenn dieser noch ca. 600 K hat. Auch das Sauerstoffsignal zeigt hier noch einmal ein leichtes Ansteigen.

In Abbildung 4.43 sind die jeweils zweiten Heizzyklen aus Abbildung 4.41 und 4.42 im Detail dargestellt. Hier zeigt sich, dass bei einer Haltezeit von 10 Minuten das Sauerstoffsignal schon vor dem Abschalten des Heizers leicht zu steigen beginnt. Nach dem Abschalten des Heizers zeigt sich ein sehr geringes Abfallen des Sauerstoffsignals, bevor es, wie das Stickstoffsignal, noch einmal ansteigt.

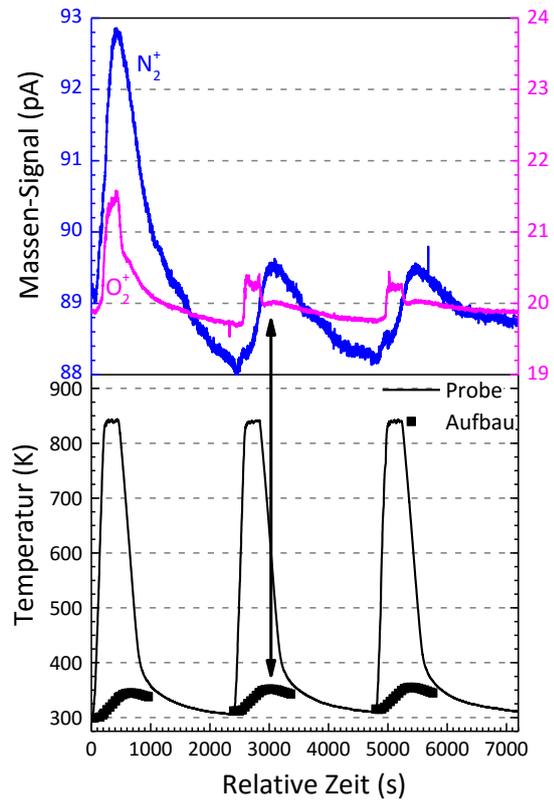
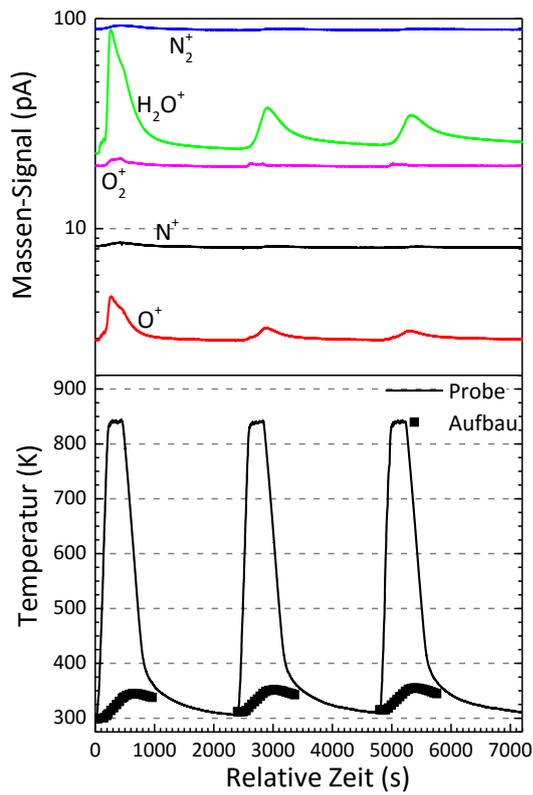


Abbildung 4.42: Restgasanalyse bei 830 K für jeweils fünf Minuten. Der Aufbau bleibt deutlich kälter ca. 350 K im Vergleich zu ca. 400 K. Das Stickstoffsignal steigt deutlich weniger an als bei 10 Minuten Haltezeit. Das Sauerstoffsignal zeigt ein „stufenförmiges“ Verhalten, das sich mit der Temperatur der Probe korrelieren lässt.

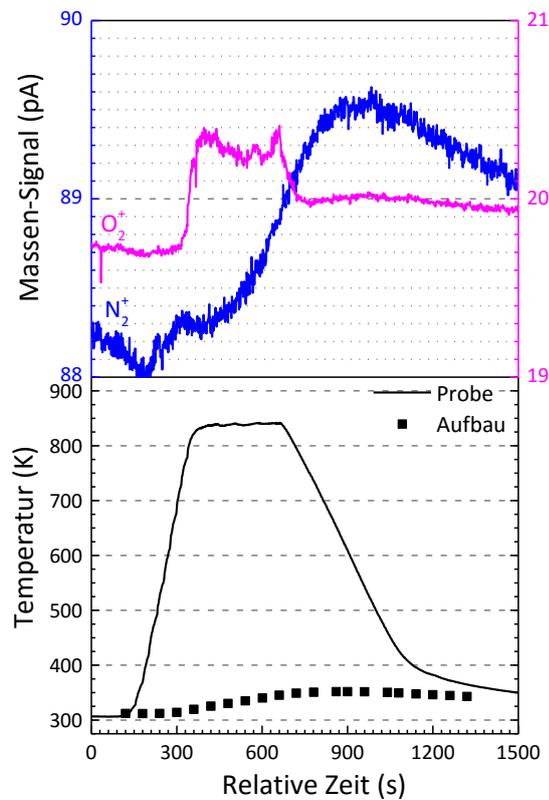
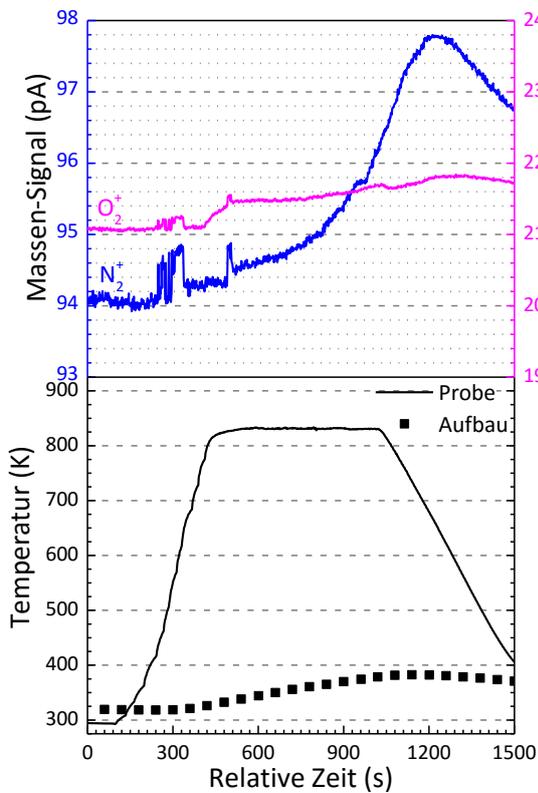


Abbildung 4.43: Vergleich der Sauerstoff- und Stickstoffsignale der jeweils zweiten Heizzyklen aus Abbildung 4.41 und 4.42 auf 830 K für eine Haltezeit von zehn und fünf Minuten.

Betrachtet man den fünfminütigen Heizzyklus, so ist zu erkennen, dass das Sauerstoffsignal hier sehr deutlich der Heizertemperatur und das Stickstoffsignal der Aufbautemperatur folgt. Da der Aufbau deutlich kälter bleibt, ist auch der Anstieg des Stickstoffsignals nicht so ausgeprägt wie im zehnminütigen Heizzyklus.

Bildet man, wie in Abbildung 4.34, das Verhältnis von O_2 - zu N_2 -Signal für die beiden Experimente, so lässt sich erkennen, dass das Verhalten bei einer Haltezeit von 10 Minuten dem in Abbildung 4.34 ähnelt. So steigt das Verhältnis erst an und fällt dann unter das normale Verhältnis von O_2/N_2 von ca. 22,4% ab. Bei einer Haltezeit von fünf Minuten zeigt sich dieses Verhalten nicht, hier steigt das Verhältnis für die Dauer des Heizzyklus an und fällt dann auf das normale Niveau ab, sobald der Heizer abgeschaltet ist und die Probe abkühlt.

Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass vom Aufbau hauptsächlich Stickstoff desorbiert, dessen Signal steigt beim Aufheizen des Aufbaus stärker an, als das von Sauerstoff. Zu beachten ist hierbei, dass an der Position von N_2 (Masse 28) auch CO detektiert wird. Dieses ergibt sich als Fragment von CO_2 (Masse 44), das in jeder Vakuumkammer als Restgasverunreinigung vorliegt. Der Anteil des CO -Fragments am Massenspektrum von CO_2 beträgt ca. 10% [45]. Das CO_2 -Signal ist allerdings deutlich kleiner als das Masse 28 Signal, es liegt im Bereich von 0,1 bis 0,4 pA, so dass das Fragment CO das Masse 28 Signal kaum beeinflussen sollte.

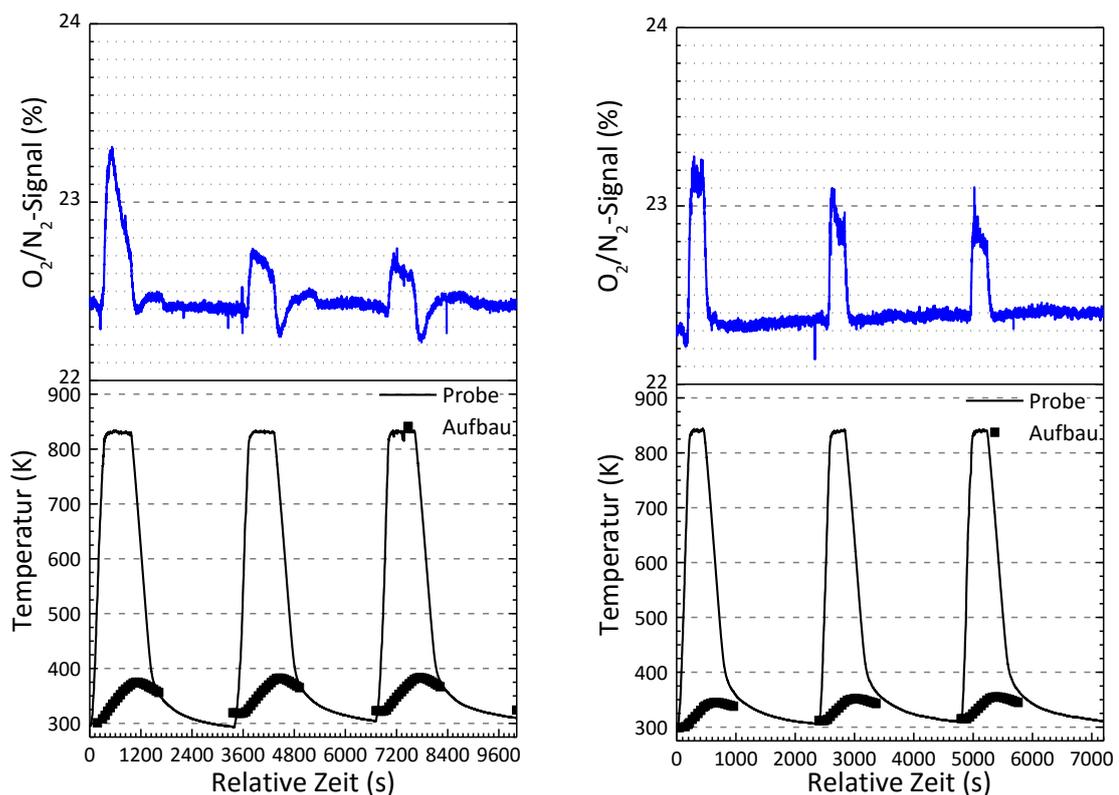


Abbildung 4.44: Verhältnis des O_2 - zu N_2 -Signals. Im linken Bild, bei den zehn minütigen Heizzyklen zeigt sich ein Verhalten, dass dem in Abbildung 4.34 ähnlich ist. So steigt das Verhältnis erst an und fällt dann stark ab, sobald der Aufbau eine Temperatur von ca. 400 K erreicht. Im rechten Bild bei den fünfminütigen Heizzyklen steigt das Signal nur an, während der Heizer eingeschaltet ist und fällt nach dessen Abschalten wieder auf dasselbe Niveau ab, das es vor dem Einschalten des Heizers hatte.

Es wurde überprüft, ob sich durch das Anlegen einer Spannung an die Lochelektrode (siehe Abbildung 3.6) das Restgassignal beeinflussen lässt, also mehr O_2 durch einen „Pumpeffekt“ an die Oberfläche des Kristalls gezogen wird und in neutraler Form (O_2) die Probe verlässt. Normalerweise wird der „Pumpeffekt“ durch Anlegen einer Spannung direkt an gegenüberliegende Oberflächen des Ionenleiters hervorgerufen [29]. Dazu wurde die Probe mehrmals auf 830 K erhitzt und beim zweiten und dritten Heizzyklus unterschiedliche Spannungen angelegt. Das Verhalten des Sauerstoffsignals ist im Verlauf vergleichbar mit dem in Abbildung 4.42. Beim ersten Aufheizen wurde keine Spannung angelegt, hier sollten nur Adsorbate von der Oberfläche der Probe und der Umgebung gelöst werden. In Abbildung 4.45 sind der zweite und dritte Heizzyklus zusammen mit den angelegten Spannungen im Detail dargestellt. Die 830 K wurden jeweils für nicht mehr als fünf Minuten gehalten, um das Aufheizen des Aufbaus zu vermeiden. Die Spannungen wurden dann für jeweils ca. 30 Sekunden angelegt. Eine Reaktion des Sauerstoffsignals auf die Spannungen ist nicht zu erkennen. Ein „Pumpeffekt“ für O_2 durch das Anlegen einer Spannung an die Extraktionselektrode lässt sich nicht nachweisen.

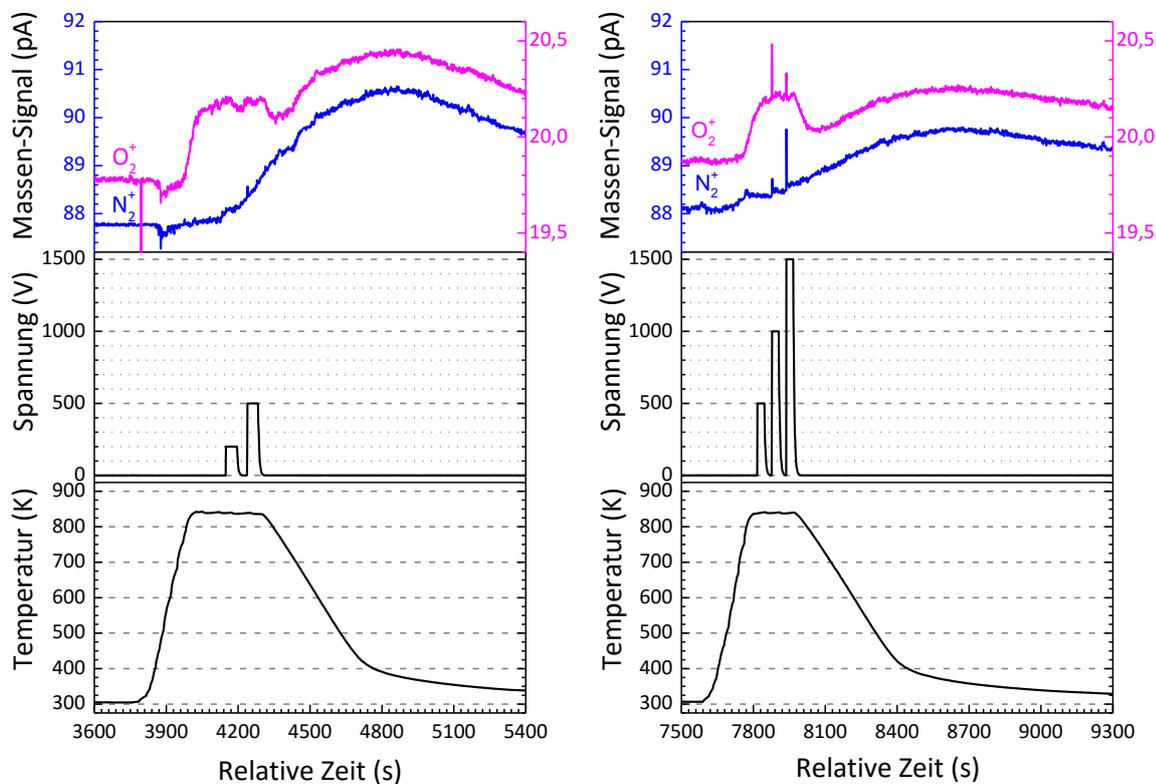


Abbildung 4.45: Restgasanalyse beim Anlegen einer positiven Zugspannung an die Lochelektrode, die Beschaltung ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Im Graphen links ist der zweite Heizzyklus und rechts der dritte Heizzyklus dargestellt. Das Restgassignal des Sauerstoffs zeigt keine signifikante Reaktion auf das Anlegen von Spannungen an die Elektrode.

Abbildung 4.46 zeigt Lichtmikroskopaufnahmen einer reduzierten Probe. Es sind deutliche Unterschiede zwischen den hellen und dunklen Probenbereichen zu erkennen. So zeigen sich im dunklen, reduzierten Bereich laterale Risse in der Schicht. Da die Risse nicht überall auf der Probe zu erkennen sind, werden sie vermutlich nicht ausschließlich durch die Änderung der Temperatur beim Aufheizen hervorgerufen. Einen weiteren Hinweis darauf gibt Abbildung 4.47, hier sind drei Proben dargestellt, bei denen die Einfärbung eindeutig von einer Seite des Heizers aus erfolgt. Dies ist die Seite des Heizers, die sich auf negativem Potential befand.

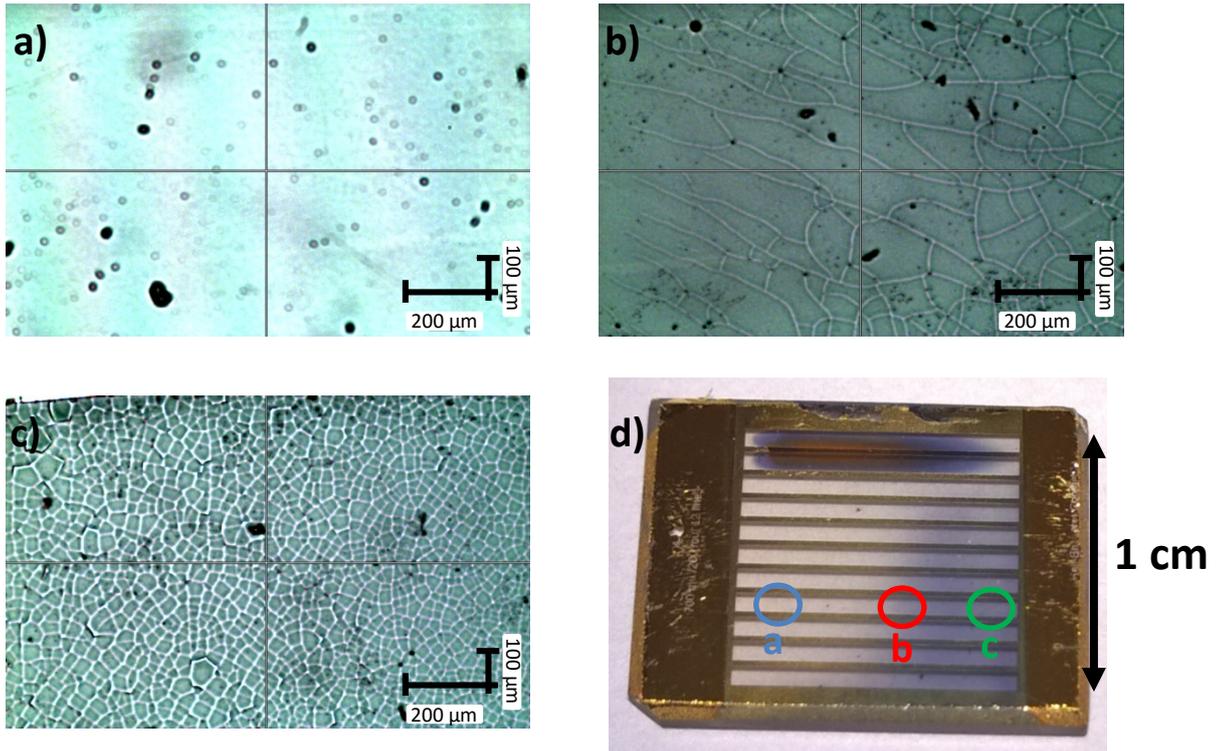


Abbildung 4.46: Lichtmikroskopaufnahmen von drei unterschiedlich verfärbten Stellen einer reduzierten Probe. Die Helligkeit der Bilder ist nicht mit der Helligkeit der Probe korreliert. Es ist aber eine deutliche Strukturänderung zwischen den hellen und dunklen Probenbereichen zu erkennen. So zeigen sich in den dunklen Probenbereichen laterale Risse in der Schicht. Die ungefähren Aufnahmepunkte sind in der Fotografie der Probe markiert.

Ein ähnliches Phänomen wurde auch in einem elektrochemischen Experiment bei YSZ beobachtet [46]. Durch den direkten Kontakt von GDC und Heizer kommt es zu einem geringen Stromfluss durch das GDC. Dabei bewegen sich Elektronen von der Kathode zur Anode, gleichzeitig bewegen sich Sauerstoffleerstellen zur Kathode und reduzieren dort das GDC. Dadurch kommt es zu einer bevorzugten Einfärbung der Schicht von der Minus-Seite des Heizers. Eine ausführliche Diskussion findet sich in [46]. Der Ausbau von Sauerstoff aus der Schicht kann überall an der Oberfläche erfolgen und hinterlässt dabei Elektronen, die das Cer reduzieren und für die Einfärbung des Materials verantwortlich sind [47]:

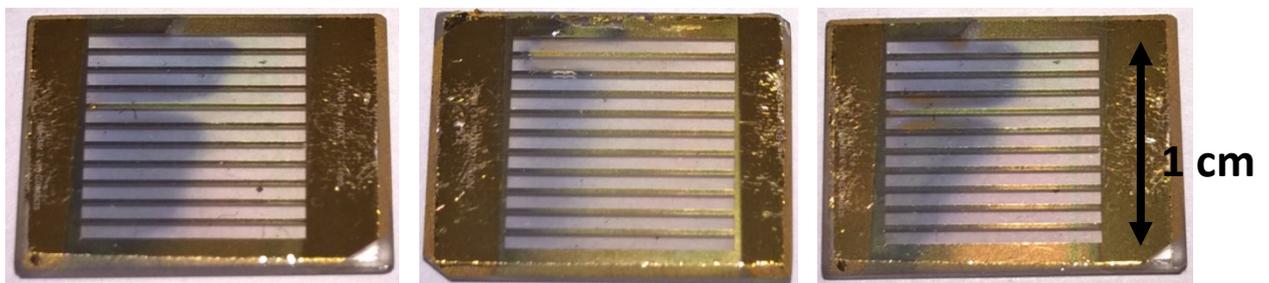
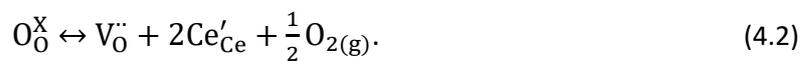


Abbildung 4.47: Fotografien von Proben die bei 820 K Heizertemperatur im Vakuum reduziert wurden. Die Minus-Seite des Heizers ist jeweils links im Bild. Die Einfärbung der Proben erfolgt von der Kathode, der elektronenreichen Seite, des Heizers.

4.6 Raman-Untersuchungen an reduzierten Schichten

Zur genaueren Untersuchung des Sauerstoffausbaus durch thermische Reduktion der Schichten wurden an Proben Ramanmessungen durchgeführt. Abbildung 4.48 zeigt die Ramanspektren, die an der Probe, die für eine Stunde bei 830 K war, aufgenommen wurden. Dabei wurden im dunklen und im hellen Bereich der Probe Spektren aufgenommen (vgl. Abbildung 4.46).

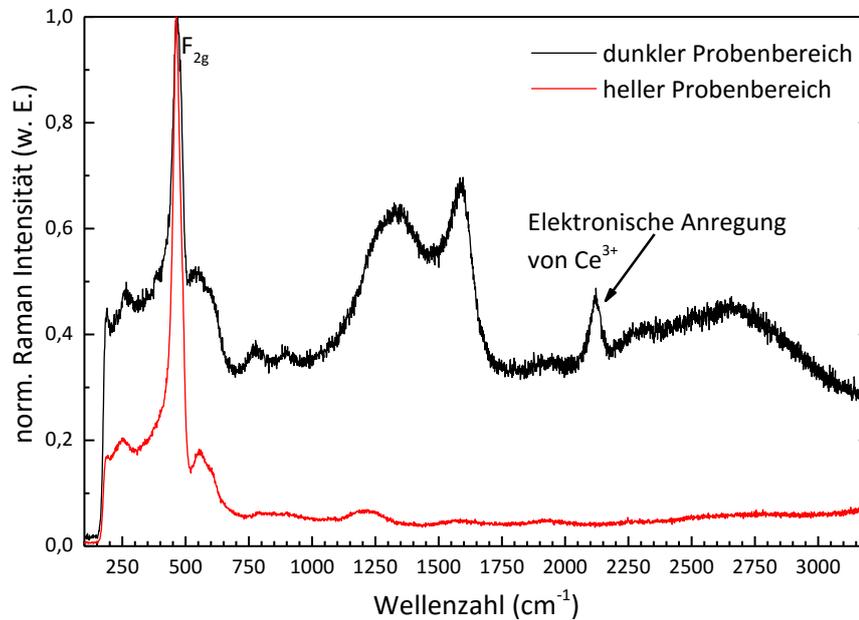


Abbildung 4.48: Ramanmessung an der Probe, die für eine Stunde bei 830 K war. Der dunkle, reduzierte Probenbereich zeigt bei 2114 cm^{-1} ein Signal, das einer elektronischen Anregung in Ce^{3+} zugeordnet werden kann. Im hellen, nicht reduzierten Probenbereich ist diese Anregung nicht möglich, da hier das Cer als Ce^{4+} vorliegt.

Die Spektren wurden auf die F_{2g} Mode des CeO_2 normiert, diese liegt bei $465 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ und verschiebt je nach Gd-Gehalt [48]. Im dunklen, reduzierten Bereich der Probe sieht man ein zusätzliches Raman-Signal bei ca. 2114 cm^{-1} , dieses kann einer elektronischen Anregung des Ce^{3+} zugeordnet werden. Die Anregung findet zwischen den Niveaus ${}^2F_{7/2}$ und ${}^2F_{5/2}$ statt [47,49], die einem Spin-flip entsprechen. Diese Anregung kann nur im Ce^{3+} stattfinden, da es, im Vergleich zum Ce^{4+} im CeO_2 ein Elektron mehr hat. Im hellen Bereich der Probe, ist dieses Signal nicht vorhanden, was darauf hindeutet, dass hier noch keine Reduktion des CeO_2 stattgefunden hat. Die Einfärbung der Proben ergibt sich durch einen Übergang des Elektrons zwischen den Orbitalen 4f und 5d des Cers. Dieser ist im Gegensatz zu der elektronischen Ramananregung zwischen ${}^2F_{7/2}$ und ${}^2F_{5/2}$ nicht paritäts-verboten [47].

An einer weiteren Probe wurde das Verhalten der elektronischen Anregung bei der erneuten Oxidation der Probe untersucht. Dazu wurde die Probe für 12 Stunden bei Raumtemperatur an Luft im Ramanspektrometer belassen, so dass eine Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} stattfinden konnte. Die Temperaturverteilung des Heizers während der Reduktion der untersuchten Probe ist in Abbildung 4.20 zu sehen, eine passend zum Wärmebild ausgerichtete Photographie der Probe ist in Abbildung 4.49 zu sehen. Man erkennt an beiden Bildern sehr gut, dass nur eine Hälfte des Heizers funktionstüchtig ist. Nur auf dieser Seite ist die Temperatur hoch genug für eine Reduktion des Ceroxids. So ist, wie in Abbildung 4.49 zu sehen, nur eine Hälfte der Probe dunkel verfärbt, was für einen Ausbau von Sauerstoff aus der Schicht spricht.

Für die Ramanmessung wurde auf eine dieser dunklen Stellen mit dem Laser im Raman-Spektrometer fokussiert. Es wurde dann 12 Stunden lang alle 30 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Abbildung 4.50 zeigt die Ramanspektren in Intervallen von zwei Stunden. Während des Versuchs verringert sich der Anteil an Ce^{3+} und die Intensität des Signals bei 2114 cm^{-1} wird schwächer, es wird Sauerstoff in das Gitter eingebaut:

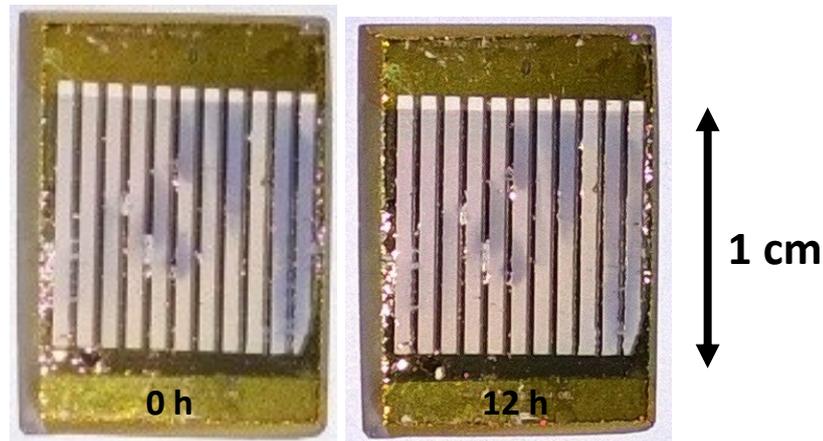
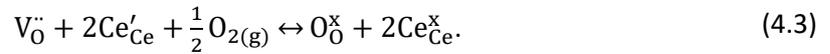


Abbildung 4.49: Bild der Probe für die Raman-Messung. Das Bild wurde so ausgerichtet, dass es zu dem Wärmebild in Abbildung 4.20 passt. Man erkennt, dass der rechte, heißere Teil der Probe, stärker verfärbt ist als der linke Teil, in dem der Heizer nicht funktioniert hat. Nach 12 Stunden an Luft zeigt sich nur eine leichte Entfärbung der Probe.

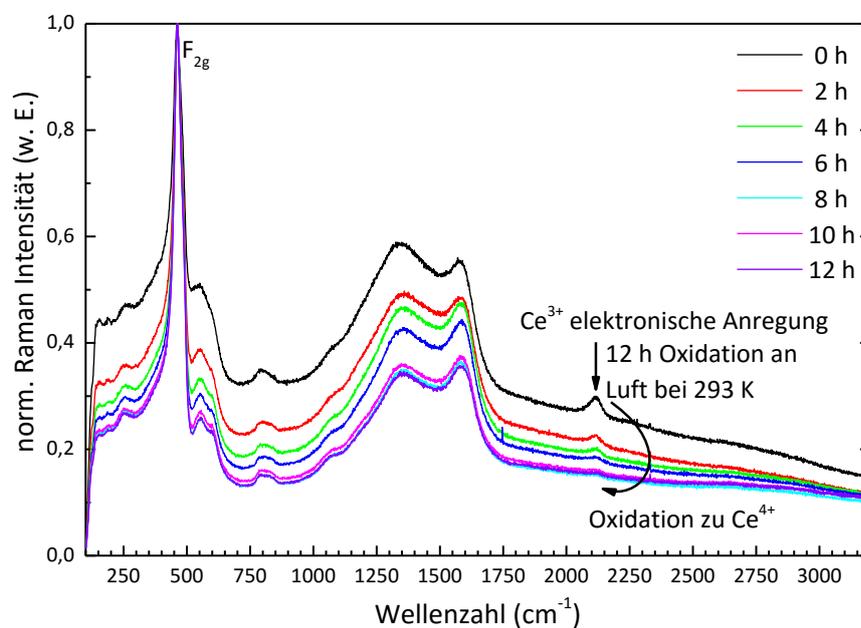


Abbildung 4.50: Auf die F_{2g} -Mode von CeO_2 normierte Ramanspektren der reduzierten GDC Schicht. Es ist zu erkennen, dass das Signal bei 2114 cm^{-1} im Laufe der Zeit abnimmt und nach 12 h ausgelöscht wurde. Dieses Signal ist einer elektronischen Anregung im Ce^{3+} zuzuordnen [47–49].

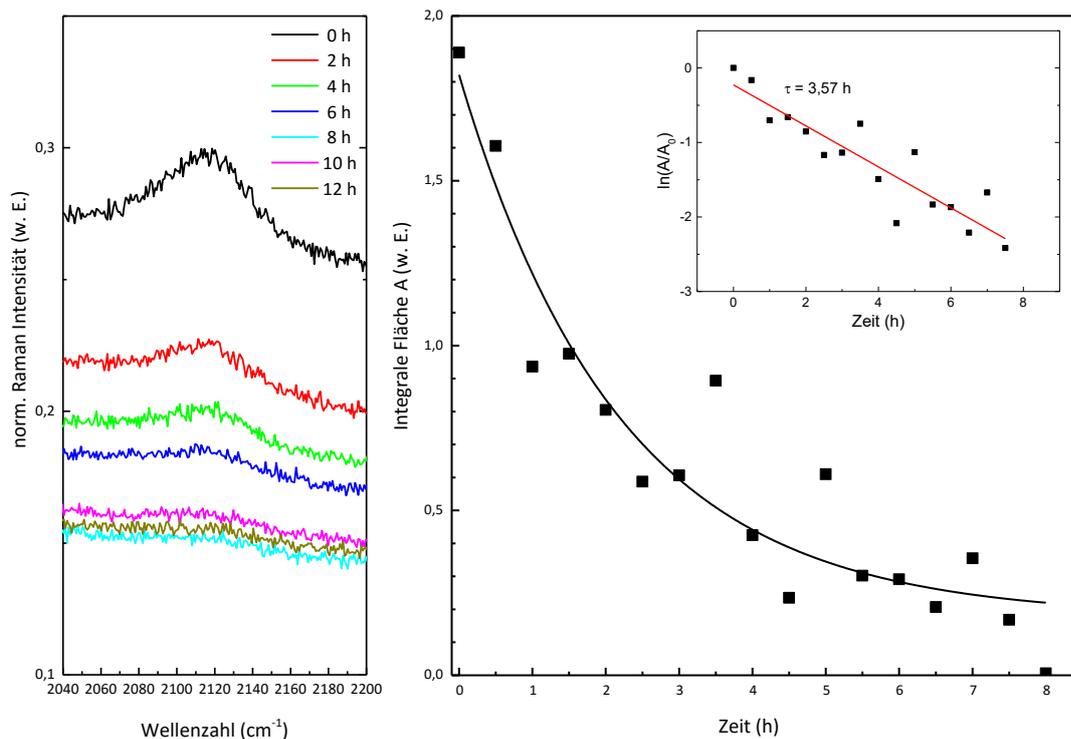


Abbildung 4.51: Detailsansicht des Raman-Signals bei 2114 cm^{-1} (links) und dessen zeitliches Verhalten (rechts). Die Verringerung des Signals bei 2114 cm^{-1} zeigt dabei ein exponentielles Verhalten wie durch die eingezeichnete Linie deutlich wird. Der Inset zeigt eine lineare Anpassung (rote Linie) aus der sich die Abklingzeit τ zu $3,57\text{ h}$ und die Halbwertszeit $T_{1/2}$ zu $2,5\text{ h}$ ergeben.

In Abbildung 4.51 ist das zeitliche Verhalten der elektronischen Anregung im Detail dargestellt. Man erkennt einen exponentiellen Abfall des Signals mit der Zeit. Bereits nach acht Stunden lässt sich das Signal nicht mehr erkennen. Mit der Formel:

$$A = A_0 e^{-\frac{T}{\tau}} \quad (4.4)$$

und der Anpassung von $\ln(A/A_0)$ gegen die Zeit T ergibt sich eine Abklingzeit τ von $3,57\text{ h}$. Dabei ist A die integrale Fläche und A_0 die integrale Fläche zum Startzeitpunkt. Für die Halbwertszeit ergibt sich aus $T_{1/2} = \tau \cdot \ln(2)$ ein Wert von ca. $2,5\text{ Stunden}$.

Wie in Abbildung 4.49 zu sehen ist, ist die Oxidation der Probe aber noch nicht vollständig, lediglich die Oberfläche der Probe, auf die das Ramanspektrometer fokussiert war, ist wieder oxidiert. In der Abbildung sind die blauen Verfärbungen noch deutlich zu sehen, sie sind allerdings nach zwölf Stunden etwas weniger ausgeprägt als zu Beginn der Messung. Für genauere Aussagen zur Reaktionsgeschwindigkeit müssten SIMS-Messungen mit ^{18}O als Oxidationsmittel durchgeführt werden, um die Ausdehnung der Oxidationsfront beobachten zu können. Diese Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

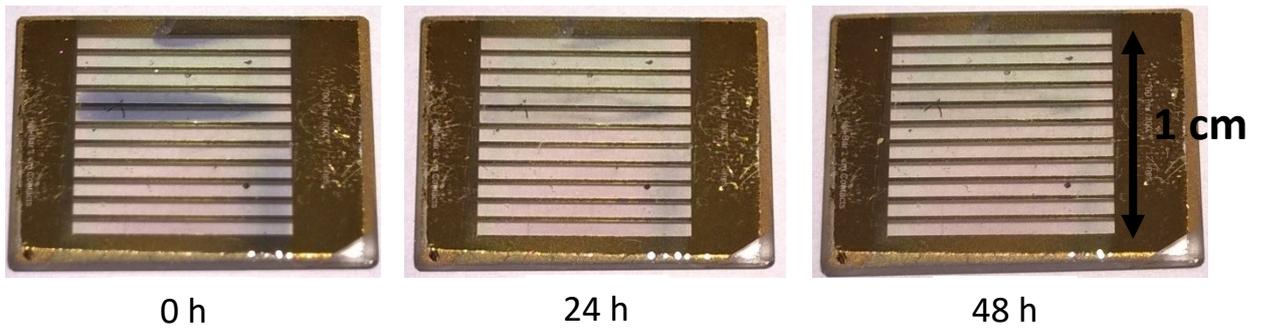


Abbildung 4.52: Oxidation einer Probe bei Raumtemperatur an Luft. Das Bild links zeigt die Probe direkt nach der Reduktion bei 740 K, das Bild in der Mitte zeigt die Probe ca. 24 h, das Bild rechts die Probe ca. 48 h nach dem Experiment. Die deutlich sichtbare Einfärbung der Probe ist bereits nach 24 h fast vollständig verschwunden. Nach 48 h ist sie nicht mehr zu erkennen.



Abbildung 4.53: Beispiel einer Probe, die im Ofen bei 770 K für zwei Stunden an Luft oxidiert wurde. Das Bild links zeigt die Probe vor der Reduktion, das Bild in der Mitte nach der Reduktion bei ca. 750 K und rechts nach der Behandlung im Ofen.

Die Reoxidation des CeO_2 bei Raumtemperatur an Luft konnte bei allen Experimenten beobachtet werden. Je nach Stärke der Einfärbung benötigte sie mehrere Tage. In Abbildung 4.52 ist die Oxidation einer Probe über einen Zeitraum von zwei Tagen beispielhaft dargestellt. Bereits nach 24 Stunden ist die Einfärbung kaum noch zu erkennen. So lange der Heizer durch das Experiment nicht beschädigt oder zerstört wurde, konnte die Probe auf diese Weise regeneriert und wiederverwendet werden. Alternativ können die Proben auch im Ofen bei ca. 770 K erneut oxidiert werden, ein Beispiel dafür ist in Abbildung 4.53 gezeigt. Hier sind bereits zwei Stunden ausreichend, um die Probe wieder vollständig zu oxidieren.

4.7 Extraktionsexperimente

Für die Extraktionsexperimente wurde die Vakuumkammer auf einen Druck von $1,9$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ Pa evakuiert. In den Versuchen wurde als Gegenelektrode für die Extraktion eine geschlossene Kupferplatte verwendet, um möglichst alle extrahierten Ionen zu erfassen. Dieser Aufbau ist in Abbildung 4.54 dargestellt. Der Aufbau wurde so beschaltet, dass der Stromfluss zur Platte gemessen werden konnte. Die Beschaltung ist in Abbildung 4.55 gezeigt.

Die Extraktionsspannung war in diesem Aufbau auf maximal 250 V begrenzt. Dies ergab sich aus der Notwendigkeit, das Heizungsnetzgerät vom Schutzleiter zu trennen, um störende Erdschleifen zu vermeiden. Dadurch wird der im Heizungsnetzgeräte verwendete Transformator mit der Extraktionsspannung belastet, die verbauten Transformatoren haben meist eine Durchschlagsfestigkeit von ca. 500 V. Um eine Zerstörung des Transformators zu vermeiden, wurde mit einer niedrigeren Extraktionsspannung gearbeitet. Für 250 V ergibt sich auf den drei Millimeter Abstand zwischen Probe und Kupferplatte immer noch eine Feldstärke von 833 V/cm, was deutlich über den in der Literatur nötigen Werten liegt (vgl. Kapitel 2.4).

Die Messung des Extraktionsstroms wurde über eine in Zusammenarbeit mit der Elektroingenieurin des I. Physikalischen Instituts entwickelte Verstärkerschaltung und einem Oszilloskop realisiert. Eine vereinfachte Darstellung der Verstärkerschaltung ist in Abbildung 4.56 gezeigt, ein detaillierter Schaltplan findet sich im Anhang auf Seite 89. Die Strommessung wird hier indirekt über den Spannungsabfall über einen bekannten Widerstand realisiert. Der Spannungsabfall wird in zwei Stufen verstärkt, dazu dienen der Instrumentenverstärker (INA) und der Operationsverstärker (OPA). Es ergibt sich eine Verstärkung von $280 \cdot 10^6$, ein Spannungsabfall von 280 mV entspricht einem Strom von 1 nA. Der zu messende Strom fließt dabei zwischen den Anschlüssen 1 und 2, das Oszilloskop misst die Spannung zwischen 3 und der Erde. Der Extraktionsstrom erzeugt im Signal des Oszilloskops einen Gleichspannungs-Offset, der dann in einen Strom umgerechnet werden kann. Das verwendete Oszilloskop (*Tektronix MSO 2014*) konnte die Daten als ASCII-Datei auf ein USB-Medium speichern, was eine spätere, genaue Auswertung ermöglichte. Da auch die Verbindungen der einzelnen Geräte zum Steuer-PC störende Erdschleifen hervorgerufen haben, wurden alle Geräte manuell bedient und die eingestellten Werte von Hand erfasst.

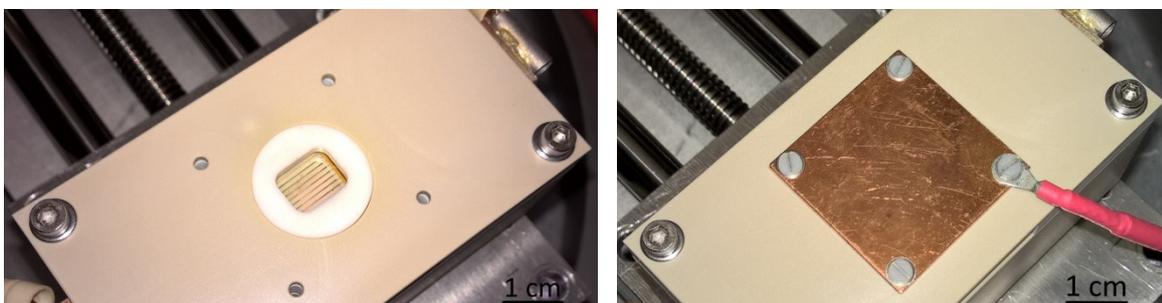


Abbildung 4.54: Für die Extraktionsversuche verwendeter Aufbau. Im linken Bild sieht man die Probe im Aufbau und in weiß die Macorisolierung, die die Heizerelektroden vom Extraktionssystem isoliert. Im rechten Bild ist die Kupferplatte zu sehen, zwischen der und der Probe die Extraktionsspannung angelegt wurde. Durch das geschlossene Design werden alle extrahierten Ladungsträger (Sauerstoffionen und möglicherweise Elektronen) auf die Platte gezogen und können als Strom gemessen werden.

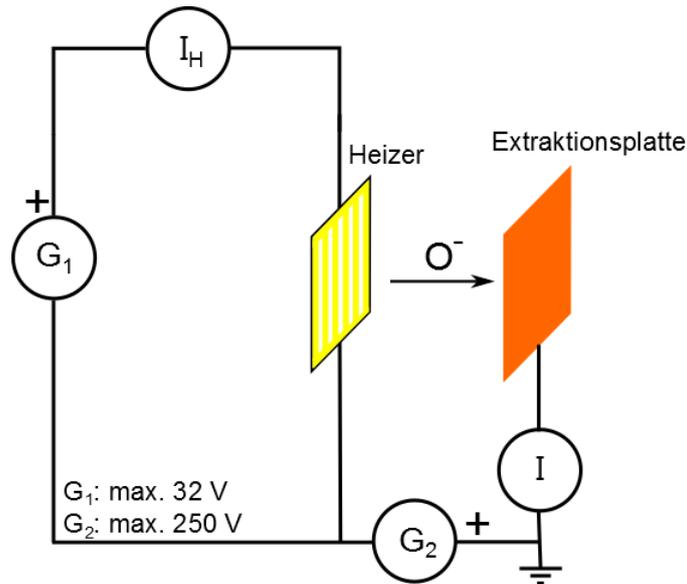


Abbildung 4.55: Schaltbild für die Extraktionsversuche mit der geschlossenen Kupferplatte. Durch die verwendete Messschaltung und die Geräte ergibt sich eine Limitierung auf 250 V Extraktionsspannung. Für die Extraktionsstrommessung wurde eine Verstärkerschaltung entwickelt um auftretende Ströme indirekt mit einem Oszilloskop beobachten zu können.

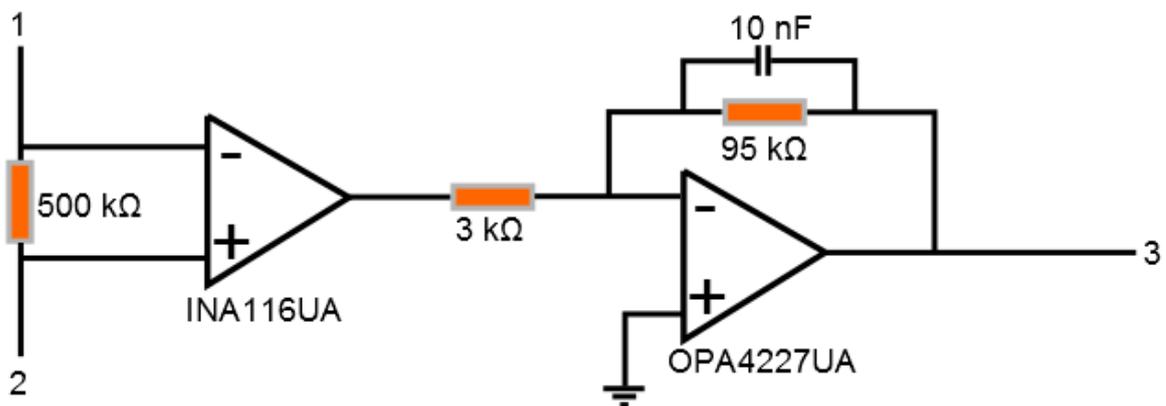


Abbildung 4.56: Vereinfachte Darstellung der verwendeten Verstärkerschaltung. Zwischen den Anschlüssen 1 und 2 fließt der Extraktionsstrom und sorgt für einen Spannungsabfall am 500 kΩ Widerstand. Diese wird vom Instrumentenverstärker (INA) und dem Operationsverstärker (OPA) verstärkt und mit einem Oszilloskop zwischen dem Anschluss 3 und der Erde gemessen. Dabei entsprechen 280 mV einem Strom von 1 nA. Eine detaillierte Darstellung der Schaltung findet sich im Anhang.

Ein Beispiel für das Oszilloskopsignal während einer Messung ist in Abbildung 4.57 dargestellt. Der Signalverlauf wurde bei eingeschalteter Hochspannungsquelle aufgenommen und zeigt eine 50 Hz Charakteristik. Diese ist bei eingeschalteter Hochspannungsquelle nicht mehr Sinusförmig, da in der Verstärkerschaltung Störungen durch die Hochspannungsquelle herausgefiltert werden. In der Abbildung ist das Signal bei ausgeschaltetem Heizer und bei 952 K dargestellt. Man erkennt eine sehr deutliche Verschiebung von 600 mV die einem Strom von 2,14 nA entspricht. Schaltet man bei dieser Temperatur die Hochspannung ab, verschwindet auch die Verschiebung des Signals. Das Maximum der Amplitude liegt dabei immer bei ca. 500 mV, die Position des Signals ergibt sich dabei durch die Verstärkerschaltung und die Charakteristika der verwendeten Operationsverstärker.

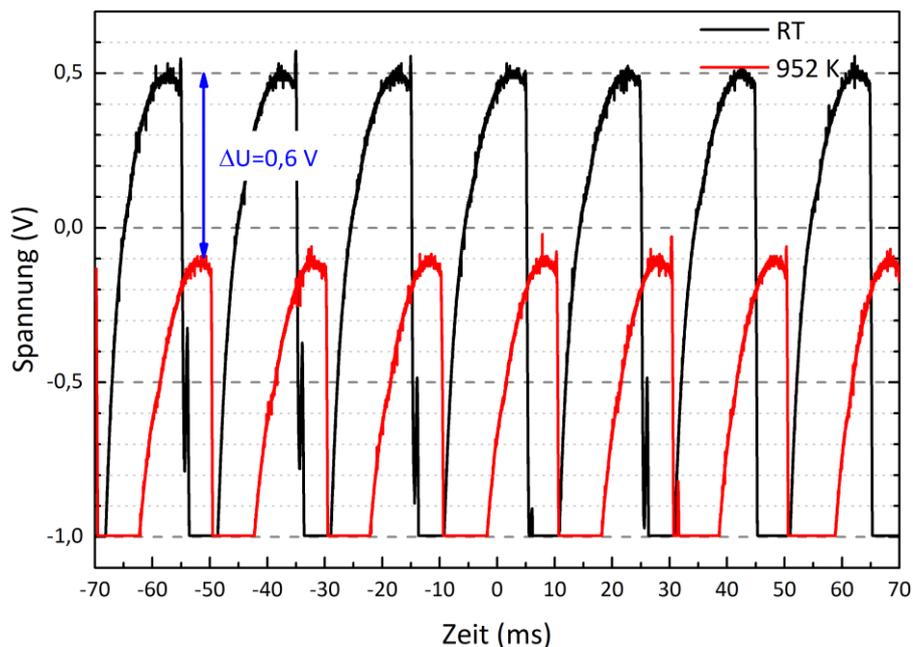


Abbildung 4.57: Darstellung der an der Verstärkerschaltung gemessenen Signale. Es zeigt sich ein 50 Hz Brummen, das durch den Aufbau und die verwendeten Geräte erzeugt wird und nicht vollkommen abgetrennt werden konnte. Die schwarze Kurve wurde bei eingeschalteter Extraktionsspannung (250 V) und abgeschaltetem Heizer aufgenommen. Die rote Kurve wurde bei 952 K Heizertemperatur und 250 V Extraktionsspannung aufgenommen. Es zeigt sich eine Gleichspannungsverschiebung von 600 mV, diese entspricht einem Extraktionsstrom von 2,14 nA.

Für die Messung der Extraktionsströme wurde die Hochspannung zwischen Kupferplatte und Probe angelegt und anschließend die Probe aufgeheizt. Abhängig von der Probe konnte bei Erreichen einer Temperatur von 860 bis 900 K das Einsetzen eines Stromflusses beobachtet werden.

In Abbildung 4.58 ist der zeitliche Verlauf des in einem solchen Experiment gemessenen Extraktionsstroms dargestellt, hier waren 200 V Extraktionsspannung angelegt. Bei Erreichen von ca. 873 K setzte der Stromfluss sprunghaft ein und fiel dann innerhalb weniger Sekunden auf ein gleichbleibendes Niveau von ca. 2 nA ab. Dieses Verhalten wird auch in der Literatur beobachtet (vgl. Kapitel 2.4) und ist vermutlich dem Ablösen von oberflächlich gebundenen Sauerstoff geschuldet. Dieser lässt sich leichter als Sauerstoff aus dem Volumen extrahieren, da er nur adsorbiert ist. Ist dieser Sauerstoff von der Oberfläche entfernt, muss weiterer Sauerstoff aus dem Inneren des Ionenleiters nachgeliefert werden. Dieser Mechanismus wurde auch von Fujiwara [29] beobachtet und beschrieben. Er passt auch gut zu den in Kapitel 4.5 gemachten Beobachtungen, wo sich beim ersten Aufheizen ein sehr hoher Anteil an Sauerstoff messen lässt, der bei nachfolgenden Aufheizvorgängen auf einem deutlich niedrigeren Niveau stagniert. Dieser Vorgang konnte nur beim

sehr schnellen Aufheizen der Probe (weniger als zwei Minuten) festgestellt werden. Eine Desorption des an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs setzt bereits bei 750 K ein.

Der Extraktionsstrom zeigt auch eine starke Abhängigkeit von der angelegten Extraktionsspannung, diese ist in Abbildung 4.58 dargestellt. Hier zeigt sich, dass unter 100 V Extraktionsspannung kein Stromfluss messbar ist. Mit steigender Spannung erhöht sich auch der Extraktionsstrom. Die 100 V Extraktionsspannung entsprechen einem E-Feld von ca. 333 V/cm an der Oberfläche der Probe.

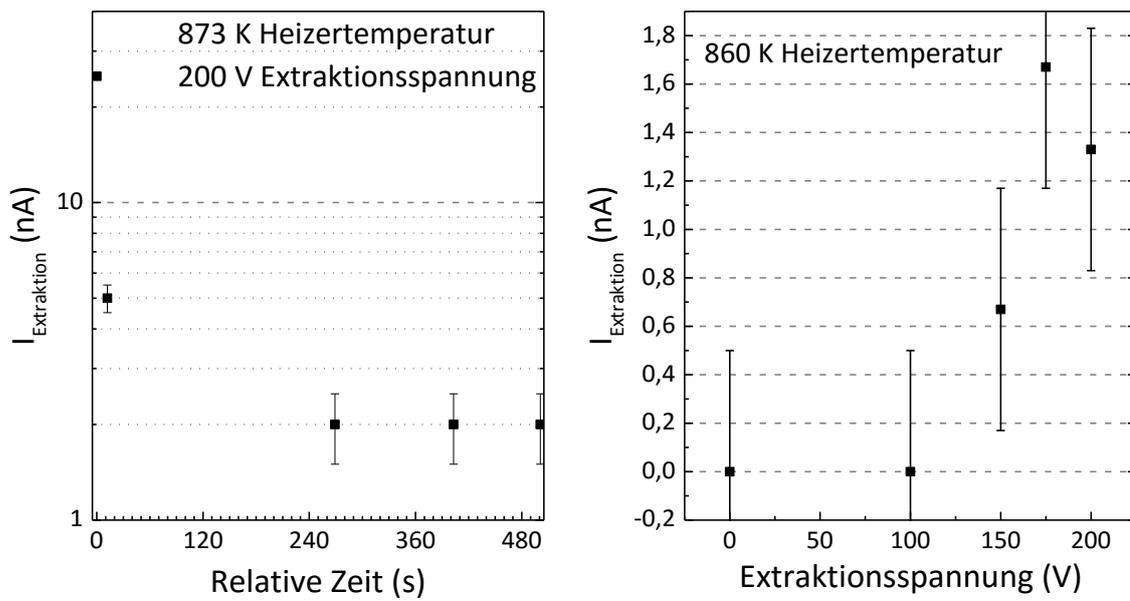


Abbildung 4.58: Darstellung des gemessenen Extraktionsstroms über den zeitlichen Verlauf des Experiments (links) und Abhängigkeit von der angelegten Extraktionsspannung (rechts). Bei Erreichen von ca. 860 K setzt ein Stromfluss ein, der innerhalb von einigen Sekunden von ca. 14 nA auf 2 nA abfällt und dann auf diesem Niveau verbleibt. Er zeigt eine direkte Abhängigkeit von der Temperatur und der angelegten Spannung. Unterhalb von 860 K war kein Stromfluss messbar.

In Abbildung 4.59 ist die Temperaturabhängigkeit des Extraktionsstroms bei 250 V Spannung dargestellt. Ein Einsetzen des Stroms konnte hier erst bei ca. 900 K beobachtet werden. Der Strom steigt, bei konstanter Spannung, mit steigender Temperatur weiter an und sinkt mit fallender Temperatur wieder ab. Für beide Vorgänge ist das Verhalten des Stroms aber nicht gleich. Während des Abkühlens wird ein im Vergleich zum Aufheizen höherer Strom gemessen. Eventuell liegt hier ein unterschiedliches Zeit-Temperaturverhalten von Heizer und Schicht vor, so dass die Temperatur der beiden trotz direktem Kontakt nicht vollständig identisch ist und die Schicht dem Heizer in ihrer Temperatur hinterher läuft. Auch spielen Einflüsse durch das Aufheizen des ganzen Aufbaus eine Rolle, wie bereits in Kapitel 4.5 gezeigt und diskutiert wurde. Das gesamte Experiment dauerte ca. 12 Minuten, allerdings lag die benötigte Temperatur mit 900 K deutlich über den zum thermischen Austreiben von Sauerstoff verwendeten Temperaturen von 830 K. Qualitativ ist der Einfluss der Temperatur auf den Extraktionsstrom aber deutlich erkennbar.

Für beide Verläufe lassen sich Aktivierungsenergien abschätzen. Da die Richardson-Dushman-Gleichung (2.1) nur für den feldfreien Fall gilt, es aber nicht möglich ist, die Messwerte auf den

feldfreien Fall zu interpolieren, muss die Gleichung (2.1) um einen Schottky-Korrekturterm erweitert werden [32,50]:

$$J = I_0/S = AT^2 \exp\left(-\frac{(E_A - \Delta W)}{k_B T}\right), \quad (4.5)$$

mit dem Schottky-Korrekturterm ΔW :

$$\Delta W = \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}}. \quad (4.6)$$

Dabei ist e die Elementarladung, E das anliegende elektrische Feld und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante. Für 250 V Extraktionsspannung ergibt sich eine Korrektur um $\Delta W = 11$ meV, die zu den aus der Steigung in einer Auftragung von J/T^2 gegen $1/T$ bestimmten Werten hinzuaddiert werden muss.

Es ergibt sich für den Aufheizvorgang eine Aktivierungsenergie von 4,27 eV und für die beim Abkühlen aufgenommenen Ströme eine Aktivierungsenergie von 0,35 eV. Separiert man die dargestellten Werte nicht nach Aufheiz- und Abkühlvorgang und betrachtet den Strom bei ca. 865 K als Ausreißer, da er deutlich zu hoch liegt, erhält man für die restlichen Werte eine mittlere Aktivierungsenergie von 1,87 eV.

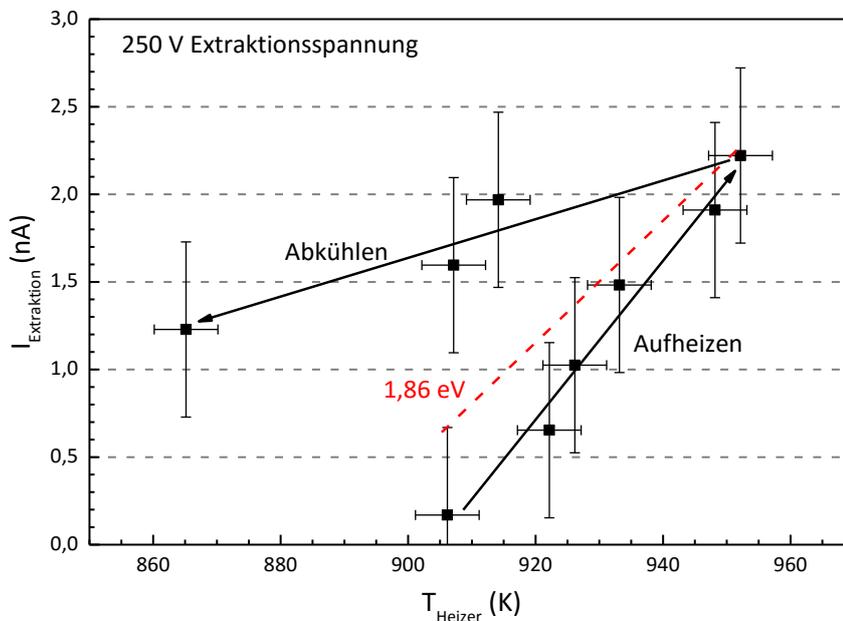


Abbildung 4.59: Extraktionsexperiment bei 250 V Spannung (links). Der Stromfluss setzt bei ca. 900 K Heizertemperatur ein und erhöht sich mit steigender Heizertemperatur, während des Abkühlens des Heizers fällt der Stromfluss langsam ab. Die gesamte zugehörige Messung dauerte ca. 12 Minuten. Die gestrichelte, rote Linie gibt die mittlere Aktivierungsenergie aus beiden Vorgängen an, dabei ist der Punkt bei 870 K nicht berücksichtigt worden.

Die Austrittsarbeit von CeO_2 liegt bei ca. 4,6 eV [51,52], die bestimmte Aktivierungsenergie des Aufheizvorgangs liegt sehr dicht bei dieser Energie. Allerdings ist die Aktivierungsenergie beim Abkühlen deutlich niedriger, so dass die 1,87 eV Austrittsarbeit, die als Mittel aus beiden Vorgängen bestimmt wurde, den realistischsten Wert darstellt. Dieser Wert liegt auch sehr dicht bei der für YSZ für die Ionenextraktion bestimmten Aktivierungsenergie von ca. 2 eV [29]. Eine Extraktion von Elektronen aus dem Material als Ursache oder Beitrag zum Extraktionsstrom lässt sich aber nicht vollkommen ausschließen.

Eine Unterscheidung von Sauerstoffionen und Elektronen ist in dem gewählten Aufbau nicht möglich gewesen. Auch ist ein quantitativer Vergleich der Messungen schwierig, da sich die Proben nicht identisch verhalten haben. Das erkennt man schon in den hier dargestellten Ergebnissen daran, dass die Extraktionsspannungen unterschiedlich waren und der Stromfluss nicht bei derselben Temperatur eingesetzt hat. Ein eindeutiges Indiz für die Extraktion von Ionen aus der deponierten Dünnschicht liegt aber durch das beobachtete Verhalten des gemessenen Stroms vor.

In Abbildung 4.60 ist die Probe vor und nach dem Experiment dargestellt. Es sind sehr deutliche Einfärbungen zu erkennen. Eine Reduktion der Probe findet aber auch allein schon auf Grund der hohen Temperatur während des Experiments statt, so dass die Einfärbung kein Indiz für eine Ionenextraktion darstellt. Es lässt sich darüber nur sagen, dass die Temperatur ausreichend hoch war, um die nötige Mobilität des Sauerstoffs im Ionenleiter, um an die Oberfläche zu gelangen, sicherzustellen.

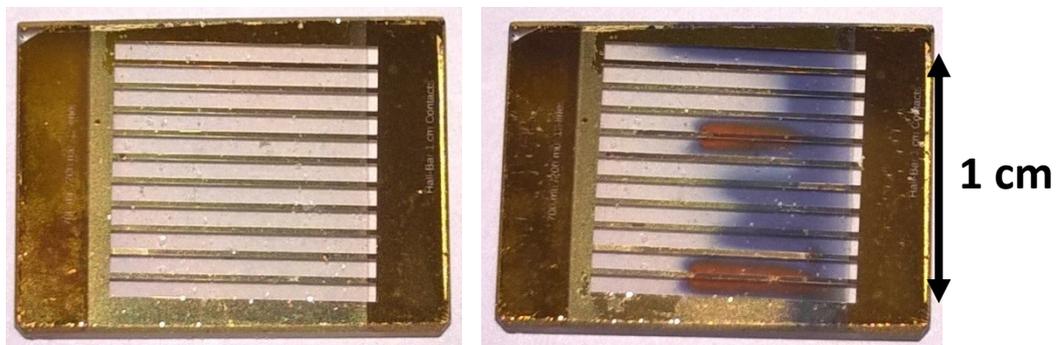


Abbildung 4.60: Beispiel einer Probe vor dem Extraktionsversuch (Links) und danach (rechts). Es sind sehr deutliche blau-schwarze Einfärbungen zu erkennen die auf die Reduktion des Ceroxids hinweisen. Auch erkennt man gelb-bräunliche Verfärbungen an zwei Heizstegen die auf den einsetzenden Defekt der Stege schließen lassen.

Der gewählte Aufbau stößt bei diesen Messungen an seine technischen Grenzen. Bei Heizertemperaturen von 950 K über längere Zeit erwärmt sich die Umgebung so stark, dass das PEEK, aus dem der Probenhalter besteht, zu schmelzen beginnt. Einen großen Störfaktor stellt das 50 Hz Brummen dar, das durch die verwendeten Geräte, aber auch das Vakuumsystem auf die elektrischen Leitungen einwirkt und konventionelle Messgeräte wie Picoamperemeter stört. Hier ist in Zukunft die Entwicklung einer geeigneten Messelektronik erforderlich, die auch in der Lage ist, kleinste Mengen ($< 2\text{nA}$) an Sauerstoffionen zu detektieren.

Mit dem zur Verfügung stehenden Massenspektrometer konnten, bei Verwendung der in Kapitel 3.4 vorgestellten Extraktionssysteme keine Sauerstoffionen detektiert werden. Allerdings benötigt das Spektrometer einen kontinuierlichen Ionenfluss um die Ionenoptik einzustellen. Dieser Vorgang wurde mit einem RIT (Radiofrequenz Ionentriebwerk) als Ionenemitter experimentell demonstriert und ist im Anhang dargestellt. Die abgeschätzte Empfindlichkeit für Ionen scheint für den hier verwendeten Aufbau und Probengröße allerdings nicht ausreichend zu sein.

Eine Anwendung als Triebwerk bei dem auch das Extraktionsgitter noch in die Mikrostruktur integriert wird erscheint durchaus möglich, allerdings ist mit sehr geringen Schüben im

Nanonewtonbereich zu rechnen. Dies legen auch schon die Abschätzungen in Kapitel 3.2 nahe. Für eine Spannung von 500 V errechnet sich ein Strom von ca. 400 nA/cm² und ein Schub von 5 nN/cm². Für die hier verwendeten 250 V sollte sich ein Strom von 200 nA/cm² ergeben. Der gemessene Strom liegt aber nur im Bereich von ca. 2 nA/cm², was deutlich geringer ist als aufgrund der Berechnungen erwartet. Die Berechnungen basieren auf Strömen, die bei einer Temperatur von 1073 K gemessen wurden [32], diese Temperaturen sind für den hier gewählten Aufbau zu hoch, so dass ein direkter quantitativer Vergleich schwierig ist.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit hat sich mit einem neuen Konzept für einen miniaturisierten Raumfahrtantrieb auf Basis eines Sauerstoffionenleiters befasst. Für die Durchführung der Experimente wurde ein miniaturisiertes Design, bestehend aus einem Heizer und einem Ionenleiter in Form eines mikrostrukturierten Dünnschichtsystems realisiert. Zwei gängige Ionenleiter, Yttrium stabilisiertes Zirkoniumdioxid (YSZ) und Gadolinium dotiertes Ceroxid (GDC) wurden mittels Kathodenzerstäubung hergestellt und ihre Ionenleitfähigkeit untersucht. Da das GDC die höhere Ionenleitfähigkeit besitzt, wurde dieses Material für die weiteren Experimente verwendet.

Die selbsthergestellten, mikrostrukturierten Heizer wurden mit dem Ionenleiter beschichtet. Hier wurde ein Design bestehend aus mehreren parallelen Stegen gewählt, da es eine höhere Ausfallsicherheit bietet und auch Produktionsfehler ausgleicht. Die Heizer wurden mittels Infrarot-Thermographie untersucht und zeigten eine homogene Wärmeverteilung und dass diese robust gegen kleine Defekte der Heizerstrukturen waren. Die Heizer wurden in Schichtdicken von 100 bis 350 nm realisiert, wobei sich die Heizer mit einer Dicke von 350 nm als die langlebigsten erwiesen. Es wurde eine Leistung von 14 bis 16 Watt benötigt, um auf Temperaturen von über 750 K zu kommen. Zur Bestimmung der Heizertemperatur wurde auf die Widerstandsänderung des Heizers beim Betrieb zurückgegriffen und diese zur Berechnung der Temperatur verwendet.

Für die Experimente wurde eine Vakuumkammer aufgebaut und ein Probenhalter entworfen, in den die hergestellten Schichtsysteme einfach ein- und ausgebaut, sowie elektrisch kontaktiert werden konnten. Ebenso wurde ein Programm geschrieben, um die für das Experiment nötigen Geräte steuern zu können. Es wurden verschiedene Extraktionssysteme vorgeschlagen und der Verlauf des elektrischen Feldes im Aufbau simuliert. Hier hat sich gezeigt, dass auf Grund des geringen Abstands von Probe zu Extraktionsgitter (3,5 mm) Spannungen von einigen 100 V ausreichen, um Felder zu erzeugen, die über dem Bereich der in der Literatur publizierten Werte von 66 bis 1500 V/cm liegen.

Mittels Massenspektrometrie wurde das Verhalten des Ionenleiters und des Aufbaus beim Aufheizen untersucht. Hier zeigt sich, dass beim Aufheizen der Probe die üblichen Umgebungsgase in den Vakuumrezipienten emittiert werden. Bei ca. 370 K lässt sich ein Anstieg von Wasser und Kohlendioxid in der Vakuumkammer detektieren. Bei Temperaturen von über 700 K werden auch Sauerstoff und Stickstoff in die Kammer abgegeben. Hier zeigt sich ein starker zeitlicher Einfluss auf die Signale, so erwärmt sich innerhalb von 10 Minuten auch die Umgebung der Probe so stark, dass sie Restgas in die Umgebung abgibt. So steigen alle Massen-Signale kontinuierlich an, sobald der Aufbau eine Temperatur von 360 K übersteigt. Hält man die Zeit, in der man den Heizer auf über 700 K bringt, im Bereich von fünf Minuten, so zeigt sich ein „stufenförmiges“ Verhalten des Sauerstoffsignals, das sich direkt mit der Heizertemperatur korrelieren lässt. Das Stickstoffsignal folgt dabei dem Temperaturverlauf des Aufbaus. Bildet man das Verhältnis aus Sauerstoff zu Stickstoffsignal so zeigt sich bei Überschreiten von 700 K ein deutlicher Anstieg in dem Verhältnis, so dass in dieser Situation im Verhältnis mehr Sauerstoff in die Umgebung emittiert wird.

Alle Proben, die für mehrere Minuten auf über 700 K aufgeheizt wurden, zeigen eine blaue bis schwarze Einfärbung, die sich von der Kathodenseite des Heizers in die Schicht ausbreitet. Dies ist im Falle des GDC ein eindeutiges Indiz für die Reduktion der Probe und damit dem Ausbau von

Sauerstoff. Belässt man die Proben für mehrere Tage bei Raumtemperatur an Luft, dann entfärben sich die Proben wieder bis zur vollständigen Transparenz. Dieser Prozess kann im Ofen bei Temperaturen von 423 K deutlich beschleunigt werden. Hier waren 2 Stunden ausreichend für eine vollständige Reoxidation. Auf diese Weise konnten die Proben regeneriert und wiederverwendet werden.

Für die Einfärbung des GDC sind die Elektronen verantwortlich, die beim Verlassen von Sauerstoff im Kristall zurückbleiben und das Cer teilweise von Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduzieren. Im Ce^{3+} kann dann ein elektronischer Übergang angeregt werden, der die Einfärbung verursacht. Weiterhin kann im reduzierten GDC durch das zusätzliche Elektron am Cer ein Raman-Signal beobachtet werden, es liegt bei ca. 2114 cm^{-1} . Dieses Signal wird über einen Zeitraum von 12 Stunden deutlich schwächer, wenn man die Probe an Luft im Ramanspektrometer belässt, da die Probe wieder oxidiert.

Bei den Extraktionsexperimenten zeigte sich, dass der gewählte Aufbau nicht optimal ist. Auf Grund von vielen Störeinflüssen aus der Umgebung und von den Geräten stellten die Messungen eine große Herausforderung dar. Um das Experiment so einfach wie möglich zu gestalten und die meisten Störeinflüsse auszuschalten, wurden die Messungen ohne Steuercomputer durchgeführt und der Stromfluss auf eine geschlossene Kupferplatte, an die gleichzeitig die Extraktionsspannung angelegt war, durchgeführt. Der Stromabfluss von der Kupferplatte wurde über eine selbstgebaute Verstärkerschaltung mit einem Oszilloskop gemessen. Hier zeigte sich bei einer Extraktionsspannung von 200 V und einer Temperatur von 860 K der Einsatz eines Stromflusses. Dieser lag im Bereich von 1-2 nA und war sowohl von der angelegten Spannung als auch der Temperatur abhängig. Hierbei ist zu beachten, dass der gemessene Strom auch von Elektronen erzeugt werden könnte, da diese dieselbe Polarität besitzen wie die extrahierten Sauerstoffionen.

In den durchgeführten Experimenten zeigte sich eine deutliche technische Limitierung des gewählten Aufbaus und Schichtdesigns. Für weiterführende Extraktionsexperimente sollte eine Überarbeitung erfolgen. Die ionenleitende Schicht und der Heizer sollten elektrisch getrennt werden, dies kann zum Beispiel durch das beidseitige Beschichten eines Saphirsubstrates erfolgen, auf diese Art erhält man eine hohe thermische Überleitung vom Heizer zum Ionenleiter bei gleichzeitiger elektrischer Isolierung. Zu beachten ist hierbei, dass der Heizer ebenfalls elektrisch isolierend beschichtet werden muss, da es sonst zur Entnetzung der Heizerstruktur vom Substrat kommen kann. Der Heiz- und Extraktionsstromkreis sollten elektrisch getrennt sein, der Heizer sollte nicht mehr als ein Pol der Hochspannung fungieren, um Störungen bei der Strommessung zu reduzieren. Eine Einhausung der Probe, wie im hier gewählten Aufbau, sollte vermieden werden, um die Emission von oberflächlich adsorbierten Gasen zu vermeiden. Die größte Herausforderung stellen dabei die benötigten Betriebsparameter, Temperaturen über 700 K, Hochspannungen mit Bereich bis 2 kV dar, da sie die Materialauswahl einschränken. Zur Reduzierung der benötigten Extraktionsspannung kann die Oberfläche des Ionenleiters zusätzlich durch Ionenstrahlätzen mit kleinen Spitzen strukturiert werden, wie in Abbildung 3.1 angedeutet. An den Spitzen erhält man eine Erhöhung des elektrischen Feldes. Durch die Verwendung eines Doppelgitters und die Beschaltung der Komponenten wie in Abbildung 5.1 erhält man einen an ein Radiofrequenz Ionentriebwerk (RIT) angelehnten Potentialverlauf, aus dem sich direkt die kinetische Energie der Ionen ergibt.

Es gibt starke Indizien dafür, dass sich aus dem hier vorgestellten Dünnschichtsystem Ionen extrahieren lassen, allerdings erfordert der eindeutige Nachweis noch weitergehende Arbeiten. Die

Proben zeigen eine eindeutige Mobilität des Sauerstoffs, das Konzept des miniaturisierten Heizers funktioniert und bietet gegenüber einem Mäander den Vorteil der Ausfallsicherheit. Eine Überarbeitung des gewählten Probendesigns und -halters scheint aber für den Nachweis der Sauerstoffionen unerlässlich.

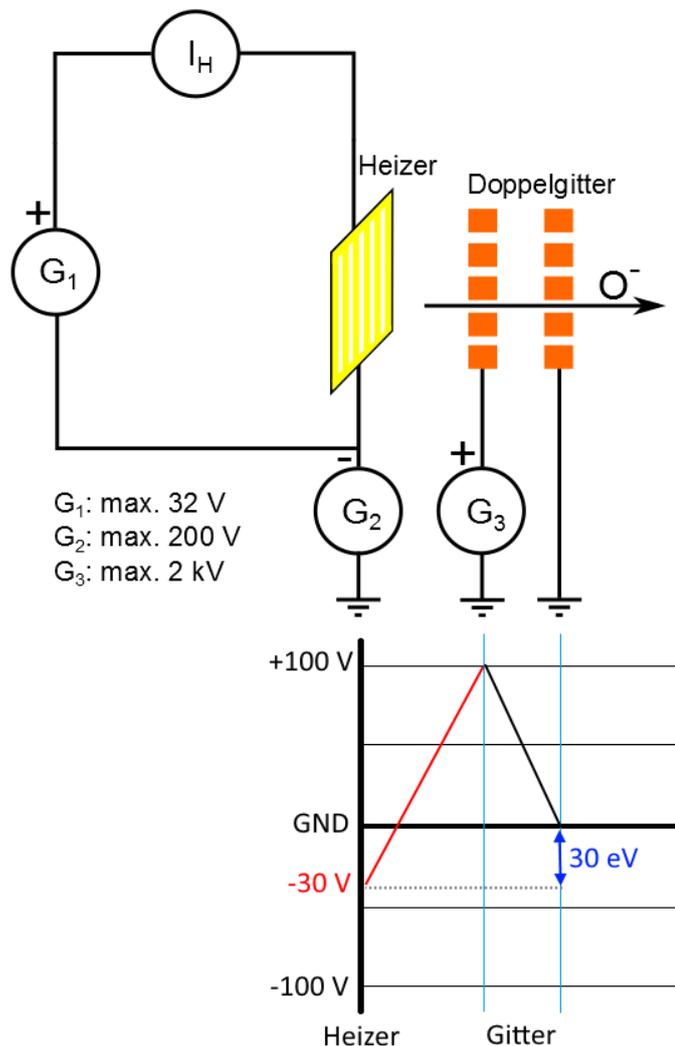


Abbildung 5.1: Beispiel für die Extraktion von Sauerstoffionen angelehnt an den Potentialverlauf eines Radiofrequenz Ionentriebwerks. Die Zugspannung kann hier bis zu 2,2 kV betragen. Die kinetische Energie ergibt sich aus der mit G_2 angelegten Spannung und beträgt im Beispiel oben 30 eV.

Der in den Extraktionsexperimenten ermittelte Extraktionsstrom liegt mit ca. 2 nA/cm^2 bei 860 K und 250 V deutlich unter den erwarteten Werten (200 nA/cm^2 bei 250 V) aus Kapitel 3.2. Dies ist ein Faktor 100 Unterschied. Allerdings basieren die Berechnungen dort auf Strömen die bei einer Temperatur von 1073 K erreicht wurden, diese Temperaturen sind mit dem in dieser Arbeit gewählten Aufbau nicht möglich gewesen. Aus Abbildung 4.9 ergibt sich durch die 200 K Temperaturunterschied nur ein Faktor 10 in der Leitfähigkeit. Es scheinen also noch andere Einflüsse wie zum Beispiel die Morphologie der Schichten und die exakte Zusammensetzung der Schichten eine Rolle zu spielen. Ein genauer Vergleich ist schwierig, da die Extraktion von Sauerstoffionen in der Literatur ausschließlich an Volumenmaterial untersucht wurde.

Aus den 2 nA/cm^2 lässt sich ein Schub von ca. 18 pN/cm^2 errechnen. Dies ist deutlich weniger als der übliche Mikronewtonbereich für elektrische Antriebe und weniger als der von uns angestrebte Mikro- bis Nanonewtonbereich. Hier sollten sich aber durch Verbesserungen der Struktur, des Aufbaus und der Elektronik höhere Extraktionsströme/Schübe erreichen lassen.

6 Literatur

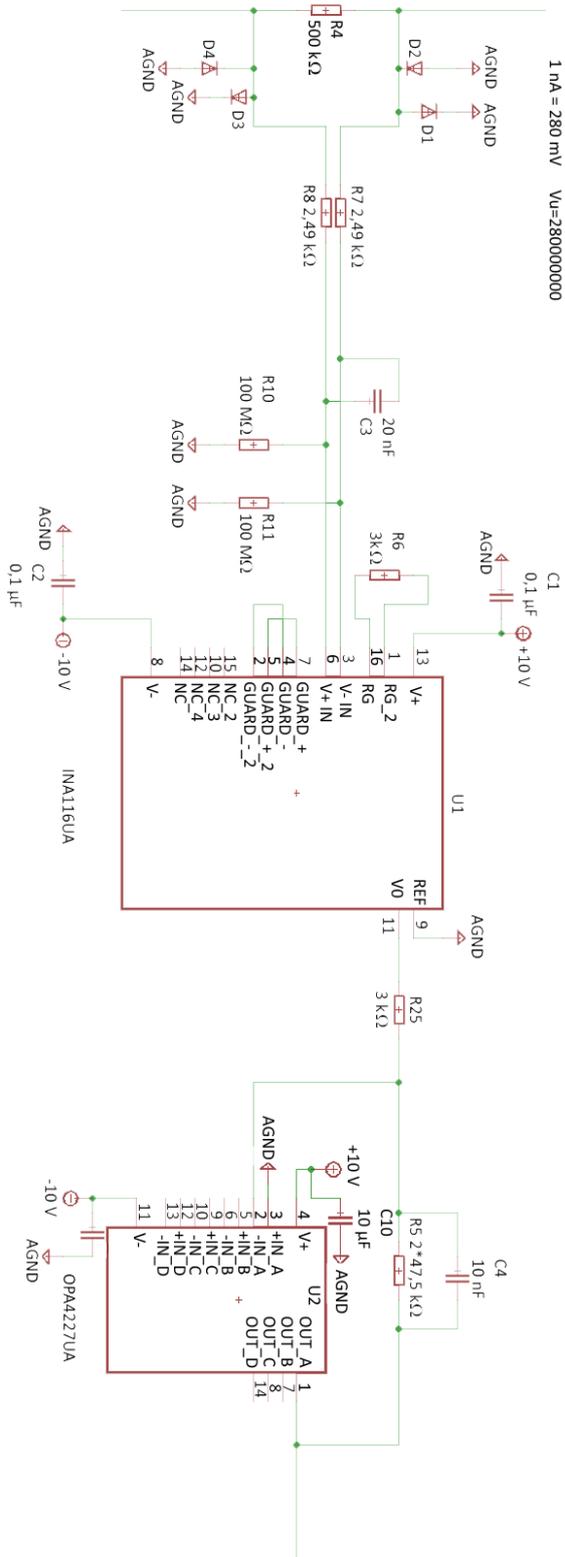
1. "What is Galileo?", http://www.esa.int/Our_Activities/Navigation/The_future_-_Galileo/What_is_Galileo, (abgerufen am: 4.02.2014).
2. "CubeSats", <http://www.esa.int/Education/CubeSats>, (abgerufen am: 4.02.2014).
3. "Lehrstuhl für Informatik VII: CubeSat", http://www7.informatik.uni-wuerzburg.de/forschung/space_exploration/projects/cubesat/, (abgerufen am: 4.02.2014).
4. Y. Torimoto, A. Harano, T. Suda, and M. Sadakata, "Emission of O⁻ Radical Anions from a Solid Electrolyte Surface into the Gas Phase", *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L238–L240 (1997).
5. J.-H. Park and R. N. Blumenthal, "Electronic Transport in 8 Mole Percent Y₂O₃ - ZrO₂", *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2867–2876 (1989).
6. W. Jung, J. L. Hertz, and H. L. Tuller, "Enhanced ionic conductivity and phase meta-stability of nano-sized thin film yttria-doped zirconia (YDZ)", *Acta Mater.* **57**, 1399–1404 (2009).
7. M. Chen, B. Hallstedt, and L. J. Gauckler, "Thermodynamic modeling of the ZrO₂–YO_{1.5} system", *Solid State Ion.* **170**, 255–274 (2004).
8. P. S. Manning, J. D. Sirman, R. A. De Souza, and J. A. Kilner, "The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia", *Solid State Ion.* **100**, 1–10 (1997).
9. M. V. F. Schlupp, B. Scherrer, H. Ma, J. G. Grolig, J. Martynczuk, M. Prestat, and L. J. Gauckler, "Influence of microstructure on the cross-plane oxygen ion conductivity of yttria stabilized zirconia thin films", *Phys. Status Solidi A* **209**, 1414–1422 (2012).
10. M. Mogensen, N. M. Sammes, and G. A. Tompsett, "Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria", *Solid State Ion.* **129**, 63–94 (2000).
11. W. Zając and J. Molenda, "Properties of doped ceria solid electrolytes in reducing atmospheres", *Solid State Ion.* **192**, 163–167 (2011).
12. Z. Tianshu, P. Hing, H. Huang, and J. Kilner, "Ionic conductivity in the CeO₂–Gd₂O₃ system (0.05≤Gd/Ce≤0.4) prepared by oxalate coprecipitation", *Solid State Ion.* **148**, 567–573 (2002).
13. U. Hennings and R. Reimert, "Investigation of the structure and the redox behavior of gadolinium doped ceria to select a suitable composition for use as catalyst support in the steam reforming of natural gas", *Appl. Catal. Gen.* **325**, 41–49 (2007).
14. K. Heggstad, J. L. Holm, and O. T. Sørensen, "Electrical conductivity, defect structure and density in the ceria-gadolinia system", *Forschungsbericht, Risø National Laboratory* (1985).
15. G. Brauer and H. Gradinger, "Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. I", *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **276**, 209–226 (1954).
16. N. Solak, "Interface Stability in Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Applications", *Dissertation, Max Planck Institut für Metallforschung Stuttgart* (2007).
17. S. Surble, G. Baldinozzi, M. Dollé, D. Gosset, C. Petot, and G. Petot-Ervas, "Defect thermodynamic and transport properties of nanocrystalline Gd-doped ceria", *Ionic* **14**, 33–36 (2008).
18. J. H. Joo and G. M. Choi, "Electrical conductivity of thin film ceria grown by pulsed laser deposition", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4273–4277 (2007).
19. G. Chiodelli, L. Malavasi, V. Massarotti, P. Mustarelli, and E. Quartarone, "Synthesis and characterization of Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-y} polycrystalline and thin film materials", *Solid State Ion.* **176**, 1505–1512 (2005).
20. L. Chen, C. L. Chen, X. Chen, W. Donner, S. W. Liu, Y. Lin, D. X. Huang, and A. J. Jacobson, "Electrical properties of a highly oriented, textured thin film of the ionic conductor Gd:CeO_{2-δ} on (001) MgO", *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4737–4739 (2003).
21. S. Cho, J. Yoon, J.-H. Kim, X. Zhang, A. Manthiram, and H. Wang, "Microstructural and electrical properties of Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} thin-film electrolyte in solid-oxide fuel cells", *J. Mater. Res.* **26**, 854–859 (2011).

22. S.-E. Lin, Y.-L. Kuo, C.-H. Chou, and W.-C. J. Wei, "Characterization of electrolyte films deposited by using RF magnetron sputtering a 20 mol% gadolinia-doped ceria target", *Thin Solid Films* **518**, 7229–7232 (2010).
23. X.-D. Zhou, W. Huebner, I. Kosacki, and H. U. Anderson, "Microstructure and Grain-Boundary Effect on Electrical Properties of Gadolinium-Doped Ceria", *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1757–1762 (2002).
24. Y. Torimoto, K. Shimada, M. Nishioka, and M. Sadakata, "Continuous Emission of O⁻ Radical Anions from Solid Electrolyte Surface", *J. Chem. Eng. Jpn.* **33**, 557–560 (2000).
25. Y. Torimoto, K. Shimada, T. Nishioka, and M. Sadakata, "High Energy Efficiency of O⁻ Emission from Microstructure Device on YSZ", *J. Chem. Eng. Jpn.* **33**, 914–917 (2000).
26. Y. Torimoto, M. Nishioka, and M. Sadakata, "Emissions of O⁻ Radical Anions and Electrons from Silver on a Solid Electrolyte", *J. Catal.* **209**, 256–259 (2002).
27. Y. Fujiwara, A. Kaimai, J.-O. Hong, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, "Emission Characteristics of O⁻ Ions from a Bare Surface of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) at Elevated Temperatures", *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L657–L659 (2002).
28. Y. Fujiwara, T. Sakai, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, "Effect of Electrochemical Polarization on the Emission of O⁻ Ions from the Surface of YSZ", *J. Electrochem. Soc.* **150**, E543 (2003).
29. Y. Fujiwara, A. Kaimai, J.-O. Hong, K. Yashiro, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, "An Oxygen Negative Ion Source of a New Concept Using Solid Oxide Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* **150**, E117 (2003).
30. M. Nishioka, Y. Torimoto, H. Kashiwagi, Q. Li, and M. Sadakata, "Features and mechanism of atomic oxygen radical anion emission from yttria-stabilized zirconia electrolyte", *J. Catal.* **215**, 1–6 (2003).
31. Y. Fujiwara, T. Sakai, A. Kaimai, K. Yashiro, T. Kawada, and J. Mizusaki, "Continuous emission of O⁻ ions into a vacuum from a bare surface of yttria-stabilized zirconia at elevated temperatures", *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* **24**, 1818–1822 (2006).
32. T. Sakai, Y. Fujiwara, A. Kaimai, K. Yashiro, H. Matsumoto, Y. Nigara, T. Kawada, and J. Mizusaki, "Emission characteristics of negative oxygen ions into vacuum from cerium oxide", *J. Alloys Compd.* **408–412**, 1127–1131 (2006).
33. P. J. Wilbur, M. Wilson, K. Hutchings, and J. D. Williams, "Emissive Membrane Ion Thruster Concept", *J. Propuls. Power* **23**, 1049–1054 (2007).
34. D. M. Goebel and I. Katz, *Fundamentals of Electric Propulsion: Ion and Hall Thrusters*, JPL Space Science & Technology Series No. 1 (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008).
35. W. Friedrich, ed., *Tabellenbuch Elektrotechnik, Elektronik: Technologie, Fachkunde, Fachtheorie; Technische Mathematik, Fachrechnen; Technisches Zeichnen, Technische Kommunikation*, 552nd ed., Friedrichs Fach- Und Tabellenbücher (Dümmler Verlag Bonn, 1993).
36. "Quadrupol-Massenfilter", <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/know-how/massenspektrometer-und-restgasanalyse/quadrupol-massenspektrometer-qms/>, (abgerufen am: 20.07.2015).
37. Pfeiffer Vacuum, ed., *QMA-400 Handbuch* (2014).
38. B. Pachner, "Herstellung und Charakterisierung von YSZ-Dünnschichten", Diplomarbeit, 1. Physikalisches Institut, Justus-Liebig Universität Gießen (2011).
39. *PDF-Database* (The International Centre for Diffraction Data, 1998).
40. S. M. H. Berendts, "Private Kommunikation", (2012).
41. E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage (Walter de Gruyter, 2004).
42. N. Schatt, *Pulvermetallurgie* (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977).
43. "Edmund Optics", <http://www.edmundoptics.de/optics/windows-diffusers/ultraviolet-uv-infrared-ir-windows/germanium-ge-windows/2685>, (abgerufen am: 11.01.2015).
44. "Emissivity Coefficients of some common Materials", http://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html, (abgerufen am: 6.01.2015).

45. "Carbon dioxide, NIST Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook", <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI%2F&Mask=200#Mass-Spec>, (abgerufen am: 16.05.2015).
46. J. Janek and C. Korte, "Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia – morphological instability of the moving reaction front", *Solid State Ion.* **116**, 181–195 (1999).
47. V. M. Orera, R. I. Merino, and F. Peña, " $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ conversion in ceria-doped zirconia single crystals induced by oxido-reduction treatments", *Solid State Ion.* **72, Part 2**, 224–231 (1994).
48. J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber, "Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb", *J. Appl. Phys.* **76**, 2435–2441 (1994).
49. T. Otake, H. Yugami, H. Naito, K. Kawamura, T. Kawada, and J. Mizusaki, " Ce^{3+} concentration in $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ system studied by electronic Raman scattering", *Solid State Ion.* **135**, 663–667 (2000).
50. S. Coulombe and J.-L. Meunier, "Thermo-field emission: a comparative study", *J. Phys. Appl. Phys.* **30**, 776 (1997).
51. A. Pfau, K. D. Schierbaum, and W. Göpel, "The electronic structure of CeO_2 thin films: the influence of Rh surface dopants", *Surf. Sci.* **331–333, Part B**, 1479–1485 (1995).
52. J.-M. Song, S.-Y. Chen, Y.-L. Shen, C.-H. Tsai, S.-W. Feng, H.-T. Tung, and I.-G. Chen, "Effect of surface physics of metal oxides on the ability to form metallic nanowires", *Appl. Surf. Sci.* **285, Part B**, 450–457 (2013).

7 Anhang

7.1 Detaillierte Darstellung der Verstärkerschaltung



7.2 Massenspektrometrie an einem RIT-4 mit 1 mm Extraktionsöffnung

Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers auf Ionen und die Vorgehensweise für dessen Betrieb wurde mit Hilfe eines RIT-4 untersucht. Das RIT-4 hatte dabei ein reduziertes Extraktionssystem mit einer Extraktionsöffnung von 1 mm. Die angelegten Spannungen sowie der Extraktionsstrom sind in Tabelle 7.1 dargestellt. Die positive Hochspannung entspricht dabei der kinetischen Energie der Ionen. Hier limitiert das Spektrometer auf 150 eV.

Tabelle 7.1: Betriebswerte des verwendeten RITs

Parameter	Wert
Negative Hochspannung	700 V
Positive Hochspannung	120 V
Extraktionsstrom	150 μ A

Die verwendeten Betriebsspannungen der Ionenoptik sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Dabei ist zu beachten, dass V_1 für die jeweilige Anwendung experimentell gefunden werden muss. Die restlichen Spannungen sind vorgegeben und benötigen keine Anpassung.

Tabelle 7.2: Verwendete Spannungen am Massenspektrometer für positive Xenon-Ionen mit einer kinetischen Energie von ca. 120 eV

Spannung	V_1	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6	V_7	V_8	V_9
Bezeichnung	Target	Cathode	Linse 3	Field Axis	Extraction	DEFI	DEFO	Linse 2	Linse 1
Detektion von positiven Ionen Optik Betrieb	94 V	-125 V	-40 V	-11 V	0 V	-270 V	-90 V	0 V	0 V

Um V_1 zu finden, wird das Spektrometer in den „integralen Messmodus“ (Resolution: 0) gesetzt, der Quadrupolanalysator lässt dabei alle einfallenden Ionen passieren und sortiert diese mit steigender Massenzahl gleichmäßig aus (vgl. Kapitel 3.3.2). V_1 wird so lange verändert bis das erhaltene Spektrum eine maximale Intensität aufweist, dies ist in Abbildung 7.1 gezeigt und war für $V_1 = 94$ V der Fall.

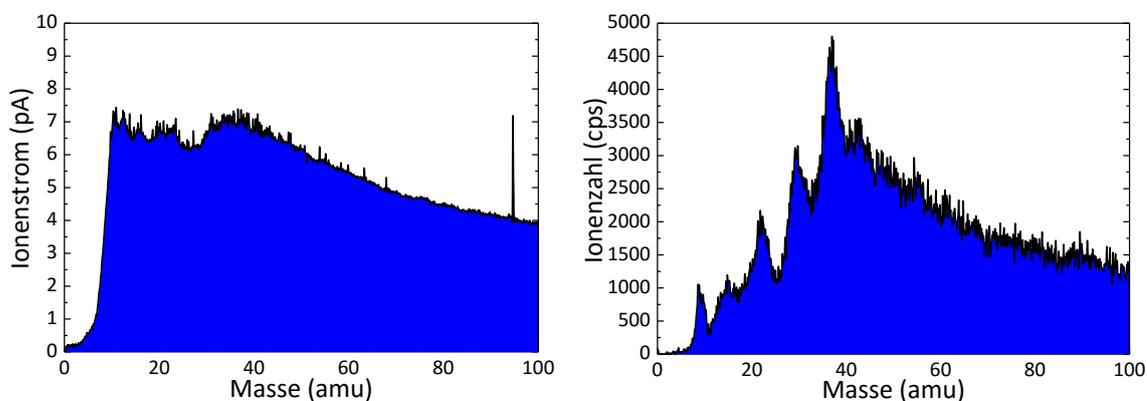


Abbildung 7.1: Integrale Messung zur Bestimmung von V_1 mit dem Faraday-Cup (links) und dem Ionenzähler (rechts). V_1 wird so lange im Bereich 0-150 V verändert, bis die gemessene Intensität maximal ist.

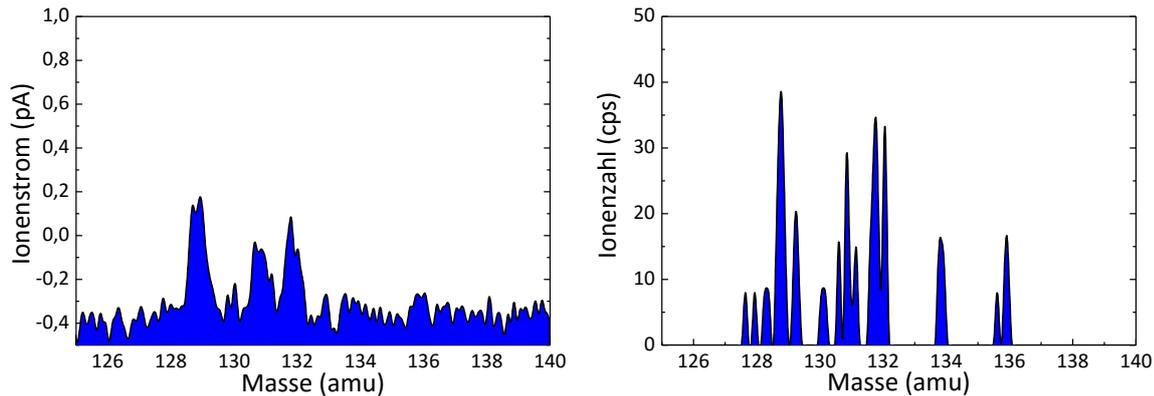


Abbildung 7.2: Massenspektren des als Ion emittierten Xenons mit dem Faraday-Cup (links) und dem Ionenzähler (rechts). Man erkennt die drei Häufigsten Xenon-Isotope bei Masse 129, 131 und 132. Der Ionenzähler kann noch die Isotope bei Masse 134 und 136 auflösen.

Mit den gefundenen Werten lässt sich dann das Massenspektrum von Xenon aufnehmen, diese sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Bei Verwendung des Faraday-Cups als Detektor lassen sich nur die drei häufigsten Xenon-Isotope eindeutig erkennen, mit dem Ionenzähler kann man noch die Isotope bei Masse 134 und 136 auflösen.

Es ist nun möglich, eine „Multiple Ion Detection“ Messungen (MID-Messung) durchzuführen, bei der man sich bestimmte Massen über die Zeit anschaut. Dies ist in Abbildung 7.3 für die drei häufigsten Xenon-Isotope gemacht worden. Hierbei wurde dann die positive Hochspannung, also die kinetische Energie der Ionen, variiert. Auf diese Weise ist es möglich, eine Aussage über die Energiebreite der Ionenoptik des Spektrometers zu treffen. Das Spektrometer war auf eine Energie von 120 eV eingestellt, im Bereich 110-130 eV lassen sich mit dem Faraday-Cup Ionen detektieren, mit dem Ionenzähler im Bereich 100 bis 140 eV. Die Energiebreite der Ionenoptik liegt daher im Bereich 20 bis 40 eV, abhängig vom Detektor.

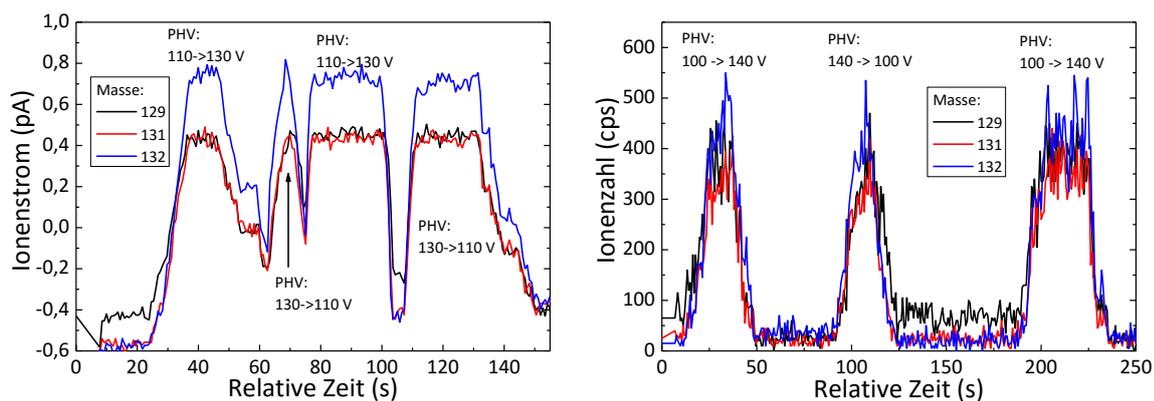


Abbildung 7.3: „Multiple Ion Detection“ Messung (MID) für die drei häufigsten Xenon-Isotope mit dem Faraday-Cup (links) und dem Ionenzähler (rechts). Während der Messung wurde die positive Hochspannung im Bereich 100 bis 140 V und damit die kinetische Energie der Ionen variiert. Bei konstanter V_1 des Spektrometers ergeben sich dadurch Maxima in der Messung, da die Ionenoptik eine Breite der erfassbaren kinetischen Energie von ca. 20 eV aufweist. Da V_1 für Ionen mit ca. 120 eV eingestellt wurde, lassen sich die Ionen im Bereich 110-140 V der positiven Hochspannung erfassen.

Für die Abschätzung der Empfindlichkeit wird der Ionenstrom benötigt, der in das Spektrometer eintritt. Der Abstand zwischen Spektrometer und RIT war ca. 76 cm, die Aus- und Einlassöffnungen waren zu einander ausgerichtet. Der Extraktionsstrom des RITs betrug 160 μA aus einer 1 mm großen Öffnung, der Einlass des Spektrometers hat einen Durchmesser von 0,52 cm. Legt man für diese spezielle RIT Konstruktion einen Divergenzwinkel von 20° zu Grunde erhält man am Spektrometer eine Stromdichte von 66 nA/cm^2 . Hierbei wurde angenommen, dass sich die Ladungen gleichmäßig verteilen, normalerweise ist die Intensität des Ionenstrahls aber im Zentrum deutlich ausgeprägter. Mit der Fläche der Eintrittsöffnung in das Spektrometer ergibt sich ein Strom von 14 nA, der in das Spektrometer eintritt. Dieser setzt sich aus allen Xenonisotopen zusammen. Die Summe der mit dem Faraday-Cup gemessenen Ionenströme der drei häufigsten Isotope ist 1,7 pA.

Die meisten Ionen werden dabei vermutlich vom Beamstop der Ionenoptik des Massenspektrometers „aussortiert“ und können nicht zur Messung verwendet werden. Ein leicht divergenter Einfall der Ionen in das Spektrometer ist laut Aussage von Pfeiffer-Vacuum auch erforderlich, um möglichst viele Ionen um den Beamstop umzulenken.

8 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Daniel Reppin

9 Danksagung

Ich möchte Prof. Dr. Peter Klar und Prof. Dr. Jürgen Janek dafür danken, dass Sie mir die Durchführung dieser Dissertation ermöglicht haben.

Dr. Torsten Henning und Dr. Angelika Polity möchte ich für die Hilfe bei technischen Fragen und das Korrekturlesen meiner Arbeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt Hans Peter Jorde und Lin Ju für die Unterstützung bei den Extraktionsmessungen und der Konstruktion der Verstärkerschaltung, sowie ihren Hinweisen zur korrekten elektrischen Auslegung der Versuchskammer, sowie Udo Bachmann von dem ich sehr viel über Vakuumtechnik lernen durfte.

Dr. Jens Peter Eufinger und Dr. Matthias Elm möchte ich für die Einweisung in die Impedanzmessung danken, Dr. Klaus Peppler für die Einweisung ins Rasterelektronenmikroskop und seine Hilfe bei den teils schwierig abzubildenden Proben.

Niklas Wolf danke ich für die Durchführung der E-Feld Simulationen meines Aufbaus, die im Rahmen seines Studienprojektes entstanden sind.

Thomas Sander und Limei Chen danke ich für die Unterweisung und Hilfe bei den Raman-Messungen und Benedikt Kramm für die Durchführung der XPS-Messungen.

Mein Dank gilt auch Prof. Markus Thoma für die Erlaubnis das HiQuad Massenspektrometer für meine Messungen verwenden zu dürfen.

Eine große Hilfe und Freude waren die vielen Diskussionen und der Erfahrungsaustausch mit Dr. Kristof Holste, Peter Köhler, Waldemar Gärtner und Martin Becker über die Ionentriebwerke und die technischen Details des Messequipments.

Danken möchte ich auch Katharina Huhn, Florian Kuhl und Diana Lechner für die nette Arbeitsatmosphäre und schnelle und unkomplizierte Hilfe wenn meine eigenen Hände mal nicht ausgereicht haben.

Dann möchte ich noch Martin Fischer, Steve Petznick, Philipp Schurig, Melanie Pinnisch, Jan Philipps, Philipp Hering, Alba Seibert, Achim Kronenberg und Christian Kandzia für die nette Arbeitsatmosphäre und die vielen gemeinsamen Jahre der Zusammenarbeit danken.

Zum Schluss möchte ich noch meinen Eltern, Bärbel und Norbert Reppin, danken, dass sie mich bei allem immer Unterstützt und mir das Studium ermöglicht haben.